

K

Piotr Drożdżewski

TEORETYCZNA INTERPRETACJA WIDM OSCYLACYJNYCH ZWIĄZKÓW  
KOMPLEKSOWYCH NIKLU(II), PALLADU(II) I PLATYNY (II)  
Z KWASEM MONOTIOKARBAZYDOWYM I JEGO ESTREM O-ETYLOWYM

Praca doktorska

wykonała w Instytucie Chemii Nieorganicznej i Metalurgii<sup>o</sup>  
Pierwiastków Rzadkich  
Politechniki Wrocławskiej

P r o m o t o r

Doc.dr hab. Bogusław Kędzia

WROCLAW 1975

I. WSTĘP .....	1
II. WŁAŚCIWOŚCI LIGANDÓW AMIDOWYCH I ION DWIĄŻ- KÓW KOMPLESOWYCH .....	3
III. CHARAKTERYSTYKA OKSYLACYJNA WIĄZAŃ METAL-LIGAND .....	11
1. Antydopka białka i przypisywanie pasm .....	11
2. PP. Chłania metal-azot .....	14
3. Wiskania metal-siarka .....	17
- Doc.dr hab. B. Kędzi, za pomoc i wnikliwe uwagi dotyczące tej pracy .....	20
IV. ZWIĄZKI METAL-AMIDOWE .....	20
V. WŁAŚCIWOŚCI LIGANDÓW AMIDOWYCH .....	21
1. Obliczenia .....	21
2. Sposoby określenia energii potencjalnej układu dwójczłonowego. Stale siłowe .....	25
3. Zagadnienia związane ze stosowaniem dużych no- teli molekularnych .....	34
VI. CEL PRACY .....	37
VII. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA .....	39
VIII. WSTĄPIENIE SPOSOBU KOORDYNACJI I WYBÓR MODELU TRZYSTANOWEGO KOMPLEKSÓW .....	42
IX. OBLICZENIA I WNIOSKI .....	49
1. Analiza wapniowych normalnych $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{RSCOS})_2$ .....	49
2. Analiza wapniowych normalnych $\text{Pt}(\text{NH}_2\text{RSCOS})_2$ .....	61
3. Analiza wapniowych normalnych $\text{Pt}(\text{NH}_2\text{RSCOS})_2$ .....	66
4. Analiza wapniowych normalnych $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{RSCOS})_2$ .....	71

składam gorące podziękowania

A u t o r



## SPIS TREŚCI

strona

I. WSTĘP .....	1
II. WIDMA OSCYLACYJNE LIGANDÓW AMIDOWYCH I ICH ZWIĄZ- KÓW KOMPLEKSOWYCH .....	3
III. CHARAKTERYSTYKA OSCYLACYJNA WIĄZAŃ METAL-LIGAND	11
1. Metodyka badań i przypisywanie pasm .....	11
2. Wiązania metal-azot .....	14
3. Wiązania metal-siarka .....	17
IV. ZWIĄZKI KOORDYNACYJNE KWASU MONOTIOKARBAZYDOWEGO ORAZ JEGO ESTRU O-ETYLOWEGO .....	20
V. ANALIZA WSPÓŁPRZĘDNYCH NORMALNYCH .....	21
1. Metoda macierzy GF Wilsona .....	21
2. Sposoby określania energii potencjalnej układu drgającego. Stałe siłowe .....	29
3. Zagadnienia związane ze stosowaniem dużych mo- deli molekularnych .....	34
VI. CEL PRACY .....	37
VII. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA .....	38
VIII. USTALENIE SPOSOBU KOORDYNACJI I WYBÓR MODELU PRZESTRZENNEGO KOMPLEKSÓW .....	42
IX. OBLICZENIA I WYNIKI .....	49
1. Analiza współrzędnych normalnych $Ni(NH_2NHCOS)_2$	49
2. Analiza współrzędnych normalnych $Pd(NH_2NHCOS)_2$	61
3. Analiza współrzędnych normalnych $Pt(NH_2NHCOS)_2$	66
4. Analiza współrzędnych normalnych $Ni(NH_2NCSOC_2H_5)_2$	71

5. Analiza współrzędnych normalnych kompleksów platyny i palladu z ksantogenohydrazidem.....	82
X. DYSKUSJA WYNIKÓW .....	91
1. Kompleks niklu z kwasem monotiokarbazydowym ...	91
2. Związki kompleksowe palladu i platyny z kwasem monotiokarbazydowym .....	99
3. Kompleks niklu z ksantogenohydrazidem .....	102
4. Kompleksy Pd i Pt z ksantogenohydrazidem .....	108
5. Porównanie widm oscylacyjnych kompleksów $Ni(NH_2NHCOS)_2$ i $Ni(NH_2NCSOC_2H_5)_2$ .....	110
XI. WNIOSKI .....	115
STRESZCZENIE .....	117
BIBLIOGRAFIA .....	119



## I. WSTĘP

Przyczyną szczególnego zainteresowania związkami koordynacyjnymi ligandów amidowych jest ich podobieństwo do molekuł biologicznie czynnych. Drugim ważnym czynnikiem są badania samych wiązań koordynacyjnych, ustalenie ich mocy i natury. Jedną z podstawowych metod badawczych stosowanych w tego typu pracach jest spektroskopia w podczerwieni uzupełniana w ostatnich latach przez spektroskopię ramanowską. Połączenie tych dwóch metod pozwala na pełną obserwację wszystkich drgań cząsteczki. Jest to szczególnie ważne przy badaniu związków kompleksowych; w przypadku tworzenia się struktur centrosymetrycznych, informacje uzyskiwane z widm podczerwonych i ramanowskich są komplementarne [1].

Interpretacja otrzymanych widm nastęrcza niejednokrotnie wiele trudności ze względu na złożony charakter szeregu pasm. Stosowana przez wiele lat empiryczna metoda częstości grupowych, w przypadku dużych cząsteczek, a w tym związków kompleksowych, bywa często bardzo zawodna. Założeniem tej metody jest niezależne traktowanie drgań poszczególnych fragmentów strukturalnych cząsteczki. Szereg obserwacji wykazuje jednak, iż nie jest to zgodne z rzeczywistością. Zmiany w otoczeniu danej grupy funkcyjnej mają wyraźny wpływ na położenie jej pasm oscylacyjnych. W przypadku związków pierścieniowych, i nie tylko, wpływy tego



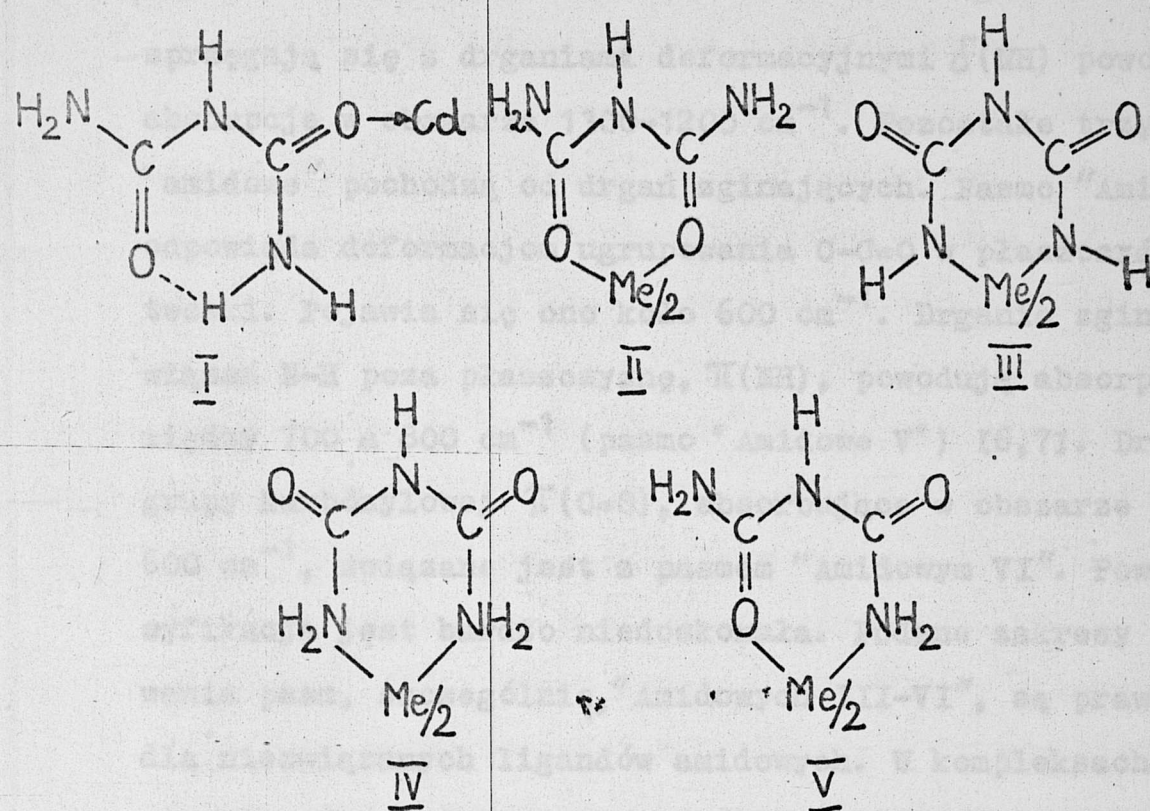
typu sięgają często znacznie dalej. Przyczyną są sprzężenia jakim ulegają drgania różnych fragmentów cząsteczki. Występowanie sprzężeń uwarunkowane jest jednakową symetrią sprzęgających się drgań; odbywać się to może poprzez, oddziaływania mechaniczne lub elektronowe. Pierwsze z nich mają miejsce pomiędzy położonymi blisko siebie fragmentami strukturalnymi układu molekularnego o podobnych częstościach drgań, lub w układach pierścieniowych gdzie dochodzą wymogi natury geometrycznej. Sprzężenia elektronowe są szczególnie dobrze obserwowane w przypadku występowania wiązań  $\pi$  w cząsteczce. W ustaleniu natury drgań sprzężonych bardzo pomocną jest analiza współrzędnych normalnych. Metoda ta polega na skonstruowaniu matematycznego modelu cząsteczki, a następnie uzyskaniu potrzebnych informacji odnośnie stałych siłowych, sprzężeń, rozkładu energii potencjalnej czy zmian równowagowych położenia atomów, wywołanych poszczególnymi drganiami. Zbudowanie takiego modelu wymaga wstępnej, jakościowej interpretacji uzyskanych widm. Wykorzystuje się w tym celu szereg metod eksperymentalnych jak deuterację, całkowitą bądź częściową, podstawienie izotopowe innych, cięższych atomów w cząsteczce, zamianę jonu centralnego na inny, izoelektronowy oraz porównanie z podobnymi układami, uprzednio zinterpretowanymi. Ostatni sposób opiera się na założeniach wspomnianej już metody częstości grupowych, która, mimo wielu niedoskonałości, nie została całkowicie zarzucona. Można nią posługiwać się, choć z pewną ostrożnością, przy rozpatrywaniu drgań rozciągających w układach

typu N-H, C-H, O-H oraz drgań silnych wiązań wielokrotnych, z reguły ulegających bardzo niewielkim sprzężeniom.

## II. WIDMA OSCYLACYJNE LIGANDÓW AMIDOWYCH I ICH ZWIĄZKÓW KOMPLEKSOWYCH

Związki organiczne, zawierające ugrupowanie amidowe, okazały się bardzo dobrymi ligandami w kompleksowaniu wielu metali przejściowych. Dwa elektronegatywne centra (atomy azotu i tlenu) łatwo oddziałują z powłokami elektrownymi "d" metali, tworząc stosunkowo trwałe połączenia. Korzystną jest obecność dwóch atomów donorowych w jednej cząsteczce liganda, gdyż z reguły prowadzi do tworzenia struktur pierścieniowych odznaczających się trwałością. Z drugiej strony, ligandy tego typu mogą tworzyć różne rodzaje połączeń kompleksowych, zależnie od warunków syntezy, czy też rodzaju koordynowanego metalu (np. kompleksy z mocznikiem [2]). Klasycznym przykładem tworzenia wielu struktur koordynacyjnych są kompleksy z biuretem. Teoretycznie, ligand ten może dawać aż pięć typów związków kompleksowych (rys. 4). Trzy pierwsze struktury zostały potwierdzone doświadczalnie [3,4,5]. W takich wypadkach, rozstrzygnięcie sposobu koordynacji jest możliwe poprzez pomiar widm absorpcyjnych w obszarze podczerwonym.





Rys. 1. Możliwe struktury kompleksów biuretu.

W interpretacji widm podczerwonych omawianej klasy związków ważnym zadaniem jest przypisanie pasm pochodzących od drgań ugrupowania amidowego ( $\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{I}}{\text{C}}=\text{O}$ ). Drgania te powodują pojawienie się charakterystycznych pasm w widmie podczerwonym nazywanych "pasmami amidowymi I-VI". Pierwsze z nich, związane głównie z drganiami rozciągającymi wiązania węgiel-tlen w grupie karbonylowej ( $\nu(\text{C}=\text{O})$ ), pojawia się w obszarze  $1700-1600 \text{ cm}^{-1}$ <sup>x</sup>. Kolejne pasmo, zwane "Amidowe II" pochodzi od drgań deformacyjnych grupy  $\text{NH}_2$  ( $\delta(\text{NH}_2)$ ). Pojawia się ono przy liczbach falowych nieco niższych od pasma "Amidowe I" w obszarze  $1650-1550 \text{ cm}^{-1}$ . Trzecie pasmo amidowe występuje w widmach amidów drugorzędowych. Charakter tego pasma jest złożony; drgania rozciągające azot-węgiel

<sup>x</sup> Problem stosowanych jednostek wyjaśniono na str. 126.



sprzęgają się z drganiami deformacyjnymi  $\delta(\text{NH})$  powodując absorpcje w obszarze  $1300\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ . Pozostałe trzy pasma "amidowe" pochodzą od drgań zginających. Pasma "Amidowe IV" odpowiada deformacjom ugrupowania  $\text{C-C=O}$  w płaszczyźnie cząsteczki. Pojawia się ono około  $600\text{ cm}^{-1}$ . Drgania zginające wiązań  $\text{N-H}$  poza płaszczyznę,  $\pi(\text{NH})$ , powodują absorpcję pomiędzy  $700$  a  $800\text{ cm}^{-1}$  (pasmo "Amidowe V") [6,7]. Drganie grupy karbonylowej  $\pi(\text{C=O})$ , absorbujące w obszarze  $450\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ , związane jest z pasmem "Amidowym VI". Powyższa klasyfikacja jest bardzo niedoskonała. Podane zakresy występowania pasm, szczególnie "Amidowych III-VI", są prawdziwe dla niezwiązanych ligandów amidowych. W kompleksach zdarza się, że odpowiednie pasma pojawiają się w innych obszarach widma. Dodatkowo, powyższy sposób opisu widm podczerwonych amidów jest niepełny, oraz nie oddający wyraźnie złożonego charakteru drgań. Pasma amidowe, szczególnie w związkach kompleksowych, są wynikiem drgań bardzo silnie sprzężonych, a charakter sprzężeń ulega zmianom w zależności od konkretnego układu molekularnego. Z tych powodów używanie terminologii "Pasma amidowe", w wielu wypadkach jest mało przydatne.

Dodatkową komplikację wprowadza zastąpienie atomu tlenu - siarką. Drganiom rozciągającym  $\nu(\text{C=S})$  przypisywano w literaturze pasma leżące w bardzo szerokim obszarze od  $700$  do  $1400\text{ cm}^{-1}$ . Przyczyną tego jest łatwość sprzęgania się drgań  $\nu(\text{C=S})$  z drganiami innych fragmentów cząsteczki [8,9]. Ma to szczególnie miejsce wtedy, gdy grupa

tiokarbonylowa związana jest z atomem azotu. Rao i Venkataraghavan [10] zaproponowali opis widm podczerwonych w oparciu o trzy pasma "N-C=S" na wzór amidowych. Pasma te, będące kombinacją drgań rozciągających wiązań C-N, C=S i deformacyjnych grupy  $\text{NH}_2$ , leżą w obszarach 1395-1570 (I), 1260-1420 (II) i  $940-1140 \text{ cm}^{-1}$  (III). W widmie podczerwonym tiomocznika pasma "N-C=S" znaleziono odpowiednio przy 1470, 1415 i  $1086 \text{ cm}^{-1}$  [11], w widmie tioacetamidu przy 1393, 1303 i  $974 \text{ cm}^{-1}$  [12], a w widmach pochodnych kwasu dwutiokarbaminowego w obszarach 1290-1274, 1250-1195 i  $1150-1130 \text{ cm}^{-1}$  [13]. Pasmo, leżące około  $720 \text{ cm}^{-1}$  powiązane z drganiami deformacyjnymi NCS. Jensen i Nilsen [14] zaproponowali inną charakterystykę pasm tioamidowych wyróżniając ich aż siedem (A, B, ..., G). Ostatniemu z nich, "G", występującemu w obszarze  $600-800 \text{ cm}^{-1}$ , przypisano prawie czyste drganie rozciągające  $\nu(\text{C}=\text{S})$ , a nie jak Kutzelnigg i Mecke [12] drganie deformacyjne NCS. Pasma to, w widmach pierwszo- [15] i drugorzędowych tioamidów i pochodnych mocznika, jest mało sensytywne na deuterację, co sugeruje jego słabe sprzężenie z drganiami grupy  $\text{NH}_2$ . Poza tym, pasmo to przesuwają się do nieco niższych częstości podczas koordynacji liganda poprzez atom siarki, co, jak wiadomo, osłabia podwójny charakter wiązania C=S [16, 17, 18, 19].

Skoordynowanie metalu powoduje szereg zmian w strukturze przestrzennej liganda, a tym samym wymaga nieco innego podejścia przy interpretowaniu widm. W kompleksach tego typu, co rozważano w niniejszej pracy, niewątpliwie



ważnym momentem jest utworzenie ściśle określonej płaszczyzny cząsteczki wyznaczonej przez atomy pierścieni chelato-  
wych. Można dzięki temu wyróżnić drgania "w płaszczyźnie"  
(in plane) i drgania "poza płaszczyznę" (out of plane). Te  
ostatnie, a w większości wypadków, są pomijane w oblicze-  
niach, ponieważ pasma im przypisywane charakteryzują się  
stosunkowo małą intensywnością [19], co znacznie utrudnia  
ich znalezienie i przypisanie. Wyjątek stanowią tu drgania  
zginające "poza płaszczyznę" grupy karbonylowej lub imido-  
wej oraz deformacje koordynującej grupy  $\text{NH}_2$ . Pierwsze z  
nich może być odpowiednikiem pasma "Amidowe VI", a drugie  
"Amidowe V" występujących w widmach podczerwonych wolnych  
ligandów amidowych. W kompleksach z oksamidem [20], biure-  
tem [21] i glicyną [19] pasmo  $\pi(\text{C}=\text{O})$  przypisano odpowied-  
nio przy: 625, 543 i 576  $\text{cm}^{-1}$ .

W przypadku koordynacji poprzez grupę  $\text{NH}_2$  otoczenie  
atomu azotu przeważnie przyjmuje się za tetraedryczne, wy-  
różniając pięć charakterystycznych drgań: rozciągające  
(stretching), zginające (bending), wachlarzowe (wagging)  
gdzie oba atomy wodoru poruszają się zgodnie w płaszczyz-  
nach równoległych do płaszczyzny pierścienia, drgania  
skręcające (twisting) podczas których płaszczyzna HNH ule-  
ga skręceniu wzdłuż osi leżącej na przecięciu płaszczyzny  
pierścienia poprzez płaszczyznę HNH, oraz drgania kołyszą-  
ce (rocking) polegające na przemieszczaniu się atomów wo-  
doru w płaszczyźnie prostopadłej do płaszczyzny pierście-  
nia przy zachowaniu stałości kąta HNH. Pasma przypisywane



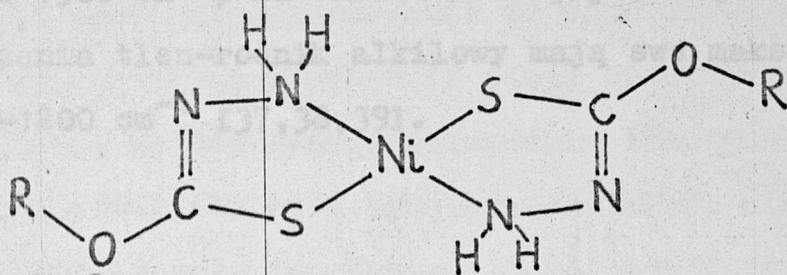
powyższym drganiom grupy  $\text{NH}_2$  wykazują stosunkowo dużą intensywność i mogą być łatwo zidentyfikowane poprzez porównanie z widmem związku deuterowanego. Na podstawie widm kilku zbadanych kompleksów, pasm tych można oczekiwać w obszarach: 3000-3300 ( $\nu(\text{NH}_2)$ ), 1600-1650 ( $\delta(\text{NH}_2)$ ), 900-1100 ( $\xi_w(\text{NH}_2)$ ), 900-120 ( $\xi_t(\text{NH}_2)$ ), 600-900  $\text{cm}^{-1}$  ( $\xi_r(\text{NH}_2)$ ) [19, 22, 23, 24, 25, 26, 27].

Kolejnym problemem jest przypisanie pasma odpowiadającego drganiom wiązania azot-azot ( $\text{H}_2\text{N-NH-}$ ). W widmach oscylacyjnych hydrazyny drgania  $\nu(\text{N-N})$  przypisano pasmom przy 873 (IR) i 876 (R)  $\text{cm}^{-1}$  [28]. W tym samym zakresie pojawiło się drganie  $\nu(\text{N-N})$  w widmie ramanowskim metylohydrazyny: (816  $\text{cm}^{-1}$ ) i N,N-dwumetylohydrazyny (816  $\text{cm}^{-1}$ ). Odpowiadające im pasma w widmach podczerwonych leżą przy liczbach falowych 1099 i 1103  $\text{cm}^{-1}$  [29]. Przy jeszcze wyższych liczbach falowych znaleziono omawiane pasmo w widmach cyjanoacetyloacetylohydrazyny (1143  $\text{cm}^{-1}$ ) i formyloacetylohydrazyny (1133  $\text{cm}^{-1}$ ) [30]. Reasumując, absorpcji odpowiadającej drganiu  $\nu(\text{N-N})$  można oczekiwać w obszarze 800-1150  $\text{cm}^{-1}$ . Mieszczą się w nim również drgania  $\nu(\text{N-N})$  w związkach kompleksowych. W kompleksie miedzi z semikarbazydem drganie rozciągające wiązania azot-azot generuje pasmo przy 1090  $\text{cm}^{-1}$  [23]. W kompleksie niklu z tiosemikarbazydem [31] i jonem tiosemikarbazydanowym [24] pasma te leżą przy 1080 i 961  $\text{cm}^{-1}$  ulegając jednocześnie dość silnym sprzężeniom z drganiami deformacyjnymi grupy  $\text{NH}_2$ . Problem drgań  $\nu(\text{N-N})$

w pochodnych hydrazyny i ich kompleksach był przedmiotem pracy Braibanti'ego et al. [32]. Rozpatrując drgania  $\nu(\text{N-N})$  w kompleksach kwasu hydrazydowego,  $\text{Me}(\text{H}_2\text{N-NH-COO})_2$ , przypisano je pasmom w obszarze  $930-1013 \text{ cm}^{-1}$ . Autorzy ci jednocześnie stwierdzili, że przy połączeniu rodnika hydrazynowego ( $\text{H}_2\text{N-NH-}$ ) z grupami  $-\text{COO}$  lub  $-\text{CSS}$ , położenie pasm  $\nu(\text{N-N})$  ulega podwyższeniu do  $980-1000 \text{ cm}^{-1}$  w porównaniu z analogicznymi drganiami w samej hydrazynie (około  $880 \text{ cm}^{-1}$ ), bez względu na to, czy grupa ta jest koordynująca czy też nie. Warto jeszcze wspomnieć, że pasmo  $\nu(\text{N-N})$ , podczas deuteracji związku, przesuwa się niekiedy w stronę wyższych liczb falowych tak, jak to ma miejsce w widmach formylo-acetylo-hydrazyny gdzie pasmo  $\nu(\text{N-N})$  ( $1133 \text{ cm}^{-1}$ ) po deuteracji posiada maksimum przy  $1143 \text{ cm}^{-1}$  [30]. Ten sam efekt zaobserwowano w kompleksach semikarbazydu gdzie, jak wspomniano, drganie  $\nu(\text{N-N})$  ulega sprzężeniom z drganiami innych fragmentów cząsteczki [23,24]. Jest rzeczą znaną, że charakter tych sprzężeń jest różny dla związku deuterowanego i nie deuterowanego i chyba w tych różnicach należy szukać wyjaśnienia, niekiedy anomalnych (w stronę wyższych liczb falowych), przesunięć pasm związanych z drganiami rozciągającymi wiązania azot-azot.

Kilka uwag należy również poświęcić zmianom jakie powoduje, w widmach oscylacyjnych kompleksów zawierających ugrupowanie amidowe, alkilacja niekoordynującej grupy karbonylowej (rys.2).





R - rodnik alkilowy

Rys. 2. Struktura kompleksu niklu z ksantogenohydrazidem [301].

Mimo, że przyłączenie rodnika następuje poza pierścieniem chelatującym, alkilacja powoduje znaczne zmiany w drganiach całej cząsteczki. Powodem tego są przesunięcia w rozkładzie gęstości elektronowej. Zanik podwójnego wiązania C=O wywołuje nagromadzenie się ładunku na sąsiednim wiązaniu C-N, które nabiera charakteru wiązania podwójnego. Towarzyszy temu łatwa deprotonizacja grupy -NH- [24, 33, 34, 35]. Sam układ C-O-R daje w widmie podczerwonym dwa różne pasma pochodzące od drgań rozciągających wiązań węgiel-tlen. W badaniach krystalograficznych etyloksantogenianu potasu stwierdzono, że wiązanie C-O (1,35 Å) jest o około 0,1 Å krótsze od wiązania O-R (1,48 Å) [36]. Stała siłowa otrzymana z analizy współrzędnych normalnych etyloksantogenianu niklu [37] dla wiązania C-O ma wartość 4,50 a dla O-R 3,95 mdyn/Å. Świadczy to o częściowo podwójnym charakterze wiązania C-O. Odpowiadające mu pasmo pojawia się w obszarze



1100-1300  $\text{cm}^{-1}$ , natomiast absorpcje związane z drganiami wiązania tlen-rodnik alkilowy mają swe maksima w przedziale 900-1200  $\text{cm}^{-1}$  [37,38,39].

### III. CHARAKTERYSTYKA OSCYLACYJNA WIĄZAŃ METAL-LIGAND

#### III.1. Metodyka badań i przypisywania pasm

Położenie pasm odpowiadających drganiom rozciągającym metal-ligand jest szczególnie interesujące gdyż można z nich uzyskać bezpośrednio informacje o wiązaniu koordynacyjnym. Stosunkowo duża masa atomowa kompleksowanych metali przejściowych oraz niski rząd wiązań koordynacyjnych powodują, że omawiane pasma pojawiają się w obszarze niskich liczb falowych zawartych lub graniczących z tzw. daleką podczerwienią (poniżej 400  $\text{cm}^{-1}$ ). W pierwszych pracach nad ustaleniem położenia pasm ( $\text{Me-L}$ )<sup>III)</sup> posługiwano się zasadniczo trzema metodami.

Pierwszą było porównywanie widma kompleksu z widmem samego liganda, w którym oczywiście powinno brakować pasm  $\text{Me-L}$ . Niebezpieczeństwo tej metody kryje się w fakcie, iż sam ligand podczas koordynacji ulega często dość znacznym

---

III) Pod pojęciem pasm  $\text{Me-L}$  należy rozumieć wszystkie pasma związane z drganiami wiązań koordynacyjnych a więc zarówno drgania rozciągające jak i zginające.

zmianom konfiguracyjnym. Może to spowodować uaktywnienie się pewnych drgań w obszarze gdzie oczekuje się pasm (Me-L).

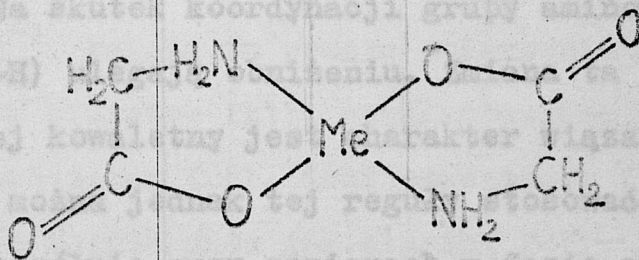
Druga metoda wymaga otrzymania szeregu kompleksów z różnymi metalami lub z tym samym metalem, ale na różnych stopniach utlenienia. Zamiany takie powodują dość znaczne przesunięcia pasm przypisywanych drganiom wiązań koordynacyjnych. Trzeba mieć jednak pewność co do jednakowej struktury wszystkich związków, gdyż ma ona duży wpływ na położenia pasm (Me-L). Niekiedy trudno jest przewidzieć kierunek przesunięć pasm przy zamianie metalu koordynowanego. Wielkość tego przesunięcia zależy bowiem od dwóch czynników: masy atomu metalu oraz siły wiązania koordynacyjnego. Tę ostatnią nie zawsze daje się przewidzieć czy chociażby oszacować.

Rozwinięta w ostatnich latach metoda "izotopowa" [40] omija trudności poprzednich i daje najbardziej wiarygodne wyniki. Polega ona na rejestracji widm podczerwonych pary związków różniących się jedynie izotopem metalu jak np.:  $^{63}\text{Cu}$ - $^{65}\text{Cu}$ ;  $^{58}\text{Ni}$ - $^{62}\text{Ni}$ ;  $^{64}\text{Zn}$ - $^{68}\text{Zn}$ ;  $^{104}\text{Pd}$ - $^{110}\text{Pd}$ ;  $^{110}\text{Cd}$ - $^{116}\text{Cd}$ . W tych warunkach tylko pasma generowane przez drgania z udziałem atomu metalu ulegną przesunięciu. Kierunek i wielkość tych przesunięć można przewidzieć, gdyż zmianie ulega jedynie masa drgającego układu, siła wiązań pozostaje ta sama. Największe przesunięcia (ok.  $2-8\text{ cm}^{-1}$ ) obserwuje się dla drgań rozciągających, co pozwala odróżnić je od drgań zginających dla których efekt izotopowy jest przeważnie znacznie mniejszy. Wyjątek stanowią przypadki gdy otoczenie



atomu metalu jest centrosymetryczne; drgania symetryczne nie powodują wychylenia atomu centralnego z jego położenia równowagowego i dlatego efekt izotopowy nie jest obserwowany w widmie ramanowskim.

Informacje o tworzeniu się wiązań koordynacyjnych bądź o ich względnej mocy, uzyskuje się również na podstawie przesunięć pasm związanych z drganiami rozciągającymi w grupach koordynujących. Bezpośrednią przyczyną obserwowanych przesunięć jest osłabienie (częściowe obniżenie rzędu) wiązań sąsiadujących z koordynacyjnymi. Na przykładzie kompleksów Ni, Cu, Pd i Pt z glicyną [41] stwierdzono, że wzmocnienie wiązania koordynacyjnego Me-N powoduje osłabienie wiązań N-H.



Rys. 3. Forma "trans" kompleksów metali przejściowych z glicyną.

W widmach tychże związków zaobserwowano, że pasmo pochodzące od antysymetrycznych drgań wiązań węgiel-tlen przesuwają się w kierunku wyższych liczb falowych, a odpowiadające mu pasmo symetryczne pojawia się przy niższych liczbach falowych w porównaniu z widmem wolnego liganda. Efekt ten spo-

wodowany jest różnicowaniem siły wiązań węgiel-tlen na skutek skoordynowania metalu (koordynuje tylko jeden atom tlenu). Przedstawiony sposób analizowania widm oscylacyjnych kompleksów był szeroko stosowany w czasach gdy ograniczenia aparaturowe nie pozwalały na bezpośrednią obserwację pasm (Me-L). Jest ona używana i obecnie służąc do sprawdzania wyników kompleksowania lub do rozstrzygnięcia sposobu koordynacji.

### III.2. Wiązania metal-azot

W wielu pracach poświęconych związkom kompleksowym, informacje dotyczące wiązania metal-azot czerpano z obserwacji pasm pochodzących od drgań rozciągających azot-wodór [42,43]. Na skutek koordynacji grupy aminowej, częstości drgań  $\nu(\text{N-H})$  ulegają obniżeniu. Zmiana ta jest tym większa im bardziej kowalenny jest charakter wiązania metal-azot [44]. Nie można jednak tej reguły stosować bezkrytycznie, gdyż, szczególnie przy pomiarach w fazie stałej, w grę mogą wchodzić inne efekty, z których najbardziej znaczący to tworzenie się wiązań wodorowych [45,46,47]. Odstępstwa od tej zasady stwierdzono np. przy badaniu związków koordynacyjnych metali z aniliną - dla większości przypadków (siedem różnych metali) nie udało się znaleźć korelacji pomiędzy siłą wiązania metal-azot a obniżeniem częstości drgań  $\nu(\text{N-H})$  [48]. Pasma odpowiadające drganiom wiązania Me-N może być identyfikowane eksperymentalnie poprzez obserwację przesunięcia izotopowego. Dodatkową zaletą tego pasma



jest jego wrażliwość na deuterację koordynującej grupy amidowej; obserwowane przesunięcia sięgają tu od kilku do kilkudziesięciu  $\text{cm}^{-1}$ . Wykonanie obydwu eksperymentów (podstawienie izotopem metalu i deuteracja) pozwala więc na odróżnienie pasma  $\nu(\text{Me-N})$  od innych pasm jak  $\nu(\text{Me-O})$  lub  $\nu(\text{Me-S})$  wykazujących bardzo małe przesunięcia pod wpływem deuteracji. Zakres występowania pasm związanych z drganiami rozciągającymi wiązań metal-azot jest stosunkowo szeroki, gdyż wynosi około  $300 \text{ cm}^{-1}$ . Do najniższej położonych należą pasma  $\nu(\text{Me-N})$  w kompleksach z pirydyną. Na podstawie obserwowanych przesunięć izotopowych pasma  $\nu(\text{Me-N})$  znaleziono w obszarze  $230\text{-}296 \text{ cm}^{-1}$  dla kompleksów pirydyny i jej pochodnych z miedzią, kobaltem i niklem [49,50]. Duża grupa związków kompleksowych wykazuje absorpcję  $\nu(\text{Me-N})$  w obszarze  $300\text{-}450 \text{ cm}^{-1}$ . Należą tu proste połączenia aminowe [51], kompleksy z biuretem [21], semikarbazydem [23], glicyną [52,19], oksamidem [20], dwutiooksamidem [53,54,55] oraz z szeregiem aminokwasów jak alaniną [27], leucyną [25] i waliliną [2]. W większości związków kompleksowych drgania wiązań metal-azot ulegają sprzężeniom; stąd pasma leżące nawet powyżej  $500 \text{ cm}^{-1}$  przypisywane są drganiom  $\nu(\text{Me-N})$ . Nie są to oczywiście pasma "czyste" lecz będące rezultatem sprzężeń z drganiami deformacyjnymi pierścieni chelatujących lub z drganiami innych fragmentów molekularnych liganda [19]. Pasma  $\nu(\text{Me-N})$  dla jednego i tego samego liganda można niekiedy zaobserwować przy bardzo różnych liczbach falowych. Zależy to od kompleksowanego metalu.

Dla przykładu, w kompleksach platyny, palladu, miedzi i niklu z glicyną, drgania  $\nu(\text{Me-N})$  przypisano odpowiednio pasmom przy 549, 550, 439, 439  $\text{cm}^{-1}$  [19]. Podobnie w kompleksach z aniliną pasma  $\nu(\text{Me-N})$  występują w obszarze od 450 do 370  $\text{cm}^{-1}$  w porządku malejącym dla następujących metali:  $\text{Pt} > \text{Pd} > \text{Cu} > \text{Co} > \text{Mn} = \text{Zn} = \text{Cd}$  [48].

Inną przyczyną różnicującą położenie pasm  $\nu(\text{Me-N})$  dla tego samego liganda a nawet dla tego samego metalu jest różnica w konfiguracji przestrzennej tworzących się kompleksów. Do najczęstszych przypadków należą tu pary "trans-cis". W kompleksach typu "cis" pasmo odpowiadające drganiu rozciągającemu metal-azot może występować powyżej [19] lub poniżej [49], odpowiadającego mu pasma w "trans"-kompleksach. Różnice te sięgają kilkudziesięciu  $\text{cm}^{-1}$ . Położenia pasm  $\nu(\text{Me-N})$  w szerokim przedziale liczb falowych znajdują swoje odzwierciedlenie w odpowiednich stałych siłowych uzyskanych z analizy współrzędnych normalnych. Rozpiętość wartości tych stałych jest również stosunkowo duża. W analizie współrzędnych normalnych kompleksów Ni, Cu, Pd i Pt z waliną, uzyskane stałe siłowe  $K(\text{Me-N})$  wynoszą odpowiednio: 0,34; 0,84; 1,71; 1,92  $\text{mdyn}/\text{Å}$  [22]. Wartość stałej siłowej odpowiadającej drganiu rozciągającemu  $\nu(\text{Ni-N})$  (0,34  $\text{mdyn}/\text{Å}$ ) jest stosunkowo mała w porównaniu z wynikami innych prac gdzie stała ta przyjmuje wartość pomiędzy 0,7 a 1,2  $\text{mdyn}/\text{Å}$  [19,20,24]. Uszeregowanie stałych rozciągających metal-azot w porządku rosnącym  $\text{Ni} < \text{Cu} < \text{Pd} < \text{Pt}$  zostało również potwierdzone w przypadku kompleksów z glicyną [19], amoniakiem



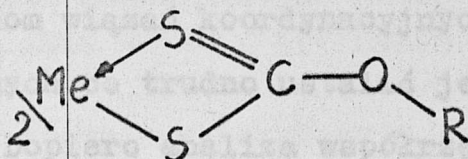
[56,57,58] i seryną [59].

### III.3. Wiązania metal-siarka

Problem koordynacji poprzez atom siarki był rozpatrywany o wiele rzadziej w porównaniu z ilością prac poświęconych związkom koordynacyjnym zawierającym wiązania metal-tlen. Istnienie tego typu związków zostało potwierdzone dość dawno, lecz o naturze samego wiązania koordynacyjnego wnioskowano, podobnie jak w przypadku metal-azot, z przesunięć pasm związanych z drganiami innych fragmentów cząsteczki [60]. Szeroko zbadane zostały połączenia metali przejściowych z tiomocznikiem i jego pochodnymi [61,171]. Wyraźnie stwierdzono, że pasmo w obszarze  $730-760 \text{ cm}^{-1}$  przypisywane drganiom rozciągającym  $\nu(\text{C-S})$ , podczas koordynacji przesuwa się do około  $700 \text{ cm}^{-1}$ . Spowodowane jest to utworzeniem wiązania metal-siarka co obniża rząd wiązania C-S [11,62,63].

Po raz pierwszy drganie metal-siarka przypisał Nakamoto et al. pasmom przy  $375 \text{ cm}^{-1}$  w pracy nad kompleksem dwutiokarbaminianu z palladem [64]. Wyniki szeregu dalszych prac nad kompleksami tego typu pozwoliły ustalić obszar występowania drgań metal-siarka na  $275-420 \text{ cm}^{-1}$  [65,66,67,68,69]. Pasma metal-siarka mogą pojawiać się również przy wyższych liczbach falowych. W kompleksach niklu z ksantogenianami (rys.4) pasma przy  $550$  i  $450 \text{ cm}^{-1}$  przypisano drganiom rozciągającym metal-siarka sprzężonym z drganiami

deformacyjnymi pierścienia [70,371].



Rys. 4. Struktura kompleksów metali z ksantogenianami.

W tym samym związku, pasmo z maksimum około  $380\text{ cm}^{-1}$  zinterpretowano jako "czyste" drganie rozciągające metal-siarka, podobnie jak w przypadku pasma przy  $410\text{ cm}^{-1}$  w kompleksie niklu z dwutiokarbaminianem [66].

W kompleksach, w których chelatacja zachodzi jednocześnie przez atomy azotu i siarki, pasma przypisywane drganiom metal-siarka leżą przy niższych liczbach falowych niż pasma generowane przez drgania metal-azot. W kompleksach niklu z tiosemikarbazydem [31] i jonem tiosemikarbazydanowym [24] pasma  $\nu(\text{Ni-S})$  znaleziono przy  $289$  i  $300\text{ cm}^{-1}$  oraz przy  $401\text{ cm}^{-1}$  [31]. Drganie generujące pasmo przy  $401\text{ cm}^{-1}$  było sprzężone z drganiami zginającymi  $\delta(\text{>C-NH}_2)$ . Podobny efekt wykazano w kompleksach szeregu metali przejściowych z kwasem dwutiokarbazydowym [35] czy w kompleksie cynku z L-cysteina [26].

Jak wspomniano w rozdziale III.1., najlepszym eksperymentalnym sposobem służącym właściwemu przypisaniu pasm  $\nu(\text{Me-L})$ , jest podstawienie izotopowe atomu centralnego. Również w przypadku wiązań metal-siarka, użycie izotopów stabilnych pozwoliło na opis pasm pochodzących od drgań



rozciągających  $\nu(\text{Me-S})$  1651. Mimo wyraźnego efektu izotopowego, pasma przypisane drganiom  $\nu(\text{Me-S})$  jak również i innym drganiom wiązań koordynacyjnych, często są wynikiem drgań sprzężonych co trudno ustalić jedynie na podstawie eksperymentu. Dopiero analiza współrzędnych normalnych pozwala podać jasny opis wszystkich pasm. Szczególnie przekonujące są obliczenia wykonane z uwzględnieniem przesunięcia izotopowego. Zgodność częstości obliczonych z obserwowanymi oraz chociażby w przybliżeniu, ta sama wielkość przesunięcia izotopowego dają dodatkową gwarancję poprawności znalezionej zbioru stałych siłowych i wyciągniętych na tej podstawie wniosków odnośnie sprzężeń czy siły wiązań.

#### IV. ZWIĄZKI KOORDYNACYJNE KWASU MONOTIOKARBAZYDOWEGO ORAZ JEGO ESTRU O-ETYLOWEGO

Sam kwas monotiokarbazydowy a tym bardziej jego związki kompleksowe były przedmiotem bardzo nielicznych badań.

Zdolności kompleksujące tych ligandów pierwszy stwierdził Jensen [71] otrzymując ich kompleksy z niklem o składzie metal-ligand = 1:2. Płaską strukturę kompleksów z kwasem monotiokarbazydowym potwierdzili Monaci i Tarli [72] na podstawie widm elektronowych. Związki te wykazywały dwa maksima absorpcji przy 17.2 i 22.2 kK przypisane przejściom d-d przy symetrii bliskiej  $D_{4h}$ . W pracy tej potwierdzono również chelatację poprzez atomy siarki i azotu opierając się na przesunięciach pasm podczerwonych  $\nu(C=O)$ ,  $\nu(N-H)$  i  $\delta(NH_2)$  w stosunku do widma wolnego liganda. Podano także położenia pasm  $\nu(C=O) = 1580$  i  $\delta(NH_2) = 1610 \text{ cm}^{-1}$  w kompleksie  $Ni(NH_2NHCOS)_2$ .

Kompleksy niklu z drugim ligandem (estrem O-etylowym kwasu monotiokarbazydowego), zwanym również ksantogenohydrazidem, służyły jedynie do badań efektu Cottona przejść d-d [33].



## V. ANALIZA WSPÓŁPRZĘDNYCH NORMALNYCH

### V.1. Metoda macierzy GF Wilsona

Jakościowa interpretacja widm oscylacyjnych pozwala na uzyskanie danych odnośnie konfiguracji przestrzennej układów molekularnych. Uzupełnieniem i rozszerzeniem tych informacji jest zdobycie danych dotyczących natury wiązań chemicznych i innych oddziaływań wewnątrz- i międzycząsteczkowych. Jest to szczególnie istotne w badaniach silnie sprzężonych układów oscylacyjnych, do których należą związki chelatowe. Uzyskanie, w wyniku obliczeń, częstości drgań układu molekularnego wymaga znajomości jego energii kinetycznej i potencjalnej. Przy użyciu współrzędnych kartezjańskich, energia drgającego układu wyraża się poprzez skomplikowane zależności matematyczne. Jak zostało dowiedzione [73] poprzez wybór specjalnego układu współrzędnych, zwanych współrzędnymi normalnymi, (Q), wyrażenia na energię kinetyczną (T) i potencjalną (V) w modelu oscylatora harmonicznego, przyjmują postać prostych zależności kwadratowych:

$$\begin{aligned} T &= \frac{1}{2} \sum_i \dot{Q}_i^2 \\ V &= \frac{1}{2} \sum_i f_i Q_i^2 \end{aligned} \quad (1)$$

gdzie:  $i = 1 \dots 3N$  ( $N$ -liczba atomów w cząsteczce)

$f_i$  - stała siłowa

Po podstawieniu tak określonych energii do równania ruchu Newton'a i rozwiązaniu otrzymanego wyrażenia:

$$\ddot{Q}_i + \lambda_i Q_i = 0 \quad (2)$$

wartości własne,  $\lambda_i$ , odpowiadają częstościom drgań układu,  $\nu_i$ , zgodnie z równaniem:

$$\nu_i = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\lambda_i} \quad (3)$$

Tak określone drgania, poprzez analogię z układem współrzędnych, przy pomocy którego zostały opisane, nazywa się drganiami normalnymi. Każde drganie normalne charakteryzuje się tym, że w czasie jego realizacji wszystkie atomy w cząsteczce poruszają się w fazie i z jednakową częstością; różne są jedynie ich amplitudy. Znalezienie współrzędnych normalnych dla dużych układów drgających nie jest łatwe. Teoretycznie zamiast współrzędnych normalnych można użyć dowolnego zbioru współrzędnych pod warunkiem, że określają one energię kinetyczną i potencjalną w postaci kwadratowych funkcji prędkości i położenia [79]. Wiele z tego typu układów współrzędnych zawiera także ruchy rotacyjne i translacyjne, nie interesujące z punktu widzenia małych drgań układu. Jedną z metod oddzielenia ruchów translacyjnych i rotacyjnych od drgań, jest wprowadzenie nowego zbioru współrzędnych opisujących jedynie wewnętrzną konfigurację cząsteczki bez względu na jej położenie w przestrzeni. Współrzędne te, zwane współrzędnymi wewnętrznymi, reprezen-



tują chwilowe zmiany długości wiązań oraz chwilowe zmiany wartości kątów pomiędzy wiązaniami. Liczba współrzędnych wewnętrznych musi być równa lub większa od liczby stopni swobody w N-atomowej cząsteczce ( $3N-6$ ). Jeśli współrzędnych wewnętrznych jest więcej niż ( $3N-6$ ), co często ma miejsce, oznacza to, że część z nich nie jest liniowo niezależna. Mamy wtedy do czynienia z tzw. współrzędnymi nadmiernymi (np. zbiór wszystkich kątów wokół atomu centralnego w układzie płaskim typu  $AB_3$ ,  $AB_4$ , lub tetraedrycznym, oktaedrycznym itp. zawiera współrzędną nadmierną). Współrzędne nadmierne występują również w układach pierścieniowych będąc, w większości, złożoną kombinacją chwilowych zmian wartości kątów i długości wiązań. Współrzędne wewnętrzne dają nie tylko prostszy obraz matematyczny dynamiki układu drgającego, lecz jednocześnie posiadają jasny sens fizyczny. Jeśli przy ich użyciu określić współrzędne normalne

$$R = LQ \quad (4)$$

gdzie: L - macierz transformacji

R - macierz współrzędnych wewnętrznych

Q - macierz współrzędnych normalnych

to otrzymane, jak poprzednio, drgania normalne będą odpowiadać kombinacjom drgań rozciągających i zginających (zmianom długości wiązań i odkształceniom kątów pomiędzy wiązaniami), a nie, jak przy użyciu współrzędnych kartezjańskich, przemieszczeniom poszczególnych atomów w kierunku x, y, z. W praktyce, nie jest rzeczą łatwą określić

współrzędne normalne, szczególnie dla cząsteczek wieloatomowych.

Wilson [74,75] zaproponował metodę, opartą na rachunku macierzowym, w której dzięki odpowiednim transformacjom, współrzędne wewnętrzne posiadają jedną z podstawowych własności współrzędnych normalnych, a mianowicie wyrażają oba rodzaje energii w formie zależności kwadratowych:

$$\begin{aligned} 2V &= \tilde{R}FR \\ 2T &= \tilde{R}G^{-1}\dot{R} \end{aligned} \quad (5)$$

gdzie:  $F$  - macierz energii potencjalnej

$G$  - macierz energii kinetycznej

Problem tkwi w znalezieniu odpowiednich macierzy  $F$  i  $G$  spełniających powyższe warunki.

Macierz  $F$  jest prostym zbiorem stałych siłowych określanych zastosowanym modelem pola potencjału.

Macierz  $G$  jest zdefiniowana jako:

$$G = BM^{-1}B \quad (6)$$

gdzie:  $M^{-1}$  - diagonalna macierz, której elementami są odwrotności mas atomów

$B$  - macierz transformacji pomiędzy współrzędnymi kartezyjskimi ( $X$ ) a wewnętrznymi ( $R$ )

$$(R=BX)$$

Macierz  $G$  wykazuje wiele regularności tak, że praktycznie konstruuje się ją w oparciu o stabelaryzowane elementy od-



powiadające różnym fragmentom strukturalnym [76,77,78].

Po podstawieniu równań (6) do równania Lagrange'a:

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial \Pi}{\partial R_i} \right) + \frac{\partial V}{\partial R_i} = 0 \quad (7)$$

końcowe równanie wielokowe przyjmuje postać:

$$|GF - E\lambda| = 0 \quad (8)$$

gdzie:  $\lambda$  - wartości własne

$E$  - macierz jednostkowa

Wartości własne przelicza się na liczby falowe według równania:

$$\tilde{\nu}_i = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\lambda}_i \quad (9)$$

Otrzymane wartości porównuje się z położeniami pasm w widmach eksperymentalnych. Początkowe wartości większości stałych siłowych przenoszone są z podobnych cząsteczek zawierających te same elementy strukturalne. Wstępny zbiór stałych siłowych modyfikuje się w kolejnych rozwiązaniach danego problemu aż do momentu kiedy wartości obliczone ( $\tilde{\nu}_i$ ) są w zadowalającej zgodności z obserwowanymi (praktycznie gdy błąd względny jest mniejszy od 2%). Ulepszanie pola potencjału dokonuje się w oparciu o metodę najmniejszych kwadratów [80,81,82,83]. Czynność tę można wykonać przy pomocy odpowiednich programów numerycznych wymagających jednak aby wyjściowy zbiór stałych siłowych był dość bliski końcowemu. W przeciwnym wypadku można poprzestać na obli-

czeniu tzw. macierzy znaczących (significance matrix) podających wpływ określonej zmiany każdej, lub wybranych, stałych siłowych na poszczególne częstotliwości drgań (liczby falowe) i dokonaniu na tej podstawie odpowiednich zmian w zbiorze stałych siłowych [84].

Rozwiązanie równania wiekowego dla drgań dużych części jest bardzo pracochłonne i dlatego uzasadnionym jest dążenie do obniżenia jego rzędu. Wykorzystywane są do tego zależności wynikające z symetrii badanego układu, wprowadzające nowy rodzaj współrzędnych zwanych współrzędnymi symetrii:

$$S = UR \quad (10)$$

gdzie: S - macierz współrzędnych symetrii

U - macierz transformacji

R - macierz współrzędnych wewnętrznych

Przy pomocy macierzy U symetryzowane są również macierze G i F.

$$\begin{aligned} G' &= U G \tilde{U} \\ F' &= U F \tilde{U} \end{aligned} \quad (11)$$

Końcowe równanie wiekowe daje oczywiście te same wartości własne co przy użyciu współrzędnych wewnętrznych. <sup>\*)</sup>

---

\*)  $G'F' = U G \tilde{U} U F \tilde{U} = U G F \tilde{U} = U G F \tilde{U}^{-1} = G F$ . Poza tym jest rzeczą oczywistą, że wybór rodzaju współrzędnych nie może mieć wpływu na częstotliwości własne układu drgającego.



Teoretyczne przypisanie pasm w widmie oscylacyjnym ułatwia znajomość wektorów własnych równania wiekowego. Każdy wektor własny charakteryzuje wielkość zaburzeń w konfiguracji równowagowej cząsteczki podczas danego drgania normalnego. Zaburzenia te określone są w przyjętym do obliczeń układzie współrzędnych (współrzędne wewnętrzne lub symetrii). Z dużym przybliżeniem można stwierdzić, że bezwzględnie największa składowa wektora własnego (związanego z danym drganiem normalnym) odpowiadająca określonej współrzędnej wewnętrznej, bądź współrzędnej symetrii, decyduje o charakterze tego drgania. Macierz  $L$ , zawierająca wektory własne zdefiniowana jest następująco [85]:

$$R = LQ \quad (12)$$

Macierz tą określić można również z zależności:

$$G F L = L \Lambda \quad (13)$$

gdzie  $\Lambda$  - macierz diagonalna, której elementami są wartości własne równania wiekowego.

Dodatkowo, macierz wektorów własnych należy znormalizować według jednego z równań:

$$\begin{aligned} \tilde{L} F L &= \Lambda \\ L \tilde{L} &= G \end{aligned} \quad (14)$$

Wymiary elementów macierzy  $L$  dla współrzędnych opisujących drgania rozciągające są inne niż dla elementów odpowiadają-

cych drganiom zginającym. Powoduje to, iż opis drgań na ich podstawie nie zawsze jest zgodny z oczekiwanym [86]. Morino i Kuchitsu [87] zaproponowali następującą definicję energii potencjalnej przypisanej danemu drganiu normalnemu:

$$V(Q_N) = \frac{1}{2} Q_N^2 \sum_{ij} F_{ij} l_{iN} l_{jN} \quad (15)$$

gdzie:  $l_{ij}$  - elementy macierzy  $L$ .

Człon  $F_{ij} l_{iN} l_{jN}$  przyjmuje duże wartości dla  $i=j$ , stąd stosunki wartości  $F_{ii} l_{iN}^2$  są miarą udziałów poszczególnych współrzędnych wewnętrznych  $R_i$  (lub symetrii  $S_i$ ) we współrzędnej normalnej  $Q_N$ . Jeżeli dla jakiegoś "i" wartość członu  $F_{ii} l_{iN}^2$  znacznie przewyższa wielkość pozostałych, to dane drganie normalne  $Q_N$  przypisuje się drganiom opisanym przez współrzędną  $R_i (S_i)$ . Pojawienie się kilku porównywalnych ze sobą wartości  $F_{ii} l_{iN}^2$  w ramach danego drgania normalnego świadczy, że jest ono wynikiem sprzęgania się odpowiednich drgań wewnętrznych lub ich kombinacji wyrażonych poprzez współrzędne symetrii.

Bardziej bezpośrednią metodą charakteryzowania drgań normalnych jest obliczenie wychyleń atomów z ich pozycji równowagowych dla poszczególnych drgań normalnych. Konieczna jest do tego transformacja współrzędnych normalnych w kartezjańskie ( $X$ ):

$$X = L_X Q \quad (16)$$



Macierz transformacji  $L_X$  otrzymuje się z równania:

$$L_X = M^{-1} \tilde{B} G^{-1} L \quad (17)$$

gdzie:  $M = \tilde{B} G^{-1} B$ .

Sposób ten umożliwia podanie graficznych obrazów deformacji cząsteczki mających miejsce podczas poszczególnych drgań normalnych. Jest to szczególnie przydatne w przypadku drgań silnie sprzężonych, gdzie jednocześnie odkształceniom ulega wiele elementów układu.

## V.2. Sposoby określania energii potencjalnej układu drgającego. Stałe siłowe.

Wybór odpowiedniego pola potencjału jest sprawą bardzo istotną w analizie współrzędnych normalnych. Do najczęściej stosowanych pól potencjału należą: ogólne pole sił walencyjnych (GVFF - general valence force field) oraz pole Urey'a -Bradley'a (UBFF - Urey-Bradley force field).

Energię potencjalną drgań cząsteczki, przy użyciu ogólnego pola sił walencyjnych, można przedstawić następująco:

$$2V = \sum_i f_{r_i} (\Delta r_i)^2 + \sum_{i \neq j} f_{r_i r_j} (\Delta r_i) (\Delta r_j) + \sum_{i \neq j} f_{ij} (r_{ij} \Delta \alpha_{ij})^2 +$$

$$+ \sum_{i, j < k} f_{r_i \alpha_{jk}} (\Delta r_i) (r_{jk} \Delta \alpha_{jk}) + \sum_{\substack{i \neq j \\ k \neq l}} f_{\alpha_{ij} \alpha_{kl}} (r_{ij} \Delta \alpha_{ij}) (r_{kl} \Delta \alpha_{kl}) \quad (18)$$

gdzie:  $f_{r_j}$ ,  $f_{ij}$  - stałe siłowe rozciągające i zginające  
 $f_{r_i r_j}$ ,  $f_{r_i} \alpha_{jk}$ ,  $f_{\alpha_{ij} \alpha_{kl}}$  - stałe siłowe oddziaływań  
(interaction force constants)

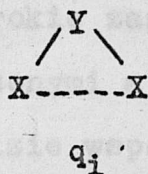
Jak wynika z powyższego wzoru, pole to wymaga aż pięciu rodzajów stałych siłowych. Ogólna liczba stałych siłowych często przekracza ilość dostępnych danych eksperymentalnych (obserwowanych częstości drgań) [88]. W takiej sytuacji końcowe rozwiązanie problemu a więc znalezienie najbardziej adekwatnego zbioru stałych siłowych, staje się wieloznaczne. Uniknięcia tej przeszkody szukano poprzez zgromadzenie większej ilości danych eksperymentalnych wykonując pomiary wód oscylacyjnych cząsteczek podstawionych izotopowo. Pole potencjału będące, zgodnie z przybliżeniem Born-Oppenheimer'a, funkcją struktury elektronowej cząsteczki, jest niewrażliwe na zmiany masy drgającego układu [79]. Obserwowane na skutek podstawienia izotopowego, np. wodór-deuter, zmiany położenia pasm oscylacyjnych są więc wywołane jedynie zmianą energii kinetycznej układu.

Pole Urey'a-Bradley'a [89], wprowadzone do analizy współrzędnych normalnych przez Shimanouchi'ego [90,91,92], wymaga mniejszej liczby stałych siłowych niż GVFF. Oprócz stałych rozciągających (K) i zginających (H) występują tu stałe repulsyjne (F) opisujące oddziaływania pomiędzy najbliższymi, nie związanymi bezpośrednio ze sobą, atomami. Przy użyciu wymienionych rodzajów stałych siłowych, energia potencjalna w polu Urey'a-Bradley'a przedstawiona jest zależnością:



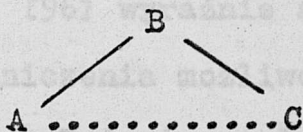
$$2V = \sum_i [K_i (\Delta r_i)^2 + K_i^2 r_i (\Delta r_i)] + \sum_i [H_i r_i^2 (\Delta \alpha_i)^2 + H_i^2 r_i^2 (\Delta \alpha_i)] + \sum_i [F_i (\Delta q_i)^2 + F_i^2 q_i (\Delta q_i)] \quad (19)$$

gdzie:  $r_i, \alpha_i, q_i$  - chwilowe zmiany długości wiązań, wartości kątów i odległości pomiędzy niezwiązanymi atomami w układzie typu



Stałą siłową  $F'$  przeważnie przyjmuje się za równą  $-0.1 F$ . Przybliżenie to wynika z potencjału Lennard-Jones'a, w którym energia odpychania dwóch niezwiązanych bezpośrednio atomów, położonych w odległości "q", jest proporcjonalna do  $q^{-9}$  [93].

Oprócz mniejszej liczby stałych siłowych, pole UBFF ma dwie dodatkowe zalety. Pierwsza, to jasny sens fizyczny stałych siłowych odpowiadających drganiom rozciągającym wiązań, drganiom deformacyjnym kątów oraz oddziaływaniom repulsywnym pomiędzy niezwiązanymi atomami w trójatomowym fragmencie strukturalnym:



Druga zaleta to możliwość przenoszenia wartości odpowiednich stałych siłowych pomiędzy podobnymi układami. Jest to

szczególnie przydatna właściwość przy badaniu dużych cząsteczek, gdzie mimo zmniejszonej liczby stałych siłowych liczba danych eksperymentalnych jest ciągle niewystarczająca. W takiej sytuacji, przeniesienie części stałych siłowych z układów zawierających te same elementy strukturalne, a następnie poddanie ich jedynie niewielkiej modyfikacji, gwarantuje poprawność rozwiązania całego problemu. Pomimo, iż pole UBFF znalazło bardzo szerokie zastosowanie, zgodność pomiędzy częstościami obliczonymi a obserwowanymi nie zawsze jest zadowalająca. W analizie współrzędnych normalnych szeregu związków kompleksowych [19,20,21,23,27,59,67,94] maksymalne błędy względne częstości obliczonych w stosunku do obserwowanych wynosiły 3-7%. Trudności tego typu wystąpiły również podczas analizy współrzędnych normalnych tak prostych związków jak woda [95] czy cyjanamid [96]. Nakagawa i Shimanouchi [96] na przykładzie cyjanamidu ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) zauważyli, że przy zastosowaniu pola UBFF, obliczone częstości zdegenerowanych (antysymetrycznych) drgań rozciągających wiązań C-H są niższe od częstości odpowiednich drgań symetrycznych. Tymczasem jest rzeczą znaną, że antisymetryczne drgania rozciągające grupy  $-\text{CH}_3$  mają wyższą częstość niż odpowiadające im drgania symetryczne. Nakagawa i Shimanouchi [96] wyraźnie stwierdzili, że problem ten wskazuje na ograniczenia możliwości zastosowań prostego pola Urey'a-Bradley'a. Dodanie stałych oddziaływań (interaction force constants) w wielu wypadkach znacznie poprawiło zgodność wartości obliczonych z obserwowanymi (dla po-



niżej 2%) [65,97,98]. Obecnie, tak zmodyfikowane pole UBFF znajduje coraz szersze zastosowanie.

Kilka uwag należy poświęcić samym stałym siłowym, uzyskiwanym z analizy współrzędnych normalnych. Jak do tej pory nie znaleziono ścisłej zależności pomiędzy wartością stałej siłowej, a któryś z parametrów charakteryzujących moc wiązania chemicznego. Wobec niedostatków teorii, szukano empirycznych powiązań pomiędzy wielkością stałej siłowej a mocą wiązania chemicznego. Zależność Bagder'a [99,100] wiąże ze sobą stałą siłową  $K_e$  z równowagową długością wiązania  $r_e$ :

$$K_e = (c_{ij}/r_e)^{1/3} + d_{ij} \quad (20)$$

gdzie:  $c_{ij}$ ,  $d_{ij}$  - stałe, wyznaczone eksperymentalnie dla danego typu związków.

Gordy [101] poszukiwał związków pomiędzy stałą siłową a elektroujemnościami związanych ze sobą atomów  $\chi_A$ ,  $\chi_B$ . Podana przez niego zależność:

$$K = aN \left( \frac{\chi_A \cdot \chi_B}{d^2} \right)^{3/4} + b \quad (21)$$

gdzie:  $d$  - długość wiązania

$N$  - rząd wiązania

zawiera również dwie stałe ( $a$  i  $b$ ), które trzeba wyznaczać doświadczalnie. Obydwie zależności są spełniane jedynie dla bardzo prostych cząsteczek. Tak więc w przypadku bardziej

skomplikowanych układów informacje uzyskane na podstawie wielkości stałych siłowych mogą mieć jedynie charakter względny, porównawczy. Można powiedzieć, że silniejszemu wiązaniu odpowiada wyższa wartość stałej siłowej; oczywiście w bardzo podobnych układach strukturalnych.

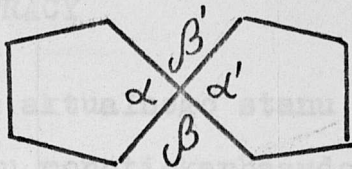
### V.3. Zagadnienia związane ze stosowaniem dużych modeli molekularnych

W wielu wcześniejszych pracach, ze względu na ograniczoną pojemność pamięci maszyn cyfrowych, stosowano szereg uproszczeń mających na celu zredukowanie rzędu rozwiązywanego równania wiekowego. W przypadku kompleksów o składzie metal-ligand jak 1:2 obliczenia prowadzono jedynie dla połowy cząsteczki. Założenie takiego modelu nie ma większego wpływu na drgania odpowiadające pasmom położonym powyżej  $1000\text{ cm}^{-1}$ . W obszarze niskich liczb falowych prowadzi ono do pewnych odchyień w uzyskiwanych wynikach. Stwierdzono, że przy uwzględnianiu w obliczeniach jedynie połowy cząsteczki, stałe siłowe odpowiadające drganiom wiązań koordynacyjnych ulegały zawyżeniu [102]. Spowodowane to było niepełnym opisem otoczenia atomu centralnego, szczególnie poprzez nieuwzględnianie oddziaływań pomiędzy samymi pierścieniami chelatowymi. Poza tym, w przypadku struktur centrosymetrycznych, całkowicie pomijano w obliczeniach drgania symetryczne, aktywne w widmie ramanowskim. Z tych powodów przy obecnym stanie techniki obliczeniowej, korzysta-



tanie z modeli uproszczonych wydaje się niecelowe. Prowadzenie obliczeń dla całej cząsteczki związku kompleksowego (1:2) pociąga za sobą konieczność innego traktowania problemów symetrii. Szczególnie ostro problem ten wyłania się przy opisie otoczenia atomu centralnego oraz deformacji pierścieni chelatowych. W zbiorze współrzędnych symetrii, deformacje kątów wewnątrz pierścieni łączono w różne kombinacje matematyczne łącznie z wprowadzeniem współrzędnej nadmiernej (jednoczesne zwiększenie lub zmniejszenie wszystkich kątów w pierścieniu, co jest niemożliwe z geometrycznego punktu widzenia). Teoretycznie opis ten jest poprawny, niemniej trudno określić charakter drgań normalnych odpowiadających tak opisanym deformacjom, szczególnie w przypadku ich sprzęgania się. Dodatkowym mankamentem jest tutaj nieuwzględnianie zmian długości wiązań, podczas gdy jest rzeczą oczywistą, że rzeczywiste odkształcenia pierścieni chelatowych są kombinacjami zmian zarówno długości wiązań jak i wartości kątów. Przy wprowadzeniu pełnego modelu cząsteczki do analizy współrzędnych normalnych zastosowanie powyższego opisu deformacji pierścieni, w grupie współrzędnych pełnosymetrycznych, staje się wręcz niemożliwe. W układzie jak na rys. 5 pełnosymetryczna współrzędna nadmierna zawierająca jednoczesne zwiększenie wszystkich kątów w pierścieniu wymaga również zwiększenia kątów  $\beta$ . W przeciwnym wypadku, współrzędna taka nie jest całkowicie "nadmierna". Tymczasem, przy opisie otoczenia atomu centralnego również musi pojawić się współrzędna nadmierna typu  $\alpha + \alpha' + \beta + \beta'$ . Tak więc, ostatnia kombinacja kątów  $\alpha$  i  $\beta$  pojawia się dwukrotnie

czyli obie współrzędne symetrii nie są niezależne.



Rys. 5. Model związku chelatowego (metal-ligand = 1:2)

1. Prowadzenie syntez kompleksów niklu z kwasem monokarboksylowym i jego estrem  $\beta$ -styrowym, stanowiących interesujące modele molekularne ze względu na wielofunkcyjną możliwość koordynacji ligandów z jodem centralnym. Obecność ugrupowania alidowego oraz grupy karbonylowej pozwalają na góry oczekiwań występowania drgań sprężonych, przy obecności których empiryczna interpretacja widm może być błędna.

2. Otrzymanie nowych połączeń platyny i palladu ze wspomnianymi ligandami.

3. Pomiar widm ramanowskich i podczerwonych otrzymanych kompleksów.

4. Zbadanie, w obszarze niskich liczb falowych, efektów podstawienia izotopowego centralnego atomu niklu przez jego stabilny izotop  $^{62}\text{Ni}$ .

5. Analiza współrzędnych normalnych z uwzględnieniem wszystkich drgań symetrycznych i antysymetrycznych w płaszczyźnie cząsteczki.



## VI. CEL PRACY

W świetle aktualnego stanu badań nad związkami koordynacyjnymi kwasu monotiokarbazydowego i jego pochodnych, pracy niniejszej postawiono następujące cele:

1. Powtórzenie syntezy kompleksów niklu z kwasem monotiokarbazydowym i jego estrem O-etylowym, stanowiących interesujące modele molekularne ze względu na wielofunkcyjną możliwość koordynacji ligandów z jonem centralnym. Obecność ugrupowania amidowego oraz grupy tiokarboksylowej pozwalają z góry oczekiwać występowania drgań sprzężonych, przy obecności których empiryczna interpretacja widm może być błędna.
2. Otrzymanie nowych połączeń platyny i palladu ze wspomnianymi ligandami.
3. Pomiar widm ramanowskich i podczerwonych otrzymanych kompleksów.
4. Zbadanie, w obszarze niskich liczb falowych, efektów podstawienia izotopowego centralnego atomu niklu przez jego stabilny izotop  $^{62}\text{Ni}$ .
5. Analiza współrzędnych normalnych z uwzględnieniem wszystkich drgań symetrycznych i antysymetrycznych w płaszczyźnie cząsteczki.

## VII. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### A. Preparatyka związków

---

#### 1. Synteza ligandów

---

Sól sodową kwasu monotiokarbazydowego ( $H_2NHCOSNa$ ) syntezowano przepuszczając tlenosiarczek węgla przez alkoholowy roztwór hydrazyny z dodatkiem etylanu sodowego [103]. Otrzymany w formie białego osadu produkt przemywano wielokrotnie alkoholem etylowym i suszono pod próżnią.

Drugi z używanych ligandów, ester O-etylowy kwasu monotiokarbazydowego, nazywanego dalej ksantogenohydrazydem, otrzymano w oparciu o preparatykę Jensen'a [104], Vangel'a [105] i Rufenacht'a [106]. Oleisty produkt ekstrahowano i przemywano eterem etylowym a następnie suszono pod próżnią.

#### 2. Syntezy kompleksów

---

Syntezę kompleksu niklu z kwasem monotiokarbazydowym prowadzono zgodnie z metodą opisaną przez Jensen'a [107].

Kompleksowanie niklu przy pomocy ksantogenohydrazydu wymaga zasadowego środowiska reakcji. W tym celu 20 cm<sup>3</sup> 0.1 molowego roztworu  $NiCl_2$  alkalizowano amoniakiem do pH=11-12. Środowisko takie ułatwia deprotonizację liganda oraz zapewnia niewytrącanie się wodorotlenku niklu w czasie syntezy. Do tak przygotowanego roztworu wkraplano, przy intensywnym mieszaniu, 0.24 g ksantogenohydrazydu rozpuszczonego w 5 cm<sup>3</sup>



absolutnego etanolu. Wytrącony kompleks przemywano wodą i alkoholem a następnie suszono w eksykatorze próżniowym nad  $P_2O_5$ .

Kompleksy platyny i palladu z badanymi ligandami otrzymano analogicznie jak kompleks niklu stosując środowisko obojętne. Wyniki analiz elementarnych wszystkich kompleksów przedstawiono w tabeli 1.

### 3. Synteza związków deuterowanych

---

Otrzymanie N-deuterowanych kompleksów niklu w obydwu wypadkach wymagało przygotowania deuterowanych ligandów. Sól sodową kwasu monotiokarbazydowego- $d_3$  otrzymano zastępując w czasie syntezy zwykłą hydrazynę jej deuterowanym analogiem ( $N_2D_4 \cdot D_2O$ ) oraz używając jako rozpuszczalnika deuterowanego alkoholu ( $C_2H_5OD$ ).

Ksantogenohydrazyd deuterowano poprzez kilkakrotne odparowanie pod próżnią jego roztworu w pięciokrotnym nadmiarze  $C_2H_5OD$ .

Kompleksy niklu otrzymano analogicznie jak kompleksy niedeuterowane. Syntezy prowadzono w atmosferze bezwodnej używając bezwodnego chlorku niklu, deuterowanych ligandów i  $NH_3 \cdot D_2O$  jako reagentów. Zwykłe rozpuszczalniki zastąpiono ich deuterowanymi analogami. W kompleksie  $Ni(NH_2NCSOC_2H_5)_2$  deuteracji poddano jedynie grupy aminowe, stąd cząsteczka  $Ni(ND_2NCSOC_2H_5)_2$  będzie nazywana dalej deuterowaną.

TABELA 1. Wyniki analiz ilościowych kompleksów

Kompleks	% M		% N		% S		% Ch	
	Obl.	Zn.	Obl.	Zn.	Obl.	Zn.	Obl.	Zn.
$\text{Ni}(\text{NH}_2\text{NHCOS})_2$	24.38	24.41	23.26	23.05	26.58	26.4	0.0	-
$\text{Pd}(\text{NH}_2\text{NHCOS})_2$	36.89	-	19.41	19.36	22.19	21.83	0.0	-
$\text{Pt}(\text{NH}_2\text{NHCOS})_2$	51.73	50.8	14.85	15.0	16.97	-	0.0	-
$\text{Ni}(\text{NH}_2\text{NCSOC}_2\text{H}_5)_2$	19.78	19.60	18.87	18.57	21.57	21.6	0.0	0.0
$\text{Pd}(\text{NH}_2\text{NCSOC}_2\text{H}_5)_2$	30.89	-	16.26	15.74	18.58	18.08	0.0	0.0
$\text{Pt}(\text{NH}_2\text{NCSOC}_2\text{H}_5)_2$	45.0	45.9	12.93	12.78	14.77	14.92	0.0	0.0



#### 4. Kompleksy z izotopem stabilnym $^{62}\text{Ni}$

Kompleksy, w których koordynowany atom niklu zastąpiono jego stabilnym izotopem o masie 62 otrzymano w sposób identyczny jak dla  $^{62}\text{Ni}$  stosując skalę miligramową.

#### B. Pomiar spektralne

##### 1. Widma podczerwone

Widma w zakresie podczerwonym rejestrowano używając spektrofotometru pryzmatycznego UR-20 (Carl Zeiss-Jena) oraz siatkowego Beckman IR-12. Pomiar prowadzono w fazie stałej wprowadzając próbki w formie pastylek z CsJ i KBr. Widma w obszarze dalekiej podczerwieni ( $400-100\text{ cm}^{-1}$ ) mierzono na spektrofotometrze Perkin-Elmer-Hitachi FIS-3 stosując technikę zawiesziny nujolowej na płytkach polietylenowych.

##### 2. Widma ramanowskie

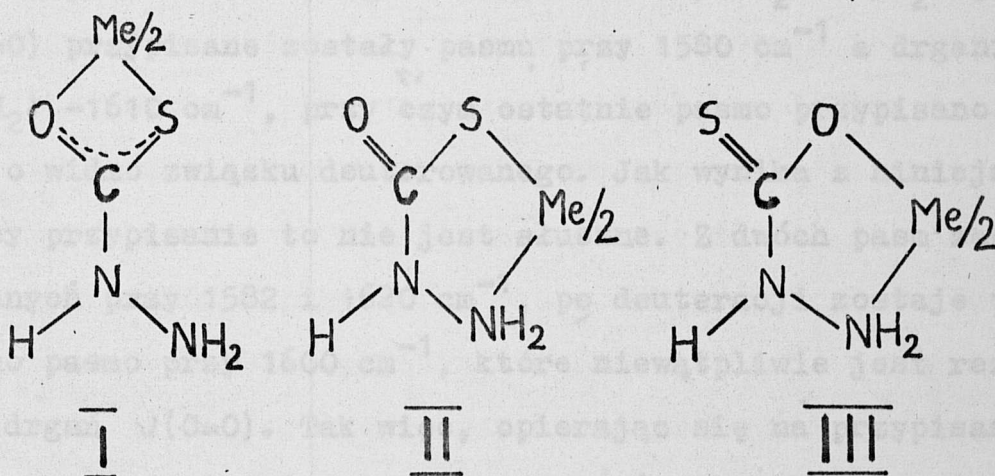
Rozproszenie ramanowskie w zakresie  $100-3600\text{ cm}^{-1}$  mierzono przy pomocy spektrometrów Jeol JSR-S1 oraz SPEX-1401 ze wzbudzeniem laserowym o długości fali 488,0 i 514,5 nm. Ze względu na rozkład termiczny próbek pod wpływem światła laserowego, we wszystkich przypadkach stosowano technikę wirującego dysku (3600 obr/min).

#### C. Obliczenia

Analizę współrzędnych normalnych wszystkich kompleksów wykonano na komputerze SIGMA-9 firmy Xerox, używając zbioru programów Schachtschneider'a [108].

### VIII. USTALENIE SPOSOBU KOORDYNACJI I WYBÓR MODELU PRZESTRZENNEGO KOMPLEKSÓW.

Wybrane układy molekularne są interesującymi obiektami do badań metodami spektroskopii oscylacyjnej ze względu na złożoność problemów występujących podczas interpretacji ich widm. Kwas monotiokarbazydowy, teoretycznie może tworzyć trzy rodzaje połączeń chelatowych (rys. 6).



Rys. 6. Możliwe połączenia chelatowe kwasu monotiokarbazydowego.

Ustalenie, która z przedstawionych trzech możliwych struktur jest realizowana w czasie kompleksowania metali przejściowych, stanowi węzłowe zagadnienie całego problemu.

Dane literaturowe dotyczące związków posiadających te same grupy funkcyjne i podobną strukturę molekularną, wskazują, że najbardziej prawdopodobne jest utworzenie struktury II. Koordynację poprzez atomy siarki i azotu ( $-NH_2$ ) wraz



z utworzeniem pięciocząłonowych pierścieni chelatowych stwierdzono w kompleksach metali z tiosemikarbazydem [31,122], jodem tiosemikarbazydanowym [24], kwasem dwutiokarbazydowym [35,123], estrem S-metylowym tegoż kwasu [35,124], dwutioosamidem [53,54] i L-cysteina [26]. Monaci i Tarli [72], badając widma elektronowe kompleksu niklu z samym kwasem monotiokarbazydowym, zasugerowali chelatację typu "N,S". Autorzy ci, wykonali również widma podczerwone liganda i kompleksu, zwracając uwagę jedynie na pasma pochodzące od drgań grupy aminowej i karbonylowej. W kompleksie  $Ni(NH_2NHCOS)_2$  drgania  $\nu(C=O)$  przypisane zostały pasmu przy  $1580\text{ cm}^{-1}$  a drgania  $\delta(NH_2)$   $-1610\text{ cm}^{-1}$ , przy czym ostatecznie pasmo przypisano w oparciu o widmo związku deuterowanego. Jak wynika z niniejszej pracy przypisanie to nie jest słuszne. Z dwóch pasm zaobserwowanych przy  $1582$  i  $1620\text{ cm}^{-1}$ , po deuteracji zostaje tylko jedno pasmo przy  $1600\text{ cm}^{-1}$ , które niewątpliwie jest rezultatem drgań  $\nu(C=O)$ . Tak więc, opierając się na przypisaniu Monaci'ego i Tarli'ego [72] pasmo  $\nu(C=O)$  powinno przesuwac się po deuteracji w kierunku wyższych liczb falowych. Tymczasem, w wielu kompleksach z ligandami amidowymi pasmo  $\nu(C=O)$ , po deuteracji wykazuje nieznaczne przesunięcie w kierunku niższych liczb falowych. Podobny efekt wynika z obliczeń wykonanych w niniejszej pracy.

Możliwość chelatacji poprzez atomy tlenu i siarki (struktura I) nie została do tej pory stwierdzona bezpośrednio. Koordynację poprzez dwa atomy siarki stwierdzono w kompleksach z jodem tiowęglanowym [65], ksantogenianami [37] i dwutiokar-

baminianami [60,64,66].

Nie można również wykluczyć struktury III gdyż koordynacyjne własności grupy karbonylowej są szeroko znane. Między innymi otrzymano szereg kompleksów z kwasem karbazydowym gdzie niewątpliwie stwierdzono chelatację poprzez atomy tlenu i azotu [109, 110, 111, 112, 113].

Jak wynika z przedstawionych wyżej danych literaturowych w praktyce mogą mieć miejsce wszystkie trzy struktury molekularne. Ustalenie, która z nich występuje w przypadku badanych kompleksów jest możliwe na podstawie ich widm oscylacyjnych. W widmach podczerwonych kompleksów z kwasem monotiokarbazydowym stwierdzono występowanie intensywnego pasma w obszarze  $1600-1650\text{ cm}^{-1}$ . Pasma to nie jest związane z drganiami zginającymi grupy  $-\text{NH}_2$ , gdyż po deuteracji związku, przesuwa się jedynie o około  $20\text{ cm}^{-1}$  w kierunku niższych liczb falowych. Przypisano je drganiom rozciągającym niekoordynującej grupy karbonylowej. W kompleksach gdzie koordynacja następuje przez atom tlenu, pasmo  $\nu(\text{C}-\text{O})$  pojawia się przy niższych liczbach falowych (ze względu na zmniejszony rząd odpowiadającego mu wiązania). W widmach kompleksów glicyny [191, pasmo  $\nu(\text{C}-\text{O})$  zaobserwowano przy  $1389\text{ cm}^{-1}$  podczas gdy drganie  $\nu(\text{C}=\text{O})$  daje intensywne pasmo przy  $1595\text{ cm}^{-1}$ . Również bardzo mało prawdopodobne jest wystąpienie pasm  $\nu(\text{C}-\text{N})$  w obszarze  $1600-1650\text{ cm}^{-1}$ , przy założeniu struktury III. Obszar ten jest charakterystyczny dla drgań rozciągających podwójnego wiązania  $\text{C}=\text{N}$  [118] podczas gdy pasm generowanych przez drgania pojedynczego wiązania  $\text{C}-\text{N}$  oczekuje się w obszarze  $1400-1500\text{ cm}^{-1}$  [35,122]. Przypi-



sanie omawianego pasma przy  $1620\text{ cm}^{-1}$  drganiom innych fragmentów strukturalnych cząsteczki byłoby zupełnie błędne, gdyż związane z nimi częstości "grupowe" są znacznie niższe. Obecność pasma przy  $1620\text{ cm}^{-1}$  w widmie IR kompleksu  $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{NHCOS})_2$  wyklucza więc koordynację poprzez atom tlenu a tym samym możliwość utworzenia struktury III i I.

Między innymi, dla ostatecznego udokumentowania tej tezy, przebadano widma kompleksów z estrem O-etylowym kompleksów kwasu monotiokarbazydowego (ksantogenohydrazidem). Alkilacja grupy karbonylowej wyklucza zupełnie możliwość koordynowania przez atom tlenu a tym samym możliwe jest jedynie utworzenie kompleksów typu II (włączywszy powstanie związków niechelatowych). Podobieństwo widm oscylacyjnych kompleksów z obydwoma ligandami (m.in. bardzo zbliżone położenia pasm  $\nu(\text{C-S})$ ,  $\nu(\text{Me-S})$ ,  $\nu(\text{N-N})$ ) potwierdzają występowanie struktury II również w związkach kwasu monotiokarbazydowego.

Jak wynika z analizy chemicznej badanych kompleksów, jeden atom metalu łączy się z dwoma cząsteczkami liganda. Kolejnym problemem jest ustalenie wzajemnej orientacji pierścieni chelatowych. Możliwe są dwie płaskie struktury typu "cis" lub "trans" oraz "pseudotetraedryczna", w której rozkład wiązań koordynacyjnych wokół atomu centralnego jest zbliżony do tetraedrycznego. Z punktu widzenia symetrii, wymienione układy posiadają następujące liczby drgań aktywnych w poczerwieni:

trans	- 24 ( $\text{C}_{2h}$ )
cis	- 37 ( $\text{C}_{2v}$ )

pseudotetraedryczny - 45 ( $C_2$ )

W widmie IR kompleksu  $Ni(NH_2NHCOS)_2$  znaleziono 21 pasm, co wskazuje na tworzenie się struktury typu "trans." Porównanie widm podczerwonych i ramanowskich wskazuje, iż spełniona jest reguła zakazu alternatywnego [1], co potwierdza istnienie środka symetrii w badanych układach, a to możliwe jest jedynie w układzie "trans" - w grupie  $C_{2h}$ . Ostatecznym potwierdzeniem przyjętej struktury są rezultaty badań w zakresie dalekiej podczerwieni z wykorzystaniem związków podstawowych izotopowo. Otoczenie atomu centralnego jest bowiem najbardziej sensytywne na zmiany we wzajemnym położeniu pierścieni chelatowych. Przy założeniu koordynacji przez dwa różne atomy (w tym wypadku przez atomy siarki i azotu) i przy symetrii  $C_{2h}$ , w widmie podczerwonym powinny się pojawić jedynie dwa pasma generowane przez antysymetryczne drgania wiązań metal-ligand. Eksperyment spełnia ten warunek; w widmie IR kompleksu  $Ni(NH_2NHCOS)_2$  tylko dwa pasma wykazują znaczne przesunięcia izotopowe: przy  $520\text{ cm}^{-1}$  ( $3\text{ cm}^{-1}$ ) i przy  $381\text{ cm}^{-1}$  ( $6\text{ cm}^{-1}$ ). Pasma te przypisane zostały odpowiednio antysymetrycznym drganiom  $\nu(Ni-N)$  i  $\nu(Ni-S)$ . Również w widmie IR kompleksu Ni z ksantogenohydrazidem tylko dwa pasma przy  $438$  i  $376\text{ cm}^{-1}$  wykazują stosunkowo duże przesunięcia izotopowe - około  $4\text{ cm}^{-1}$ . Pasma przy  $376\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(Ni-S)$ ) leży w obszarze charakterystycznym dla drgań tego typu. W kompleksach niklu z kwasem dwutiokarbazydowym [35] pasmo  $\nu(Ni-S)$  występuje w obszarze  $376-364\text{ cm}^{-1}$ . Podobnie drgania  $\nu(Ni-N)$  zostały przypisane pasmom w zakresie  $430-470\text{ cm}^{-1}$  w komplek-



sach metali z tiosemikarbazydem [24,31,122] i glicyną [19]. Zgodna z oczekiwaniami liczba pasm związanych z drganiami metal-ligand oraz pojawienie się ich w obszarach charakterystycznych dla drgań  $\nu(\text{Me-S})$  i  $\nu(\text{Me-N})$  potwierdzają tezę o koordynacji "N,S" i strukturze typu "trans".

Podczas badań estru kwasu monotiokarbazydowego pojawił się dodatkowy problem strukturalny a mianowicie częściowa deprotonizacja cząsteczki. Problem ten wyniknął już w czasie syntezy kompleksów, kiedy zaobserwowano podwyższanie kwasowości środowiska reakcji. Dopiero jednak rozkład pasm w widmach IR pozwolił na potwierdzenie tego zjawiska. Pierwszym dowodem deprotonizacji związku było pojawienie się jedynie dwóch pasm związanych z drganiami rozciągającymi deuter-azot w widmie cząsteczki deuterowanej. Wyciągnięcie podobnego wniosku na podstawie widma związku zwykłego było niemożliwe ze względu na superpozycję pasm  $\nu(\text{N-H})$  z  $\nu(\text{C-H})$  pochodzącymi od rodnika etylowego. Również brak pasma pochodzącego od drgań zginających grupy imidowej nie stanowił wiarygodnego dowodu. Pasma to występuje w obszarze 1350-1600  $\text{cm}^{-1}$  [21,118,122], jako rezultat sprzężonych drgań  $\delta(\text{N-H})$  z  $\nu(\text{C-N})$ . W omawianym obszarze pojawia się szereg pasm generowanych przez drgania rodnika etylowego [39]; może więc następować superpozycja pasm. Deprotonizacja i alkilacja powodują powstanie podwójnego wiązania C=N w cząsteczce kompleksu. Pojawienie się silnego pasma przy 1537  $\text{cm}^{-1}$  potwierdza istnienie wiązania C=N. Pasma to, występujące po deuteracji związku w tym samym zakresie liczb falowych, nie

może być rezultatem drgań żadnego innego fragmentu strukturalnego. Pasma  $\nu(\text{C-O})$ , po alkilacji przesuwają się do obszaru  $1100-1300 \text{ cm}^{-1}$  [37,38,115]; w widmie IR omawianego kompleksu znaleziono je przy  $1270 \text{ cm}^{-1}$ . Pozostałe drgania szkieletowe dają pasma przy jeszcze niższych liczbach falowych.

Przyjęte na podstawie powyższego rozumowania modele molekularne zostały potwierdzone przez analizę współrzędnych normalnych, której wyniki przedstawiono w dalszej części pracy. W przeciwnym wypadku (wybór niewłaściwego modelu) niemożliwym byłoby uzyskanie dobrych zgodności pomiędzy obserwowanymi a obliczonymi położeniami pasm zarówno dla związków zwykłych jak i znaczonych izotopowo (D,  $^{62}\text{Ni}$ ).



## IX. OBLICZENIA I WYNIKI

### IX.1. Analiza współrzędnych normalnych $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{NHCOS})_2$

Analizę współrzędnych normalnych  $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{NHCOS})_2$  prowadzono w oparciu o model cząsteczki przedstawiony na rys. 7. Wybór płaskiej struktury typu "trans" uzasadniono w rozdziale VIII. Wejściowe dane strukturalne podano w tabeli 3. Układ 17 atomów jakie reprezentuje cząsteczka  $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{NHCOS})_2$  wykazuje 45 drgań normalnych ( $17 \times 3 - 6$ ). Drgania te można pogrupować według typów symetrii zgodnie z zależnością:  
[114, 121]

$$a_i = \frac{1}{g} \sum_R n_R \chi(K) \chi_i(K) \quad (27)$$

gdzie:  $a_i$  - liczba drgań normalnych transformujących się zgodnie z reprezentacją typu  $i$ .

$n_R$  - ilość elementów w klasie, dla której  $R$  jest typową operacją symetrii

$g$  - rząd grupy

$\chi_i$  - charakter reprezentacji nieprzywiedlnej

$\chi$  - charakter reprezentacji przywiedlnej

Charaktery reprezentacji nieprzywiedlnych  $\chi_i(K)$  wraz z charakterem reprezentacji przywiedlnej  $\chi(K)$  uzyskanej w oparciu o współrzędne kartezjańskie (oś "z" przechodzi przez atom centralny prostopadle do płaszczyzny cząsteczki), przy symetrii modelu  $C_{2h}$ , przedstawiono w tabeli 2.

TABELA 2. Charaktery reprezentacji nieprzywiedlnych i przywiedlnych dla modelu cząsteczki  $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{NHCOS})_2$

$C_{2h}$	E	$C_2$	i	h		
$A_g$	1	1	1	1	$R_z$	R
$B_g$	1	-1	1	-1	$R_x$ $R_y$	R
$A_u$	1	1	-1	-1	z	IR
$B_u$	1	-1	-1	1	x y	IR
$\chi(K)$	51	-1	-3	13		

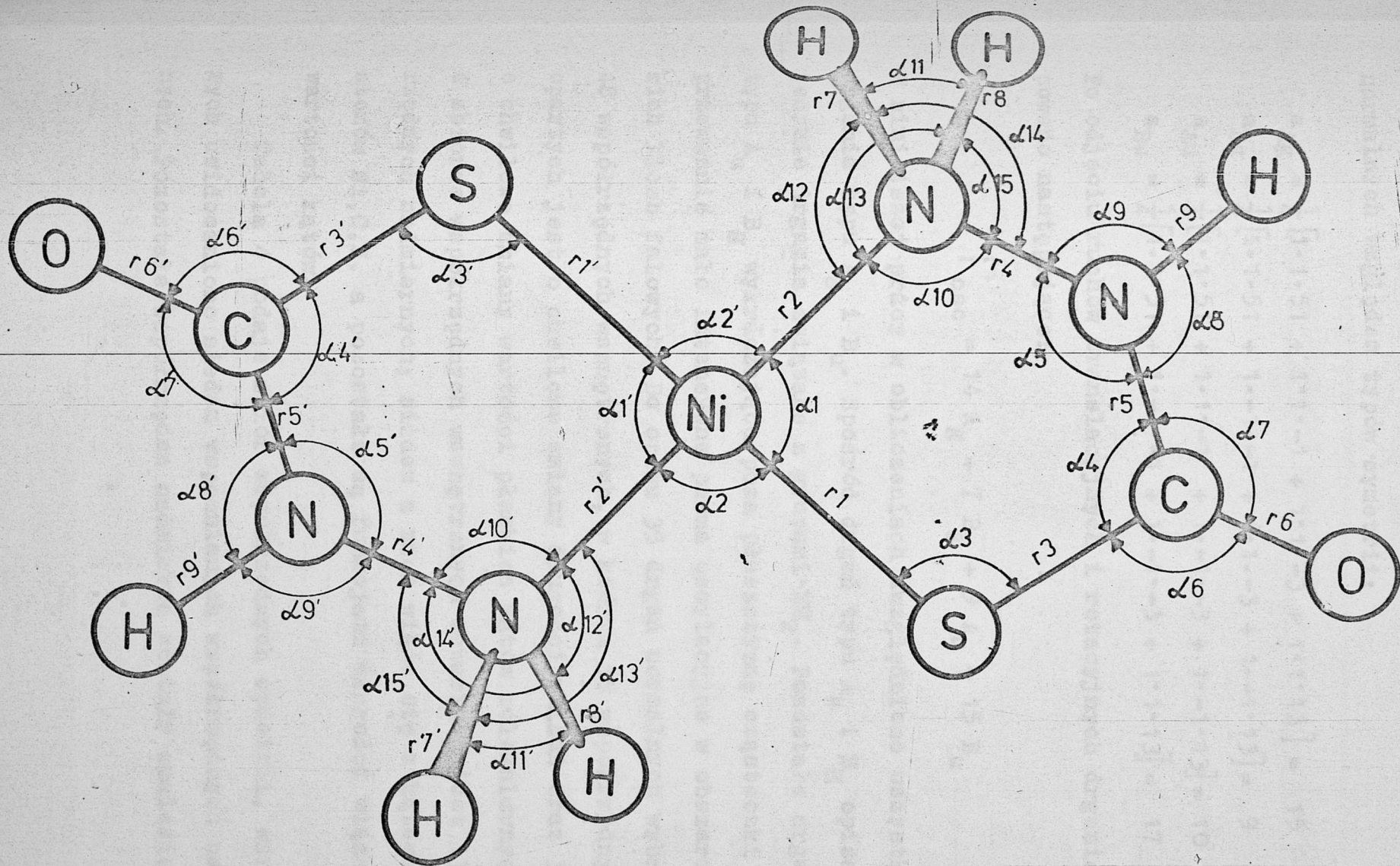
TABELA 3. Dane strukturalne kompleksu  $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{NHCOS})_2$  [19,21,120]

$r_1$	(Ni-S)	2.172 Å
$r_2$	(Ni-N)	1.896 Å
$r_3$	(C-S)	1.712 Å
$r_4$	(N-N)	1.445 Å
$r_6$	(C=O)	1.290 Å
$r_7, r_8, r_9$	(N-H)	1.04 Å
1	(S-Ni-N)	87.3°
2	(S-Ni-N)	92.7°
3	(Ni-S-C)	105.5°
6	(S-C-O)	123.3°
9	(N-N-H)	120.0°

- 1 Å =  $10^{-10}$  m

- Wyliczona w oparciu o dane z tabeli 3 długość wiązania C-N = 1.33 Å jest zgodna z danymi literaturowymi [120].





Rys. 7. Struktura i współrzędne wewnętrzne kompleksów metali z kwasem monotio-  
karbazydowym.

Stosując wzór (27) otrzymujemy następujący rozkład drgań normalnych względem typów symetrii:

$$a_{Ag} = \frac{1}{4} [1 \cdot 1 \cdot 51 + 1 \cdot 1 \cdot -1 + 1 \cdot 1 \cdot -3 + 1 \cdot 1 \cdot 13] = 15$$

$$a_{Bg} = \frac{1}{4} [1 \cdot 1 \cdot 51 + 1 \cdot -1 \cdot -1 + 1 \cdot 1 \cdot -3 + 1 \cdot -1 \cdot 13] = 9$$

$$a_{Au} = \frac{1}{4} [1 \cdot 1 \cdot 51 + 1 \cdot 1 \cdot -1 + 1 \cdot -1 \cdot -3 + 1 \cdot -1 \cdot 13] = 10$$

$$a_{Bu} = \frac{1}{4} [1 \cdot 1 \cdot 51 + 1 \cdot -1 \cdot -1 + 1 \cdot -1 \cdot -3 + 1 \cdot 1 \cdot 13] = 17$$

Po odjęciu ruchów translacyjnych i rotacyjnych drgania pogrupowano następująco:

$$\Gamma_{osc} = 14 A_g + 7 B_g + 9 A_u + 15 B_u$$

W niniejszej pracy w obliczeniach uwzględniono wszystkie drgania typu  $A_g$  i  $B_u$ . Spośród drgań typu  $A_u$  i  $B_g$  opisano jedynie drgania związane z grupami  $-NH_2$ . Pozostałe drgania typu  $A_u$  i  $B_g$  wykraczające poza płaszczyznę cząsteczki dają przeważnie mało intensywne pasma oscylacyjne w obszarze niskich liczb falowych. Do opisu 35 drgań normalnych wybrano 48 współrzędnych wewnętrznych, w którym 18 współrzędnych opartych jest o chwilowe zmiany długości wiązań oraz 30 - o chwilowe zmiany wartości płaskich kątów molekularnych. W zbiorze współrzędnych wewnętrznych zawarty jest 13 współrzędnych nadmiernych; siedem z nich wiąże się z kątami wokół atomów Ni, C, N, a pozostałe są funkcjami długości wiązań i wartości kątów.

Tabela 4 podaje zbiór współrzędnych symetrii, wśród których uwidoczniono siedem wspomnianych współrzędnych nadmiernych. Pozostałe współrzędne nadmierne zostały znalezione



TABELA 4. Współrzędne symetrii dla kompleksów z kwasem monotiokarbazydowym

	Współrzędna symetrii	Typ drgania <sup>#)</sup>
Ag	$S_1 = (1/\sqrt{2}) \Delta(r_1 + r'_1)$	$\nu_s(\text{Ni-S})$
	$S_2 = (1/\sqrt{2}) \Delta(r_2 + r'_2)$	$\nu_s(\text{Ni-N})$
	$S_3 = (1/\sqrt{2}) \Delta(r_3 + r'_3)$	$\nu_s(\text{C-S})$
	$S_4 = (1/\sqrt{2}) \Delta(r_4 + r'_4)$	$\nu_s(\text{N-N})$
	$S_5 = (1/\sqrt{2}) \Delta(r_5 + r'_5)$	$\nu_s(\text{C-N})$
	$S_6 = (1/\sqrt{2}) \Delta(r_6 + r'_6)$	$\nu_s(\text{C=O})$
	$S_7 = (1/2) \Delta(r_7+r_8+r'_7+r'_8)$	$\nu_s(\text{NH}_2)$
	$S_8 = (1/\sqrt{2}) \Delta(r_9 + r'_9)$	$\nu_s(\text{NH})$
	$S_9 = (1/2) \Delta(\alpha_1+\alpha_2+\alpha'_1+\alpha'_2)$	wsp.nadmierna
	$S_{10} = (1/2) \Delta(\alpha_1-\alpha_2+\alpha'_1-\alpha'_2)$	$\delta_s(\text{N-Ni-S})$
	$S_{11} = (1/\sqrt{2}) \Delta(\alpha_3 + \alpha'_3)$	$\delta_s(\text{Ni-S-C})$
	$S_{12} = (1/\sqrt{6}) \Delta(\alpha_4+\alpha_6+\alpha_7+\alpha'_4+\alpha'_6+\alpha'_7)$	wsp.nadmierna
	$S_{13} = (1/\sqrt{12}) \Delta(2\alpha_4-\alpha_6-\alpha_7+2\alpha'_4-\alpha'_6-\alpha'_7)$	$\delta_s(\text{S-C-N})$
	$S_{14} = (1/2) \Delta(\alpha_6-\alpha_7+\alpha'_6-\alpha'_7)$	$\delta_s(\text{C=O})$
	$S_{15} = (1/\sqrt{6}) \Delta(\alpha_5+\alpha_8+\alpha_9+\alpha'_5+\alpha'_8+\alpha'_9)$	wsp.nadmierna
	$S_{16} = (1/\sqrt{12}) \Delta(2\alpha_5-\alpha_8-\alpha_9+2\alpha'_5-\alpha'_8-\alpha'_9)$	$\delta_s(\text{C-N-N})$
	$S_{17} = (1/2) \Delta(\alpha_8-\alpha_9+\alpha'_8-\alpha'_9)$	$\delta_s(\text{NH})$
	$S_{18} = (1/\sqrt{60}) \Delta(5\alpha_{10}-\alpha_{11}-\alpha_{12}-\alpha_{13}-\alpha_{14}-\alpha_{15}+$ $+5\alpha'_{10}-\alpha'_{11}-\alpha'_{12}-\alpha'_{13}-\alpha'_{14}-\alpha'_{15})$	$\delta_s(\text{Ni-N-N})$
	$S_{19} = (1/\sqrt{40}) \Delta(4\alpha_{11}-\alpha_{12}-\alpha_{13}-\alpha_{14}-\alpha_{15}+4\alpha'_{11}-$ $-\alpha'_{12}+\alpha'_{13}-\alpha'_{14}-\alpha'_{15})$	$\delta_s(\text{NH}_2)$
	$S_{20} = (1/\sqrt{8}) \Delta(\alpha_{12}+\alpha_{13}-\alpha_{14}-\alpha_{15}+\alpha'_{12}+\alpha'_{13}-$ $-\alpha'_{14}-\alpha'_{15})$	$\rho_{w,s}(\text{NH}_2)$
	$S_{21} = (1/\sqrt{12}) \Delta(\alpha_{10}+\alpha_{11}+\alpha_{12}+\alpha_{13}+\alpha_{14}+\alpha_{15}+$ $+\alpha'_{10}+\alpha'_{11}+\alpha'_{12}+\alpha'_{13}+\alpha'_{14}+\alpha'_{15})$	wsp.nadmierna
Bu	$S_{22} = (1/\sqrt{2}) \Delta(r_1 - r'_1)$	$\nu_{as}(\text{Ni-S})$
	$S_{23} = (1/\sqrt{2}) \Delta(r_2 - r'_2)$	$\nu_{as}(\text{Ni-N})$
	$S_{24} = (1/\sqrt{2}) \Delta(r_3 - r'_3)$	$\nu_{as}(\text{C-S})$
	$S_{25} = (1/\sqrt{2}) \Delta(r_4 - r'_4)$	$\nu_{as}(\text{N-N})$

TABELA 4. (dokończenie)

	Współrzędna symetrii	typ drgania <sup>z)</sup>
Bu	$S_{26} = (1/\sqrt{2}) \Delta(r_5 - r'_5)$	$\nu_{as}(C-N)$
	$S_{27} = (1/\sqrt{2}) \Delta(r_6 - r'_6)$	$\nu_{as}(C=O)$
	$S_{28} = (1/2) \Delta(r_7+r_8-r'_7-r'_8)$	$\nu_{as}(NH_2)$
	$S_{29} = (1/\sqrt{2}) \Delta(r_9 - r'_9)$	$\nu_{as}(NH)$
	$S_{30} = (1/\sqrt{2}) \Delta(d_1 - d'_1)$	$\delta_{as}(N-Ni-S)$
	$S_{31} = (1/\sqrt{2}) \Delta(d_2 - d'_2)$	$\delta_{as}(N-Ni-S)$
	$S_{32} = (1/\sqrt{2}) \Delta(d_3 - d'_3)$	$\delta_{as}(Ni-S-C)$
	$S_{33} = (1/\sqrt{6}) \Delta(d_4+d_6+d_7-d'_4-d'_6-d'_7)$	wsp.nadmierna
	$S_{34} = (1/\sqrt{12}) \Delta(2d_4-d_6-d_7-2d'_4+d'_6+d'_7)$	$\delta_{as}(S-C-N)$
	$S_{35} = (1/2) \Delta(d_6-d_7-d'_6+d'_7)$	$\delta_{as}(C=O)$
	$S_{36} = (1/\sqrt{6}) \Delta(d_5+d_8+d_9-d'_5-d'_8-d'_9)$	wsp.nadmierna
	$S_{37} = (1/\sqrt{12}) \Delta(2d_5-d_8-d_9-2d'_5+d'_8+d'_9)$	$\delta_{as}(C-N-N)$
	$S_{38} = (1/2) \Delta(d_8-d_9-d'_8+d'_9)$	$\delta_{as}(NH)$
	$S_{39} = (1/\sqrt{60}) \Delta(5d_{10}-d_{11}-d_{12}-d_{13}-d_{14}-d_{15}$ $-5d'_{10}+d'_{11}+d'_{12}+d'_{13}+d'_{14}+d'_{15})$	$\delta_{as}(Ni-N-N)$
$S_{40} = (1/\sqrt{40}) \Delta(4d_{11}-d_{12}-d_{13}-d_{14}-d_{15}-4d'_{11}$ $+d'_{12}+d'_{13}+d'_{14}+d'_{15})$	$\delta_{as}(NH_2)$	
$S_{41} = (1/\sqrt{8}) \Delta(d_{12}+d_{13}-d_{14}-d_{15}-d'_{12}-d'_{13}+$ $+d'_{14}+d'_{15})$	$\rho_{w,as}(NH_2)$	
$S_{42} = (1/\sqrt{12}) \Delta(d_{10}+d_{11}+d_{12}+d_{13}+d_{14}+d_{15}$ $-d'_{10}-d'_{11}-d'_{12}-d'_{13}-d'_{14}-d'_{15})$	wsp.nadmierna	
Au	$S_{43} = (1/2) \Delta(r_7-r_8-r'_7+r'_8)$	$\nu_{as}(NH_2)$
	$S_{44} = (1/\sqrt{8}) \Delta(d_{12}-d_{13}-d_{14}+d_{15}-d'_{12}+d'_{13}$ $+d'_{14}-d'_{15})$	$\rho_{t,as}(NH_2)$
	$S_{45} = (1/\sqrt{8}) \Delta(d_{12}-d_{13}-d_{14}-d_{15}-d'_{12}+d'_{13}$ $-d'_{14}+d'_{15})$	$\rho_{r,as}(NH_2)$
Bg	$S_{46} = (1/2) \Delta(r_7-r_8+r'_7-r'_8)$	$\nu_s(NH_2)$
	$S_{47} = (1/\sqrt{8}) \Delta(12^- 13^- 14^+ 15^+ 12^- 13^-$ $- 14^+ 15^+)$	$\rho_{t,s}(NH_2)$
	$S_{48} = (1/\sqrt{8}) \Delta(d_{12}-d_{13}+d_{14}-d_{15}+d'_{12}-d'_{13}$ $+d'_{14}-d'_{15})$	$\rho_{r,s}(NH_2)$

z) oznaczenie jak w tabeli 12.



przez program o czym świadczy poprawna ilość (13) częstości "zerowych" w końcowym rezultacie obliczeń. W zbiorze współrzędnych symetrii nie użyto tradycyjnego sposobu opisu deformacji pierścieni chelatowych. Wprowadzono współrzędne zawierające pary odpowiadających sobie kątów z obydwu pierścieni deformujących się symetrycznie podczas drgań typu  $A_g$  i antysymetrycznie dla drgań typu  $B_u$ . Grupy  $NH_2$  potraktowano jako tetraedryczne opisując wyraźnie symetryczne i antysymetryczne drgania typu rozciągającego, zginającego, wachlarzowego, skręcającego i kołyszącego. Wstępne wartości stałych siłowych rozciągających (K), zginających (H) i repulsyjnych (F) przyjęto częściowo z wyników analizy współrzędnych normalnych takich cząsteczek jak dwuchlorek dwusemikarbazydowy miedzi [23], dwutiosemikarbazydan niklu [24] oraz kompleksy metali przejściowych z glicyną [19]. W obliczeniach przewidziano użycie do 42 stałych siłowych "oddziaływań" wynikających z modyfikacji prostego pola potencjału Urey'a-Bradley'a. Stałe te na początku przyjęto jako równe zeru. Dopiero w sytuacji kiedy przy użyciu stałych H, K, F niemożliwym było polepszenie zgodności liczb falowych obliczonych z obserwowanymi, niektórym stałym "oddziaływań" nadano wartości niezerowe włączając je do obliczeń. Tabela 5 zawiera końcowy zbiór wszystkich stałych siłowych dla  $Ni(NH_2NHCOS)_2$ , dla których liczby falowe obliczone, najlepiej odpowiadają obserwowanym (maksymalny błąd względny wynosi 1.90%). W tabeli 6 porównano obliczone położenia pasm z obserwowanymi wraz z podaniem ich teoretycznej interpretacji na podstawie rozkładu energii potencjalnej. Widma oscylacyjne kompleksu zwykłego i deuterowanego przedstawiono na rys. 8 i 9.

TABELA 5. Stałe siłowe dla  $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{NHCOS})_2$  <sup>z</sup>

$K(\text{Ni-S}) = 1.16$	$H(\text{S-Ni-N}) = 0.20$	$F(\text{S...N}) = 0.11$
$K(\text{Ni-N}) = 1.08$	$H(\text{S-Ni-N}) = 0.32$	$F(\text{S...N}) = 0.52$
$K(\text{C-S}) = 1.55$	$H(\text{Ni-S-C}) = 0.57$	$F(\text{Ni...C}) = 0.13$
$K(\text{N-N}) = 2.90$	$H(\text{S-C-N}) = 0.20$	$F(\text{S...N}) = 0.12$
$K(\text{C-N}) = 4.70$	$H(\text{C-N-N}) = 0.15$	$F(\text{C...N}) = 0.10$
$K(\text{C=O}) = 7.80$	$H(\text{O=C-S}) = 0.85$	$F(\text{S...O}) = 2.30$
$K(\text{NH}_2) = 5.30$	$H(\text{O=C-N}) = 0.67$	$F(\text{N...O}) = 1.40$
$K(\text{NH}) = 4.80$	$H(\text{C-N-H}) = 0.47$	$F(\text{C...H}) = 0.23$
	$H(\text{N-N-H}) = 0.21$	$F(\text{N...H}) = 0.44$
	$H(\text{Ni-N-N}) = 0.21$	$F(\text{Ni...N}) = 0.35$
	$H(\text{H-N-H}) = 0.57$	$F(\text{H...H}) = 0.06$
	$H(\text{Ni-N-H}_2) = 0.20$	$F(\text{Ni...H}) = 0.15$
	$H(\text{N-N-H}_2) = 0.29$	$F(\text{N...H}) = 0.63$
		$C(\text{H...H}) = 0.10$
		$C(\text{O...H}) = 0.15$
		$C(\text{S...H}) = 0.10$
$f(r_1...r_1) = -0.10$	$f(r_5...d_5) = -0.10$	$\alpha(\text{NH}_2) = -0.05$
$f(r_7...r_2) = 0.10$	$f(r_5...d_7) = -0.18$	
$f(r_3...r_5) = -0.16$	$f(r_5...d_8) = -0.06$	
$f(r_2...d_2) = -0.10$	$f(d_1...d_2) = 0.10$	
$f(r_2...d_{10}) = -0.10$	$f(d_2...d_{10}) = 0.40$	
$f(r_3...d_4) = 0.20$	$f(d_2...d_{12}) = -0.25$	
$f(r_4...d_9) = 0.18$	$f(d_5...d_7) = 0.10$	
$f(r_4...d_{14}) = 0.11$	$f(d_5...d_{14}) = 0.10$	

<sup>z</sup> - Stałe siłowe podano w mdyn/Å, co odpowiada  $10^2$  N/m

<sup>xx</sup> Stała naprężenia wewnętrznego w mdyn/Å co odpowiada  $10^{-18}$  Nm

<sup>xxx</sup> Stałe repulsyjne dla konfiguracji typu "cis."



TABELA 6. Obserwowane i obliczone położenia pasm w widmach oscylacyjnych  $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{NHCOS})_2^{\text{III}}$

1	$\text{Ni}(\text{NH}_2\text{NHCOS})_2$		$\text{Ni}(\text{ND}_2\text{NDCOS})_2$		Drganie charakterystyczne	Rozkład energii potencjalnej w % <sup>III</sup>
	Obs.	Obl.	Obs.	Obl.		
Ag	$\nu_1$	3175	3190	2300	2307	$\nu(\text{NH}_2)$ $S_7(99)$
	$\nu_2$	-	3069	-	2242	$\nu(\text{NH})$ $S_8(99)$
	$\nu_3$	1625	1620	1585	1599	$\nu(\text{C=O})$ $S_6(48), S_5(25), S_{17}(16)$
	$\nu_4$	1547	1576	1162	1151	$\delta(\text{NH}_2)$ $S_{19}(92)$
	$\nu_5$	1450	1452	1125	1112	$\delta(\text{NH})$ $S_{17}(73), S_6(21)$
	$\nu_6$	1330	1319	1290	1305	$\nu(\text{C-N})$ $S_5(26), S_6(18), S_{20}(17)$
	$\nu_7$	1176	1180	910	912	$\rho_w(\text{NH}_2)$ $S_{20}(65), S_4(9), S_5(8)$
	$\nu_8$	1085	1082	1025	1039	$\nu(\text{N-N})$ $S_4(42), S_{14}(33)$
	$\nu_9$	708	718	696	703	$\nu(\text{C-S})$ $S_3(48), S_{13}(14)$
	$\nu_{10}$	612	618	590	591	$\delta(\text{C=O})$ $S_{14}(35), S_{16}(16), S_{13}(12)$
	$\nu_{11}$	-	560	-	534	def. pierśc. $S_{18}(33), S_3(19), S_{16}(14), S_2(13)$
	$\nu_{12}$	452	454	-	439	$\nu(\text{Ni-N})$ $S_2(35), S_{13}(25), S_3(15), S_{11}(13)$
	$\nu_{13}$	300	305	298	298	def. pierśc. $S_{11}(40), S_{10}(24), S_2(11), S_{13}(11)$
	$\nu_{14}$	238	238	235	236	$\nu(\text{Ni-S})$ $S_1(63), S_2(16)$
Bu	$\nu_{15}$	3170	3191	2325	2308	$\nu(\text{NH}_2)$ $S_{28}(99)$
	$\nu_{16}$	3070	3069	2270	2242	$\nu(\text{NH})$ $S_{29}(99)$
	$\nu_{17}$	1620	1620	1600	1600	$\nu(\text{C=O})$ $S_{27}(48), S_{26}(25), S_{38}(16)$
	$\nu_{18}$	1582	1576	1170	1152	$\delta(\text{NH}_2)$ $S_{40}(92)$

TABELA 6. (dokończenie)

	1	2	3	4	5	6	7
Bu	$\nu_{19}$	1450	1452	1126	1113	$\delta(\text{NH})$	$S_{38}(73), S_{27}(21)$
	$\nu_{20}$	1325	1321	1320	1305	$\nu(\text{C-N})$	$S_{26}(26), S_{27}(18), S_{41}(17), S_{35}(11)$
	$\nu_{21}$	1182	1182	910	912	$\rho_w(\text{NH}_2)$	$S_{41}(65), S_{25}(11)$
	$\nu_{22}$	1084	1084	1024	1042	$\nu(\text{N-N})$	$S_{25}(40), S_{35}(33)$
	$\nu_{23}$	685	688	670	679	$\nu(\text{C-S})$	$S_{24}(42), S_{34}(15), S_{25}(12)$
	$\nu_{24}$	658	658	630	621	$\delta(\text{C=O})$	$S_{35}(23), S_{23}(18), S_{39}(14)$
	$\nu_{25}$	627	627	610	611	def. pierśc.	$S_{24}(28), S_{39}(18), S_{31}(17), S_{35}(12)$
	$\nu_{26}$	520	520	505	505	$\nu(\text{Ni-N})$	$S_{23}(63), S_{34}(17),$
	$\nu_{27}$	381	381	380	378	$\nu(\text{Ni-S})$	$S_{22}(60), S_{34}(10), S_{37}(10)$
	$\nu_{28}$	335	335	332	332	def. pierśc.	$S_{32}(45), S_{30}(15), S_{34}(10), S_{39}(10)$
	$\nu_{29}$	156	156	152	152	$\delta(\text{S-Ni-N})$	$S_{31}(56), S_{25}(10)$
	Au	$\nu_{30}$	3190	3229	3290	2374	$\nu(\text{NH}_2)$
$\nu_{31}$		1195	1196	895	883	$\rho_t(\text{NH}_2)$	$S_{44}(90)$
$\nu_{32}$		710	720	560	556	$\rho_r(\text{NH}_2)$	$S_{45}(75), S_{44}(25)$
Bg	$\nu_{33}$	-	3229	2380	2374	$\nu(\text{NH}_2)$	$S_{46}(100)$
	$\nu_{34}$	1190	1195	-	883	$\rho_t(\text{NH}_2)$	$S_{47}(90)$
	$\nu_{35}$	-	714	-	548	$\rho_r(\text{NH}_2)$	$S_{48}(75), S_{47}(25)$
Pasma nie uwzględnione w obliczeniach							
			1370			$2\nu(\text{C-S}) + \nu(\text{C-N})$	
			480			$\pi(\text{C=O})$	
			448			$\pi_{\text{S}}^{\text{as}}(\text{C=O})$	
	240		220			?	
			220			?	
	132					drg. sieci	
	110					drg. sieci	

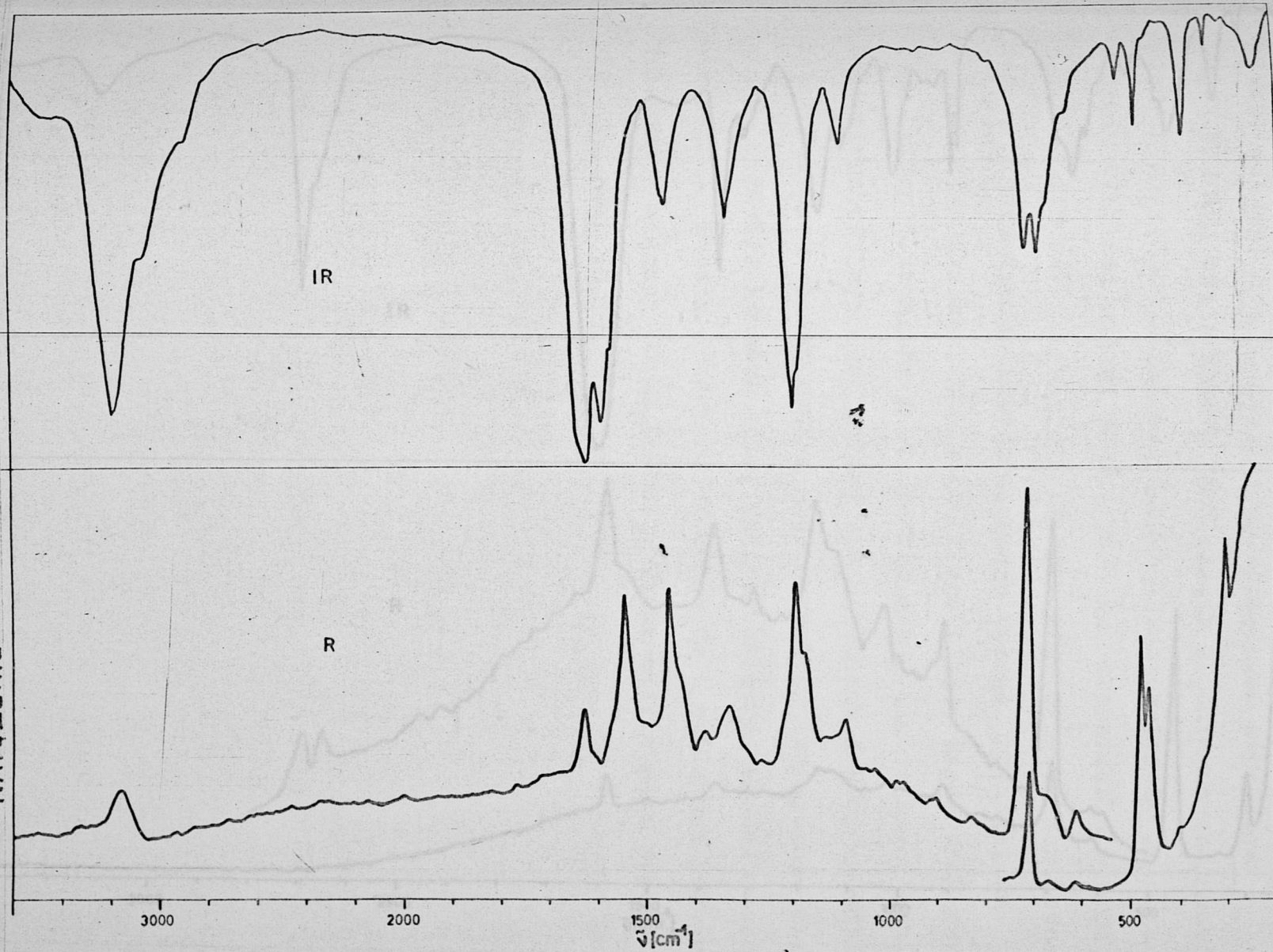
• Położenie pasm podano w  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\lambda[\text{m}] = 1/10^3 \nu[\text{cm}^{-1}]$

••••• Dla cząsteczki niedeuterowanej.



— ABSORPCJA

— NATEŻENIE



Rys. 8. Widma oscylacyjne kompleksu  $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{NHCOS})_2$ .

ABSORPCJA

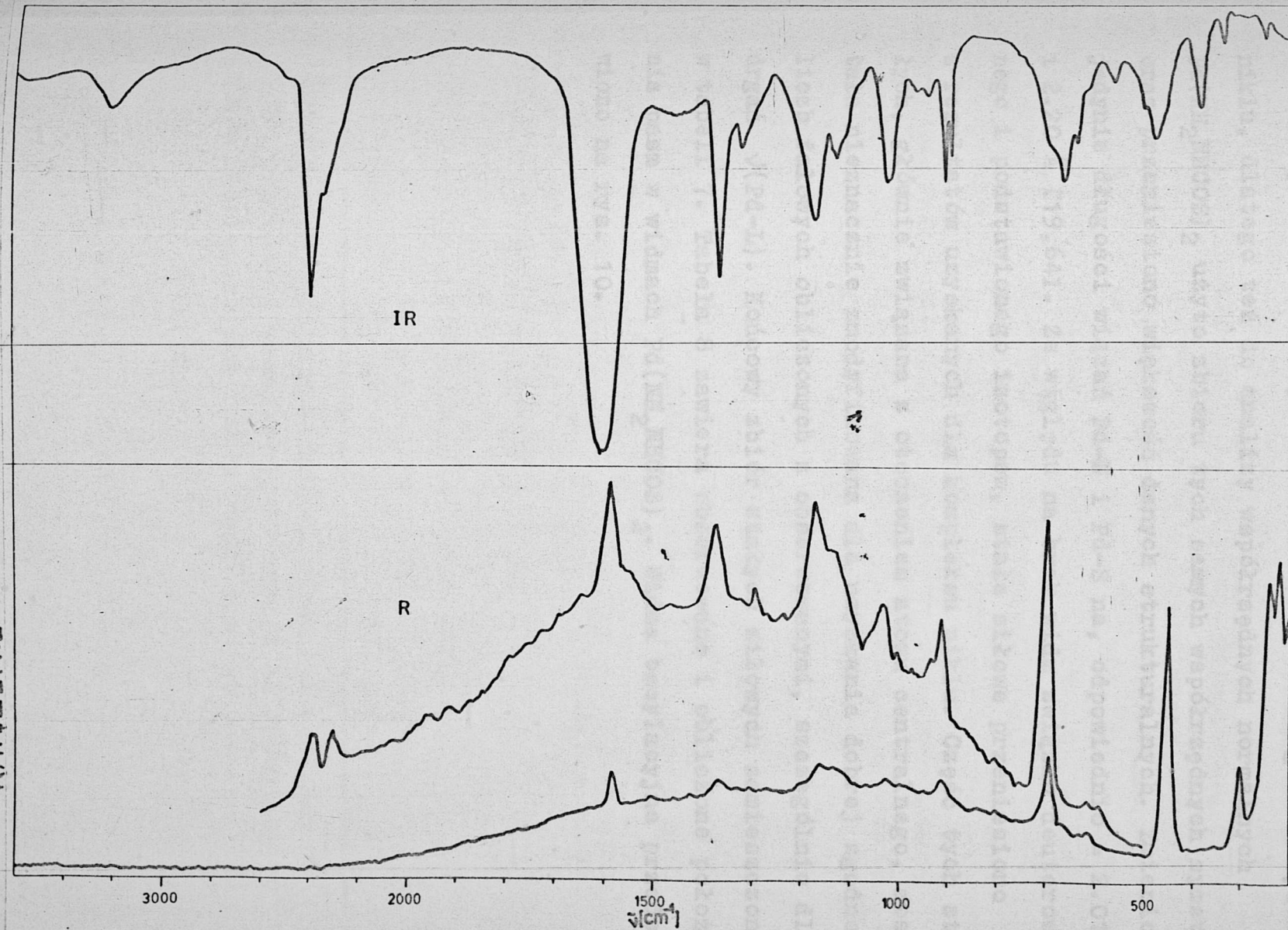


IR

NATĘŻENIE



R



Rys. 9. Widma oscylacyjne kompleksu  $Ni(ND_2NDCO\dot{S})_2$ .



## IX.2. Analiza współrzędnych normalnych $\text{Pd}(\text{NH}_2\text{NHCOS})_2$

Kompleks palladu jest strukturalnym analogiem kompleksu niklu, dlatego też do analizy współrzędnych normalnych  $\text{Pd}(\text{NH}_2\text{NHCOS})_2$  użyto zbioru tych samych współrzędnych symetrii oraz przeniesiono większość danych strukturalnych. Zmieniono jedynie długości wiązań Pd-N i Pd-S na, odpowiednio = 2.01 i 2.20 Å [19,64]. Ze względu na brak widm związku deuterowanego i podstawionego izotopem, stałe siłowe przeniesiono z rezultatów uzyskanych dla kompleksu niklu. Część tych stałych, głównie związana z otoczeniem atomu centralnego, została nieznacznie zmodyfikowana dla uzyskania dobrej zgodności liczb falowych obliczonych z obserwowanymi, szczególnie dla drgań  $\nu(\text{Pd-L})$ . Końcowy zbiór stałych siłowych zamieszczono w tabeli 7. Tabela 8 zawiera obserwowane i obliczone położenia pasm w widmach  $\text{Pd}(\text{NH}_2\text{NHCOS})_2$ . Widma oscylacyjne przedstawiono na rys. 10.

TABELA 7. Zbiór stałych siłowych dla  $\text{Pd}(\text{NH}_2\text{NHCOS})_2$  <sup>35</sup>

$K(\text{Pd-S}) = 1.09$	$H(\text{S-Pd-N}) = 0.58$	$F(\text{S...N}) = 0.11$
$K(\text{Pd-N}) = 0.76$	$H(\text{S-Pd-N}) = 0.32$	$F(\text{S...N}) = 0.52$
$K(\text{C-S}) = 1.55$	$H(\text{Pd-S-C}) = 0.63$	$F(\text{Pd...C}) = 0.13$
$K(\text{N-N}) = 2.90$	$H(\text{S-C-N}) = 0.10$	$F(\text{S...N}) = 0.12$
$K(\text{C-N}) = 4.70$	$H(\text{C-N-N}) = 0.15$	$F(\text{C...N}) = 0.21$
$K(\text{C=O}) = 7.80$	$H(\text{O=C-S}) = 0.80$	$F(\text{S...O}) = 2.10$
$K(\text{NH}_2) = 5.23$	$H(\text{O=C-N}) = 0.67$	$F(\text{N...O}) = 1.40$
$K(\text{NH}) = 4.71$	$H(\text{C-N-H}) = 0.47$	$F(\text{C...H}) = 0.23$
	$H(\text{N-N-H}) = 0.21$	$F(\text{N...H}) = 0.44$
	$H(\text{Pd-N-N}) = 0.31$	$F(\text{Pd-N}) = 0.35$
	$H(\text{H-N-H}) = 0.57$	$F(\text{H...H}) = 0.06$
	$H(\text{Pd-N-H}_2) = 0.20$	$F(\text{Pd...H}) = 0.13$
	$H(\text{N-N-H}_2)^* = 0.28$	$F(\text{N...H}) = 0.63$

=====

$f(r_1...r_1') = -0.30$	$f(r_4...d_{15}) = 0.07$	$C(\text{H...H}) = 0.10$
$f(r_3...r_5) = -0.16$	$f(r_5...d_5) = -0.10$	$C(\text{O...H}) = 0.15$
$f(r_4...r_5) = -0.16$	$f(r_5...d_7) = -0.18$	$C(\text{S...H}) = 0.10$
$f(r_2...d_2) = -0.10$	$f(r_5...d_8) = -0.05$	
$f(r_2...d_{10}) = -0.10$	$f(d_1...d_2) = 0.10$	$\alpha(\text{NH}_2) = -0.05$
$f(r_3...d_4) = 0.28$	$f(d_2...d_{10}) = 0.40$	
$f(r_4...d_9) = 0.18$	$f(d_2...d_{13}) = -0.18$	
	$f(d_3...d_6) = 0.18$	
	$f(d_5...d_7) = 0.10$	
	$f(d_5...d_{14}) = 0.10$	

- <sup>35</sup> Stałe siłowe podano w mdyn/Å co odpowiada  $10^2$  N/m  
<sup>36</sup> Stała naprężenia wewnętrznego w mdyn/Å co odpowiada  $10^{-18}$  N/m  
<sup>37</sup> Stałe repulsyjne dla konfiguracji typu "cis".



TABELA 8. Obserwowane i obliczone położenia pasm w widmach oscylacyjnych  $\text{Pd}(\text{NH}_2\text{NHCOS})_2$  <sup>32</sup>

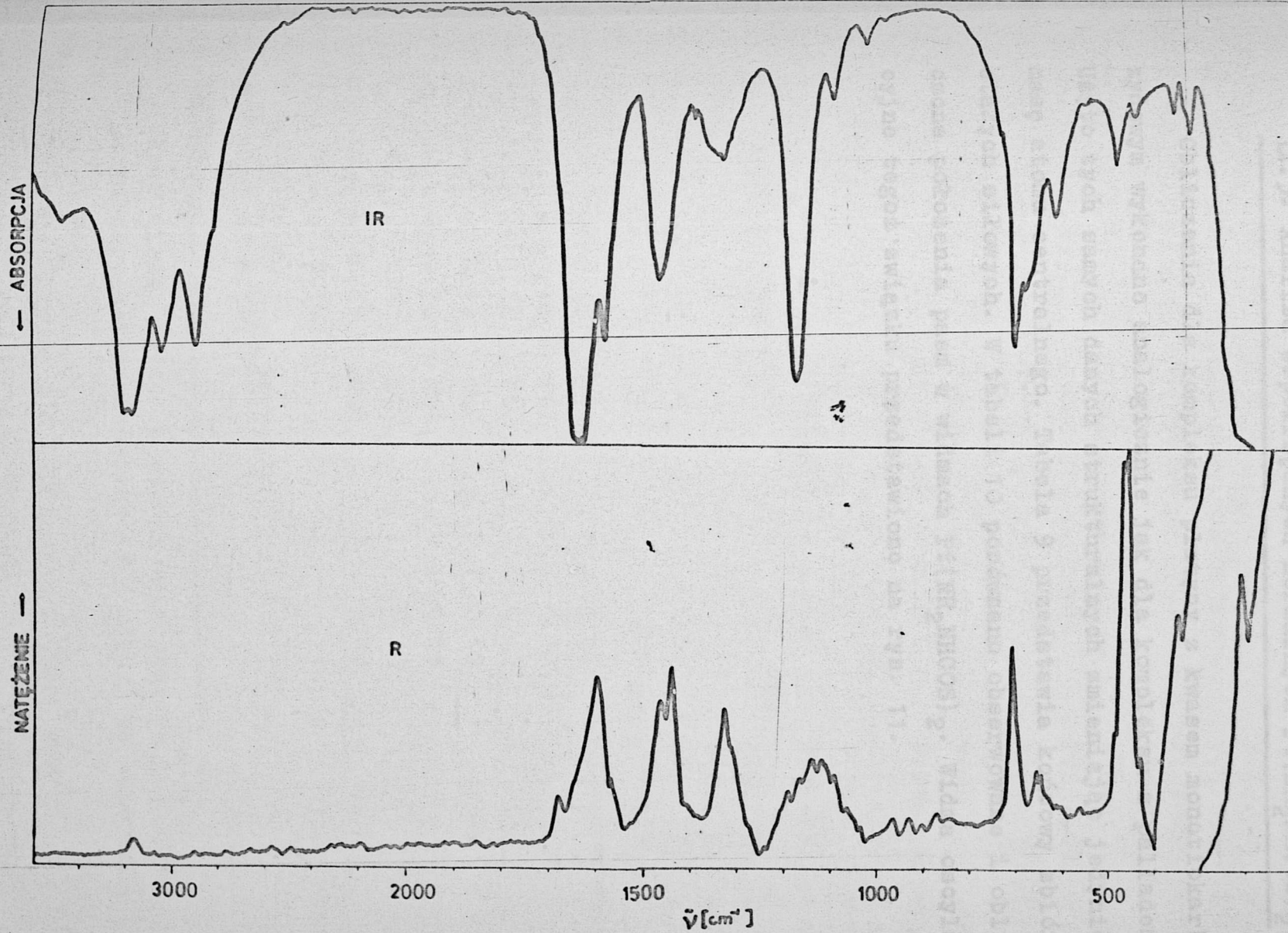
1	2	Położenie pasm [cm <sup>-1</sup> ]		5	6
		3	4		
Ag	1	3160	3169	ν(NH <sub>2</sub> )	S <sub>7</sub> (99)
	2	-	3045	ν(NH)	S <sub>8</sub> (99)
	3	1596	1610	ν(C=O)	S <sub>6</sub> (47)+S <sub>5</sub> (25)+S <sub>17</sub> (17)
	4	1566	1576	δ(NH) <sub>2</sub>	S <sub>19</sub> (93)
	5	1450	1450	δ(NH)	S <sub>17</sub> (72)+S <sub>6</sub> (22)
	6	1325	1318	ν(C-N)	S <sub>5</sub> (30)+S <sub>6</sub> (18)+S <sub>20</sub> (14)+S <sub>14</sub> (11)
	7	1182	1175	ρ <sub>w</sub> (CH <sub>2</sub> )	S <sub>20</sub> (68)
	8	1080	1079	ν(N-N)	S <sub>4</sub> (48)+S <sub>14</sub> (29)
	9	702	707	ν(C-S)	S <sub>3</sub> (44)+S <sub>13</sub> (12)+S <sub>14</sub> (11)+S <sub>10</sub> (10)
	10	-	618	δ(C=O)	S <sub>14</sub> (28)+S <sub>16</sub> (21)+S <sub>18</sub> (16)+S <sub>13</sub> (15)
	11	563	557	def. pierśc.	S <sub>3</sub> (31)+S <sub>18</sub> (29)+S <sub>16</sub> (12)
	12	433	433	ν(Pd-N)	S <sub>2</sub> (35)+S <sub>13</sub> (26)+S <sub>11</sub> (17)
	13	310	308	def. pierśc.	S <sub>11</sub> (39)+S <sub>10</sub> (28)+S <sub>2</sub> (13)
	14	219	219	ν(Pd-S)	S <sub>1</sub> (62)+S <sub>2</sub> (16)
Bu	15	3170	3169	ν(NH <sub>2</sub> )	S <sub>28</sub> (99)
	16	3045	3045	ν(NH)	S <sub>29</sub> (99)
	17	1625	1610	ν(C=O)	S <sub>27</sub> (47)+S <sub>26</sub> (25)+S <sub>38</sub> (17)
	18	1578	1576	δ(NH <sub>2</sub> )	S <sub>40</sub> (93)
	19	1464	1450	δ(NH)	S <sub>38</sub> (72)+S <sub>27</sub> (23)
	20	1330	1319	ν(C-N)	S <sub>26</sub> (20)+S <sub>27</sub> (18)+S <sub>41</sub> (14)+S <sub>35</sub> (11)
	21	1170	1175	ρ <sub>w</sub> (NH <sub>2</sub> )	S <sub>41</sub> (68)
	22	1090	1081	ν(N-N)	S <sub>25</sub> (46)+S <sub>35</sub> (29)
	23	680	680	ν(C-S)	S <sub>24</sub> (40)+S <sub>35</sub> (14)+S <sub>25</sub> (13)+S <sub>26</sub> (10)
	24	650	646	δ(C=O)	S <sub>35</sub> (23)+S <sub>37</sub> (17)+S <sub>39</sub> (15)+S <sub>34</sub> (15)
	25	615	610	def. pierśc.	S <sub>24</sub> (37)+S <sub>39</sub> (23)+S <sub>37</sub> (13)+S <sub>31</sub> (12)
	26	450	450	ν(Pd-N)	S <sub>23</sub> (64)+S <sub>34</sub> (23)
	27	352	352	ν(Pd-S)	S <sub>22</sub> (61)+S <sub>32</sub> (16)
	28	325	324	def. pierśc.	S <sub>32</sub> (35)+S <sub>30</sub> (32)+S <sub>34</sub> (11)
	29	152	152	δ(S-Ni-N)	S <sub>31</sub> (65)

TABELA 8. (dokończenie)

1	2	3	4	5	6
Au	30	3210	3207	$\nu(\text{NH}_2)$	$S_{43}(100)$
	31	1178	1187	$\rho_t(\text{NH}_2)$	$S_{44}(92)$
	32	703	706	$\rho_w(\text{NH}_2)$	$S_{45}(76+S_{44}(24))$
Bg	33	-	3207	$\nu(\text{NH}_2)$	$S_{46}(100)$
	34	1190	1187	$\rho_t(\text{NH}_2)$	$S_{47}(92)$
	35	-	703	$\rho_w(\text{NH}_2)$	$S_{48}(76)+S_{47}(24)$
Pasma nieuwzględnione w obliczeniach					
		3480		$\text{H}_2\text{O}?$	
		2900		$2\sigma(\text{NH})$	
		1018		?	

\* Położenie pasm podano w  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\lambda[\text{m}] = 1/10^2 \tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$





Rys. 10. Widma  $\text{Pd}(\text{NH}_2\text{NHCOS})_2$ .

IX.3. Analiza współrzędnych normalnych  $Pt(NH_2NHCOS)_2$

Obliczenia dla kompleksu platyny z kwasem monotiokarbazydowym wykonano analogicznie jak dla kompleksu z palladem. Użyto tych samych danych strukturalnych zmieniając jedynie masę atomu centralnego. Tabela 9 przedstawia końcowy zbiór stałych siłowych. W tabeli 10 porównano obserwowane i obliczone położenia pasm w widmach  $Pt(NH_2NHCOS)_2$ . Widna oscylacyjna tegoż związku przedstawiono na rys. 11.



TABELA 9. Zbiór stałych siłowych dla  $\text{Pt}(\text{NH}_2\text{NHCOS})_2$  <sup>z</sup>

K(Pt-S) = 1.30	H(S-Pt-N) = 0.70	F(S...N) = 0.11
K(Pt-N) = 0.74	H(S-Pt-N) = 0.32	F(S...N) = 0.52
K(C-S) = 1.55	H(Pt-S-C) = 0.63	F(Pt-C) = 0.13
K(N-N) = 2.90	H(S-C-N) = 0.10	F(S-N) = 0.12
K(C-N) = 4.70	H(C-N-N) = 0.15	F(C-N) = 0.10
K(C=O) = 7.80	H(O=C-S) = 0.80	F(S...O) = 2.10
K(NH <sub>2</sub> ) = 5.30	H(O=C-N) = 0.67	F(N...O) = 1.40
K(NH) = 4.71	H(C-N-H) = 0.44	F(C...H) = 0.23
	H(N-N-H) = 0.21	F(N...H) = 0.44
	H(Pt-N-N) = 0.10	F(Pt...N) = 0.45
	H(H-N-H) = 0.56	F(H...H) = 0.06
	H(Pt-N-H <sub>2</sub> ) = 0.21	F(Pt...H) = 0.13
	H(N-N-H <sub>2</sub> ) = 0.34	F(N...H) = 0.63
		<del>###</del>
		C(H...H) = 0.10
		C(O...H) = 0.15 <sup>z</sup>
		C(S...H) = 0.10
		<del>###</del>
$f(r_1 \dots r_1) = -0.30$	$f(r_5 \dots d_8) = -0.06$	$\alpha(\text{NH}_2) = -0.05$
$f(r_3 \dots r_5) = -0.16$	$f(d_1 \dots d_2) = 0.10$	
$f(r_4 \dots r_5) = -0.16$	$f(d_2 \dots d_{10}) = 0.40$	
$f(r_1 \dots d_3) = 0.12$	$f(d_2 \dots d_{13}) = -0.18$	
$f(r_2 \dots d_2) = -0.10$	$f(d_3 \dots d_6) = 0.18$	
$f(r_2 \dots d_{10}) = -0.10$	$f(d_5 \dots d_7) = 0.10$	
$f(r_4 \dots d_5) = -0.15$	$f(d_5 \dots d_{14}) = 0.25$	
$f(r_4 \dots d_9) = 0.18$		
$f(r_5 \dots d_5) = -0.10$		
$f(r_5 \dots d_7) = -0.18$		

<sup>z</sup> Stałe siłowe podano w mdyn/Å co odpowiada 10<sup>2</sup> N/m

~~###~~ Stała naprężenia wewnętrznego w mdyn/Å co odpowiada 10<sup>18</sup> N.m

~~###~~ Stałe repulsyjne dla konfiguracji typu "cis."

TABELA 10. Obserwowane i obliczone położenia pasm w widmach oscylacyjnych  $\text{Pt}(\text{NH}_2\text{NHCOS})_2^{\text{H}}$

	√	Położenie pasm [cm <sup>-1</sup> ]		Drganie charakte- rystyczne	Rozkład energii potencjalnej w %
		Obs.	Obl.		
1	2	3	4	5	6
Ag	1	3160	3188	√(NH <sub>2</sub> )	S <sub>7</sub> (99)
	2	3050	3046	√(NH)	S <sub>8</sub> (99)
	3	1592	1606	√(C=O)	S <sub>6</sub> (49)+S <sub>5</sub> (21)+S <sub>17</sub> (16)
	4	1580	1587	δ̄(NH <sub>2</sub> )	S <sub>19</sub> (82)
	5	1432	1439	δ̄(NH)	S <sub>17</sub> (73)+S <sub>6</sub> (22)
	6	1327	1333	√(C-N)	S <sub>5</sub> (22)+S <sub>20</sub> (28)+S <sub>19</sub> (14)+ S <sub>14</sub> (11)
	7	1225	1221	ρ <sub>w</sub> (NH <sub>2</sub> )	S <sub>20</sub> (41)+S <sub>4</sub> (24)+S <sub>5</sub> (14)
	8	1092	1087	√(N-N)	S <sub>4</sub> (33)+S <sub>14</sub> (33)
	9	704	716	√(C-S)	S <sub>3</sub> (49)+S <sub>13</sub> (12)+S <sub>4</sub> (10)
	10	-	613	δ̄(C=O)	S <sub>14</sub> (42)+S <sub>13</sub> (13)+S <sub>16</sub> (12)
	11	528	528	def. pierśc.	S <sub>18</sub> (35)+S <sub>16</sub> (18)+S <sub>3</sub> (15)+S <sub>2</sub> (10)
	12	-	424	√(Pt-N)	S <sub>2</sub> (33)+S <sub>13</sub> (27)+S <sub>11</sub> (15)+S <sub>3</sub> (13)
	13	315	314	def. pierśc.	S <sub>11</sub> (43)+S <sub>10</sub> (23)+S <sub>14</sub> (14)+S <sub>2</sub> (11)
	14	-	225	√(Pt-S)	S <sub>1</sub> (62)+S <sub>2</sub> (17)
Bu	15	3185	2187	√(NH <sub>2</sub> )	S <sub>28</sub> (99)
	16	3040	3045	√(NH)	S <sub>29</sub> (99)
	17	1620	1606	√(C=O)	S <sub>27</sub> (49)+S <sub>26</sub> (21)+S <sub>38</sub> (15)
	18	1586	1587	δ̄(NH <sub>2</sub> )	S <sub>40</sub> (82)
	19	1450	1438	δ̄(NH)	S <sub>38</sub> (73)+S <sub>27</sub> (22)
	20	1338	1334	√(C-N)	S <sub>26</sub> (22)+S <sub>41</sub> (28)+S <sub>40</sub> (14)+ S <sub>35</sub> (11)
	21	1220	1222	ρ <sub>w</sub> (NH <sub>2</sub> )	S <sub>41</sub> (41)+S <sub>25</sub> (25)+S <sub>26</sub> (14)
	22	1096	1088	√(N-N)	S <sub>25</sub> (31)+S <sub>35</sub> (30)
	23	693	687	√(C-S)	S <sub>24</sub> (52)+S <sub>25</sub> (14)
	24	641	641	δ̄(C=O)	S <sub>35</sub> (44)+S <sub>26</sub> (10)
	25	575	575	def. pierśc.	S <sub>39</sub> (29)+S <sub>37</sub> (20)+S <sub>24</sub> (11)+ +S <sub>31</sub> (10)

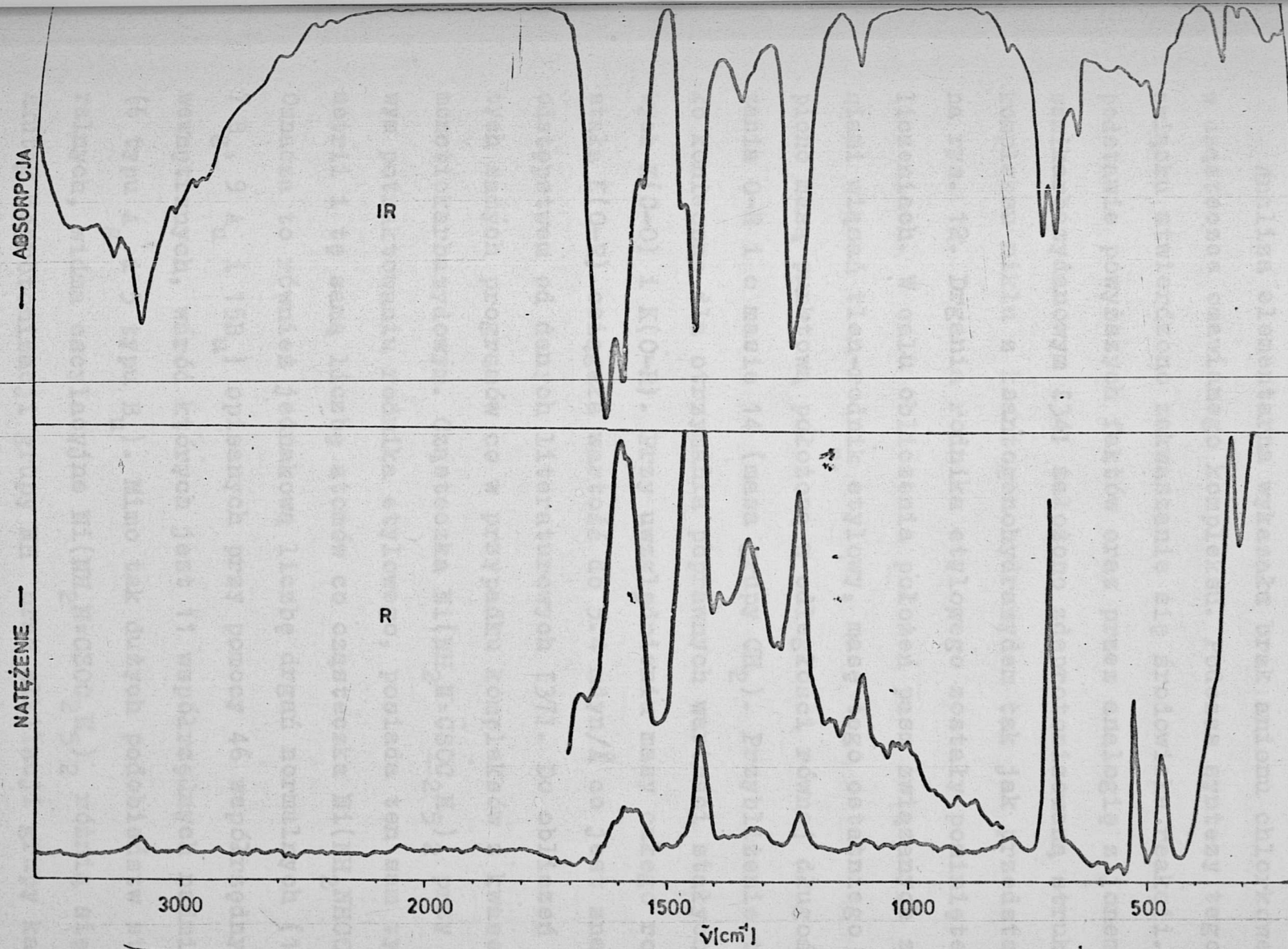


TABELA 10 (dokończenie)

1	2	3	4	5	6
Bu	26	435	435	$\nu(\text{Pt-N})$	$S_{23}(60)+S_{34}(23)$
	27	337	337	$\nu(\text{Pt-S})$	$S_{22}(44)+S_{32}(29)$
	28	295	295	def. pierście	$S_{30}(27)+S_{32}(26)+S_{22}(21)+$ $+S_{34}(13)$
	29	-	133	$\delta(\text{S-Ni-N})$	$S_{31}(57)$
-----					
Au	30	3280	3227	$\nu(\text{N-H})$	$S_{43}(100)$
	31	1235	1233	$\rho_t(\text{NH}_2)$	$S_{44}(89)$
	32	720	717	$\rho_r(\text{NH}_2)$	$S_{45}(73)+S_{44}(27)$
-----					
Bg	33	-	3227	$\nu(\text{N-H})$	$S_{46}(100)$
	34	1225	1232	$\rho_t(\text{NH}_2)$	$S_{47}(89)$
	35	-	715	$\rho_r(\text{NH}_2)$	$S_{48}(73)+S_{47}(27)$
-----					
Pasma nie uwzględnione w obliczeniach					
		3460		$\text{H}_2\text{O?}$	
		2900		$2\nu(\text{C=O})$	
=====					

≡ Położenie pasm podano w  $\text{cm}^{-1}$ ;

$$\lambda[\text{m}] = 1/10^3 \tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$$



Rys. 11. Widma  $\text{Pt}(\text{NH}_2\text{NHCOS})_2$ .

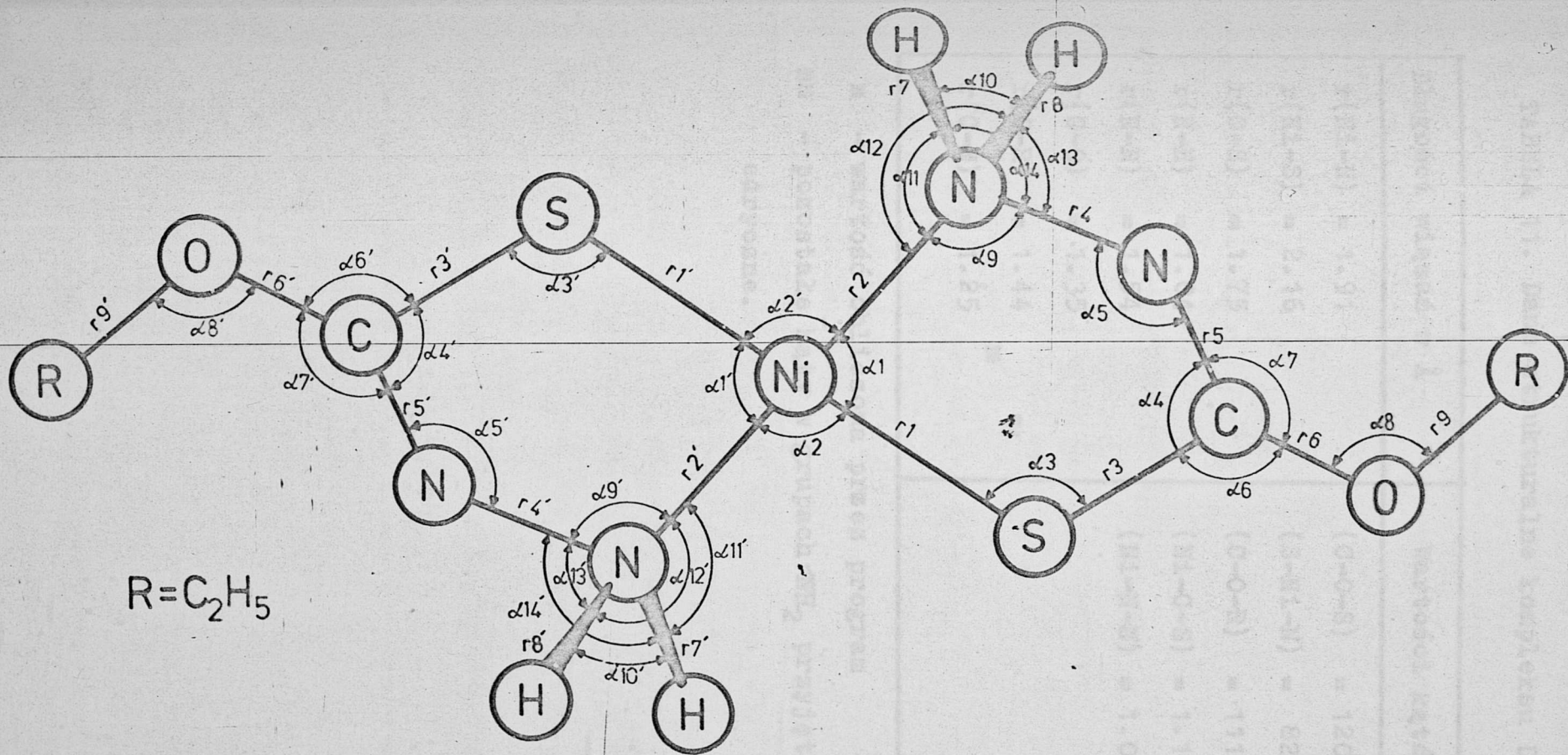


IX.4. Analiza współrzędnych normalnych  $Ni(NH_2N=CSOC_2H_5)_2$

Analiza elementarna wykazała brak anionu chlorkowego w cząsteczce omawianego kompleksu. Podczas syntezy tegoż związku stwierdzono zakwaszanie się środowiska reakcji. Na podstawie powyższych faktów oraz przez analogię z jonem tiosemikarbazydanowym [34] założono zdeprotonizowaną strukturę kompleksu niklu z ksantogenohydrazidem tak jak przedstawiono na rys. 12. Drgania rodniczka etylowego zostały pominięte w obliczeniach. W celu obliczenia położenia pasm związanych z drganiami wiązań tlen-rodnik etylowy, masę tego ostatniego zastąpiono masą punktową położoną w odległości równej długości wiązania O-R i o masie 14 (masa grupy  $CH_2$ ). Przybliżenie to było konieczne dla otrzymania poprawnych wartości stałych siłowych  $K(C-O)$  i  $K(O-R)$ . Przy uwzględnieniu masy całego rodniczka stała  $K(O-R)$  osiągała wartość do  $5.4 \text{ mdyn/\AA}$  co jest znacznym odstępstwem od danych literaturowych [37]. Do obliczeń użyto tych samych programów co w przypadku kompleksów z kwasem monotiokarbazydowym. Cząsteczka  $Ni(NH_2N=CSOC_2H_5)_2$  przy punktowym potraktowaniu rodniczka etylowego, posiada ten sam typ symetrii i tę samą liczbę atomów co cząsteczka  $Ni(NH_2NHCOS)_2$ . Oznacza to również jednakową liczbę drgań normalnych ( $14 A_g$ ,  $7 B_g$ ,  $9 A_u$  i  $15 B_u$ ) opisanych przy pomocy 46 współrzędnych wewnętrznych, wśród których jest 11 współrzędnych nadmiernych ( $6$  typu  $A_g$  i  $5$  typu  $B_u$ ). Mimo tak dużych podobieństw strukturalnych, widma oscylacyjne  $Ni(NH_2N=CSOC_2H_5)_2$  różnią się, na skutek deprotonizacji grupy NH oraz alkilacji grupy karbony-

lowej, od analogicznych widm  $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{NHCOS})_2$ . W tej sytuacji, znalezienie właściwego zbioru stałych siłowych wymagało wykonania widm i obliczeń również dla związku deuterowanego i z izotopem  $^{62}\text{Ni}$ . Elementy macierzy  $G$  obliczono w oparciu o dane strukturalne (tabela 11) przeniesione z podobnych układów molekularnych [37,24,36,115]. Tabela 12 podaje zbiór współrzędnych symetrii wybranych analogicznie jak dla  $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{NHCOS})_2$ . Wstępne wartości stałych siłowych przeniesiono z analizy współrzędnych normalnych  $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{NHCOS})_2$  a następnie poddano modyfikacji tak aby otrzymać jak najlepszą zgodność liczb falowych obliczonych z obserwowanymi. Znalezione wartości stałych siłowych przedstawiono w tabeli 13. W tabeli 14 porównano obserwowane położenia pasm z obliczonymi dla kompleksu zwykłego i deuterowanego; odpowiednie widma przedstawiono na rys. 13 i 14.





Rys. 12. Struktura i współrzędne wewnętrzne kompleksów metali z estrem 0-etylowym kwasu monotiokarbazydowego.

TABELA 11. Dane strukturalne kompleksu  $[\text{Ni}(\text{NH}_2\text{NCSOC}_2\text{H}_5)_2] \cdot 2\text{I}$

Długości wiązań w Å	Wartości kątów
$r(\text{Ni-N}) = 1.91$	$(\text{C-O-S}) = 120^\circ$
$r(\text{Ni-S}) = 2.16$	$(\text{S-Ni-N}) = 82^\circ$
$r(\text{C-S}) = 1.75$	$(\text{C-O-R}) = 111^\circ$
$r(\text{N-H}) = 1.04$	$(\text{Ni-C-S}) = 1.14^\circ$
$r(\text{N-N}) = 1.54$	$(\text{Ni-N-N}) = 1.09, 14$ <del>14</del>
$r(\text{C-O}) = 1.35$	
$r(\text{O-R}) = 1.44$	
$r(\text{C-N}) = 1.25$	

‡ - wartość obliczona przez program

~~14~~ - pozostałe kąty w grupach  $\text{-NH}_2$  przyjęto za tetraedryczne.



TABELA 12. Współrzędne symetrii dla kompleksów z ksantogenohydrazylem

	Współrzędna symetrii	Typ drgania
Ag	$S_1 = (1/\sqrt{2}) \Delta(r_1+r'_1)$	$\nu_s$ (Ni-S)
	$S_2 = (1/\sqrt{2}) \Delta(r_2+r'_2)$	$\nu_s$ (Ni-N)
	$S_3 = (1/\sqrt{2}) \Delta(r_3+r'_3)$	$\nu_s$ (C-S)
	$S_4 = (1/\sqrt{2}) \Delta(r_4+r'_4)$	$\nu_s$ (N-N)
	$S_5 = (1/\sqrt{2}) \Delta(r_5+r'_5)$	$\nu_s$ (C=N)
	$S_6 = (1/\sqrt{2}) \Delta(r_6+r'_6)$	$\nu_s$ (C-O)
	$S_7 = (1/2) \Delta(r_7+r_8+r'_7+r'_8)$	$\nu_s$ (N-H)
	$S_8 = (1/\sqrt{2}) \Delta(r_9+r'_9)$	$\nu_s$ (O-R)
	$S_9 = (1/2) \Delta(d_1+d_2+d'_1+d'_2)$	wsp. nadmierna
	$S_{10} = (1/2) \Delta(d_1-d_2+d'_1-d'_2)$	$\delta_s$ (S-Ni-N)
	$S_{11} = (1/\sqrt{2}) \Delta(d_3+d'_3)$	$\delta_s$ (Me-S-C)
	$S_{12} = (1/\sqrt{6}) \Delta(d_4+d_6+d_7+d'_4+d'_6+d'_7)$	wsp. nadmierna
	$S_{13} = (1/\sqrt{12}) \Delta(2d_4-d_6-d_7+2d'_4-d'_6-d'_7)$	$\delta_s$ (S-C=N)
	$S_{14} = (1/2) \Delta(d_6-d_7+d'_6-d'_7)$	$\delta_s$ (C-OR)
	$S_{15} = (1/\sqrt{2}) \Delta(d_5+d'_5)$	$\delta_s$ (C=N-N)
	$S_{16} = (1/\sqrt{2}) \Delta(d_8+d'_8)$	$\delta_s$ (C-O-R)
	$S_{17} = (1/\sqrt{60}) \Delta(5d_9-d_{10}-d_{11}-d_{12}-d_{13}-d_{14}+5d'_9-d'_{10}-d'_{11}-d'_{12}-d'_{13}-d'_{14})$	$\delta_s$ (Ni-N-N)
	$S_{18} = (1/\sqrt{40}) \Delta(4d_{10}-d_{11}-d_{12}-d_{13}-d_{14}+4d'_{10}-d'_{11}-d'_{12}-d'_{13}-d'_{14})$	$\delta_s$ (NH <sub>2</sub> )
	$S_{19} = (1/\sqrt{8}) \Delta(d_{11}+d_{12}-d_{13}-d_{14}+d'_{11}+d'_{12}-d'_{13}-d'_{14})$	$\rho_{w,s}$ (NH <sub>2</sub> )
	$S_{20} = (1/\sqrt{12}) \Delta(d_9+d_{10}+d_{11}+d_{12}+d_{13}+d_{14}+d_9+d'_{10}+d'_{11}+d'_{12}+d'_{13}+d'_{14})$	wsp. nadmierna
Bu	$S_{21} = (1/\sqrt{2}) \Delta(r_1-r'_1)$	$\nu_{as}$ (Ni-S)
	$S_{22} = (1/\sqrt{2}) \Delta(r_2-r'_2)$	$\nu_{as}$ (Ni-N)
	$S_{23} = (1/\sqrt{2}) \Delta(r_3-r'_3)$	$\nu_{as}$ (C-S)
	$S_{24} = (1/\sqrt{2}) \Delta(r_4-r'_4)$	$\nu_{as}$ (N-N)
	$S_{25} = (1/\sqrt{2}) \Delta(r_5-r'_5)$	$\nu_{as}$ (C=N)
	$S_{26} = (1/\sqrt{2}) \Delta(r_6-r'_6)$	$\nu_{as}$ (C-O)
	$S_{27} = (1/2) \Delta(r_7+r_8-r'_7-r'_8)$	$\nu_{as}$ (N-H)
	$S_{28} = (1/\sqrt{2}) \Delta(r_9-r'_9)$	$\nu_{as}$ (O-R)

TABELA 12. (dokończenie)

	Współrzędna symetrii	Typ drgania
Bu	$S_{29} = (1/\sqrt{2}) \Delta(\alpha_1 - \alpha'_1)$	$\delta_{as}$ (S-Ni-N)
	$S_{30} = (1/\sqrt{2}) \Delta(\alpha_2 - \alpha'_2)$	$\delta_{as}$ (S-Ni-N)
	$S_{31} = (1/\sqrt{2}) \Delta(\alpha_3 - \alpha'_3)$	$\delta_{as}$ (Ni-S-C)
	$S_{32} = (1/\sqrt{6}) \Delta(\alpha_4 + \alpha_6 + \alpha_7 - \alpha'_4 - \alpha'_6 - \alpha'_7)$	wsp. nadmierna
	$S_{33} = (1/\sqrt{12}) \Delta(2\alpha_4 - \alpha_6 - \alpha_7 - 2\alpha'_4 + \alpha'_6 + \alpha'_7)$	$\delta_{as}$ (S-C-N)
	$S_{34} = (1/2) \Delta(\alpha_6 - \alpha_7 - \alpha'_6 + \alpha'_7)$	$\delta_{as}$ (C-OR)
	$S_{35} = (1/\sqrt{2}) \Delta(\alpha_5 - \alpha'_5)$	$\delta_{as}$ (C=N-N)
	$S_{36} = (1/\sqrt{2}) \Delta(\alpha_8 - \alpha'_8)$	$\delta_{as}$ (C-O-R)
	$S_{37} = (1/\sqrt{60}) \Delta(5\alpha_9 - \alpha_{10} - \alpha_{11} - \alpha_{12} - \alpha_{13} - \alpha_{14} - 5\alpha'_9 + \alpha'_{10} + \alpha'_{11} + \alpha'_{12} + \alpha'_{13} + \alpha'_{14})$	$\delta_{as}$ (Ni-N-N)
	$S_{38} = (1/\sqrt{40}) \Delta(4\alpha_{10} - \alpha_{11} - \alpha_{12} - \alpha_{13} - \alpha_{14} - 4\alpha'_{10} + \alpha'_{11} + \alpha'_{12} + \alpha'_{13} + \alpha'_{14})$	$\delta_{as}$ (NH <sub>2</sub> )
	$S_{39} = (1/\sqrt{8}) \Delta(\alpha_{11} + \alpha_{12} - \alpha_{13} - \alpha_{14} - \alpha'_{11} - \alpha'_{12} + \alpha'_{13} + \alpha'_{14})$	$\rho_{w,as}$ (NH <sub>2</sub> )
	$S_{40} = (1/\sqrt{12}) \Delta(\alpha_9 + \alpha_{10} + \alpha_{11} + \alpha_{12} + \alpha_{13} + \alpha_{14} - \alpha'_9 - \alpha'_{10} - \alpha'_{11} - \alpha'_{12} - \alpha'_{13} - \alpha'_{14})$	wsp. nadmierna
<hr/>		
Au	$S_{41} = (1/2) \Delta(r_7 - r_8 - r'_7 - r'_8)$	$\nu_{as}$ (N-H)
	$S_{42} = (1/\sqrt{8}) \Delta(\alpha_{11} - \alpha_{12} + \alpha_{13} - \alpha_{14} - \alpha'_{11} + \alpha'_{12} - \alpha'_{13} + \alpha'_{14})$	$\rho_{t,s}$ (NH <sub>2</sub> )
	$S_{43} = (1/\sqrt{8}) \Delta(\alpha_{11} - \alpha_{12} - \alpha_{13} + \alpha_{14} - \alpha'_{11} + \alpha'_{12} + \alpha'_{13} - \alpha'_{14})$	$\rho_{w,s}$ (NH <sub>2</sub> )
<hr/>		
Bg	$S_{44} = (1/2) \Delta(r_7 - r_8 + r'_7 - r'_8)$	$\nu_s$ (N-H)
	$S_{45} = (1/\sqrt{8}) \Delta(\alpha_{11} - \alpha_{12} + \alpha_{13} - \alpha_{14} + \alpha'_{11} - \alpha'_{12} + \alpha'_{13} - \alpha'_{14})$	$\rho_{t,s}$ (NH <sub>2</sub> )
	$S_{46} = (1/\sqrt{8}) \Delta(\alpha_{11} - \alpha_{12} - \alpha_{13} + \alpha_{14} + \alpha'_{11} - \alpha'_{12} - \alpha'_{13} + \alpha'_{14})$	$\rho_{r,s}$ (NH <sub>2</sub> )

$\nu$  - drgania rozciągające  
 $\delta$  - drgania zginające  
 $\rho_w$  - drgania deformacyjne typu wachlarzowego  
 $\rho_t$  - drgania deformacyjne typu skręcającego  
 $\rho_r$  - drgania deformacyjne typu kołyszącego



TABELA 13. Stałe siłowe dla  $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{NCSOC}_2\text{H}_5)_2$  <sup>II</sup>

K(Ni-S) = 1.06	H(S-Ni-N) = 0.15	F(S...N) = 0.03
K(Ni-N) = 0.70	H(S-Ni-N) = 0.80	F(S...N) = 0.31
K(C-S) = 2.30	H(Ni-S-C) = 0.62	F(Ni...C) = 0.12
K(N-N) = 3.30	H(S-C-N) = 0.15	F(S...N) = 0.35
K(C-N) = 6.50	H(C-N-N) = 0.56	F(C...N) = 0.12
K(C-O) = 5.35	H(S-C-O) = 0.42	F(S...O) = 1.10
K(N-H) = 5.10	H(N-C-O) = 0.30	F(N...O) = 1.65
K(O-R) = 3.65	H(C-O-R) = 0.02	F(C...R) = 0.47
	H(Ni-N-N) = 0.50	F(Ni...N) = 0.265
	H(H-N-H) = 0.595	F(H...H) = 0.02
	H(Ni-N-H) = 0.315	F(Ni...H) = 0.10
	H(N-N-H) = 0.26	F(N...H) = 0.20
		<del>IIIIII</del> C(N...R) = 0.40
		<del>IIIIII</del> C(S...H) = 0.55
		<del>IIIIII</del>
$f(r_1, r_1) = -0.10$	$f(r_4, \alpha_{13}) = 0.09$	$\alpha(\text{NH}_2) = -0.05$
$f(r_1, r_2) = 0.08$	$f(r_5, \alpha_4) = 0.17$	
$f(r_2, r_3) = -0.08$	$f(r_5, \alpha_7) = 0.20$	
$f(r_2, r_2) = -0.10$	$f(r_6, \alpha_7) = -0.09$	
$f(r_3, r_5) = -0.20$	$f(\alpha_1, \alpha_2) = 0.10$	
$f(r_3, r_6) = -0.10$	$f(\alpha_1, \alpha_{11}) = -0.07$	
$f(r_5, r_6) = 0.20$	$f(\alpha_2, \alpha_{11}) = 0.10$	
$f(r_2, \alpha_9) = 0.10$	$f(\alpha_3, \alpha_6) = -0.16$	
$f(r_3, \alpha_4) = 0.15$	$f(\alpha_5, \alpha_{13}) = 0.15$	
$f(r_4, \alpha_5) = 0.15$		

<sup>II</sup> Stałe siłowe podano w mdyn/Å co odpowiada 10<sup>2</sup> N/m

<sup>IIII</sup> Stała naprężenia wewnętrznego w mdyn.Å co odpowiada 10<sup>18</sup> N·m

<sup>IIIIII</sup> Stałe repulsyjne dla konfiguracji typu "cis"

TABELA 14. Obserwowane i obliczone położenia pasm w widmach oscylacyjnych  
 $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{NCSOR})_2$  <sup>22</sup>

1	✓	$\text{Ni}(\text{NH}_2\text{NCSOR})_2$		$\text{Ni}(\text{ND}_2\text{NCSOR})_2$		Drganie charakte- rystyczne	Rozkład energii potencjalnej w % <sup>22</sup>
		Obs.	Obl.	Obs.	Obl.		
AG	1	-	3045	2225	2217	✓(N-H)	S <sub>7</sub> (99)
	2	1605	1616	1170	1188	δ(NH <sub>2</sub> )	S <sub>18</sub> (92)
	3	1542	1541	1540	1540	✓(C=N)	S <sub>5</sub> (62), S <sub>6</sub> (25)
	4	1268	1274	1255	1257	✓(C-O)	S <sub>6</sub> (50), S <sub>19</sub> (19)
	5	1170	1180	808	832	δ <sub>w</sub> (NH <sub>2</sub> )	S <sub>19</sub> (65), S <sub>6</sub> (13), S <sub>5</sub> (12)
	6	980	989	1008	1007	✓(N-N)	S <sub>4</sub> (21), S <sub>8</sub> (39), S <sub>14</sub> (23)
	7	906	914	965	955	✓(O-R)	S <sub>8</sub> (31), S <sub>3</sub> (21), S <sub>14</sub> (11)
	8	765	752	740	739	✓(C-S)	S <sub>3</sub> (33), S <sub>4</sub> (12), S <sub>10</sub> (12), S <sub>14</sub> (10)
	9	-	598	-	585	def. pierśc.	S <sub>17</sub> (40), S <sub>15</sub> (20), S <sub>13</sub> (13),
	10	452	450	445	447	δ(C-OR)	S <sub>14</sub> (21), S <sub>16</sub> (22), S <sub>2</sub> (14)
	11	397	404	396	393	✓(Ni-N)	S <sub>2</sub> (43), S <sub>17</sub> (12)
	12	358	356	-	353	def. pierśc.	S <sub>10</sub> (26), S <sub>11</sub> (24), S <sub>15</sub> (15)
	13	-	227	-	226	δ(C-O-R)	S <sub>16</sub> (28), S <sub>10</sub> (27)
	14	-	180	-	178	✓(Ni-S)	S <sub>1</sub> (42), S <sub>2</sub> (33)
Bu	15	3030	3045	2238	2217	✓(N-H)	S <sub>27</sub> (99)
	16	1626	1616	1190	1191	δ(NH <sub>2</sub> )	S <sub>38</sub> (93)
	17	1537	1541	1555	1540	✓(C=N)	S <sub>25</sub> (62), S <sub>26</sub> (25)
	18	1270	1271	1260	1256	✓(C-O)	S <sub>26</sub> (52), S <sub>39</sub> (18)

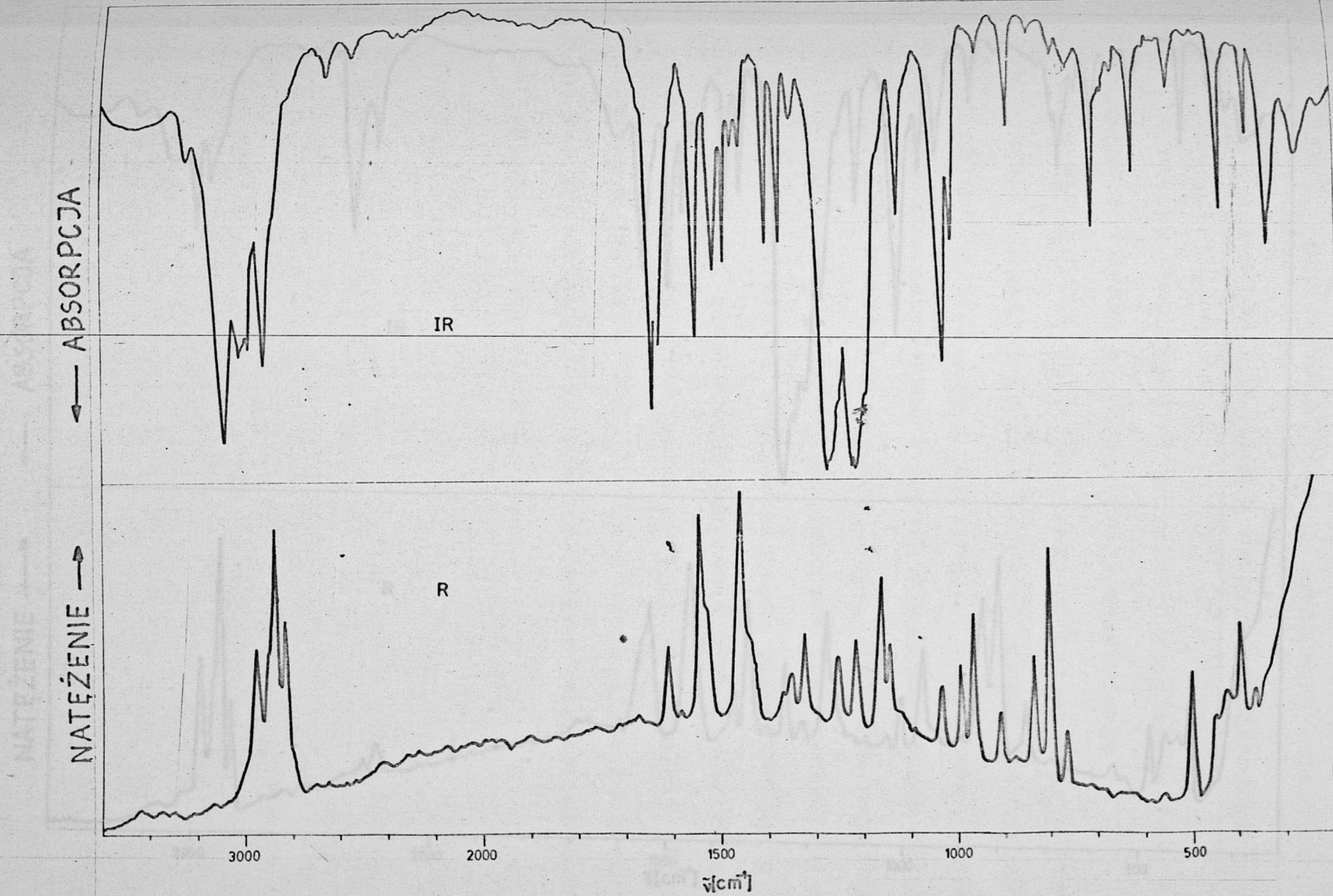


TABELA 14. (dokończenie)

1	2	3	4	5	6	7	8
Bu	19	1184	1182	-	856	$\rho_w(\text{NH}_2)$	$S_{39}(66), S_{26}(11), S_{24}(11)$
	20	1006	990	995	1008	$\nu(\text{N-N})$	$S_{24}(23), S_{28}(29), S_{34}(25)$
	21	945	932	950	950	$\nu(\text{O-R})$	$S_{28}(42), S_{23}(23)$
	22	707	707	692	683	$\nu(\text{C-S})$	$S_{23}(29), S_{24}(19), S_{36}(13), S_{34}(12)$
	23	622	626	620	611	def. pierśc.	$S_{37}(31), S_{30}(19), S_{35}(15), S_{34}(11)$
	24	543	544	540	541	$\delta(\text{C-OR})$	$S_{34}(20), S_{22}(37), S_{21}(11), S_{39}(11)$
	25	438	438	434	434	$\nu(\text{Ni-N})$	$S_{22}(57), S_{21}(13)$
	26	376	376	376	374	$\nu(\text{Ni-S})$	$S_{21}(46), S_{30}(24)$
	27	335	335	330	331	def. pierśc.	$S_{29}(21), S_{31}(21), S_{33}(16), S_{37}(12)$
Au	28	295	294	292	292	$\delta(\text{C-O-R})$	$S_{36}(36), S_{30}(12), S_{37}(12)$
	29	139	139	139	139	$\delta(\text{S-Ni-N})$	$S_{30}(37), S_{34}(14)$
Au	30	3100	3101	2320	2295	$\nu(\text{N-H})$	$S_{41}(100)$
	31	1213	1196	-	863	$\rho_t(\text{NH}_2)$	$S_{42}(94)$
	32	748	744	578	586	$\rho_r(\text{NH}_2)$	$S_{43}(78), S_{42}(22)$
Bg	33	-	3101	2285	2295	$\nu(\text{N-H})$	$S_{44}(100)$
	34	1205	1189	842	854	$\rho_t(\text{NH}_2)$	$S_{45}(95)$
	35	-	741	-	584	$\rho_r(\text{NH}_2)$	$S_{46}(79), S_{45}(21)$

z Położenia pasm podano w  $\text{cm}^{-1}$ :  $\lambda[\text{m}] = 1/10^2 \tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$

z Dla cząsteczki niedeuterowanej



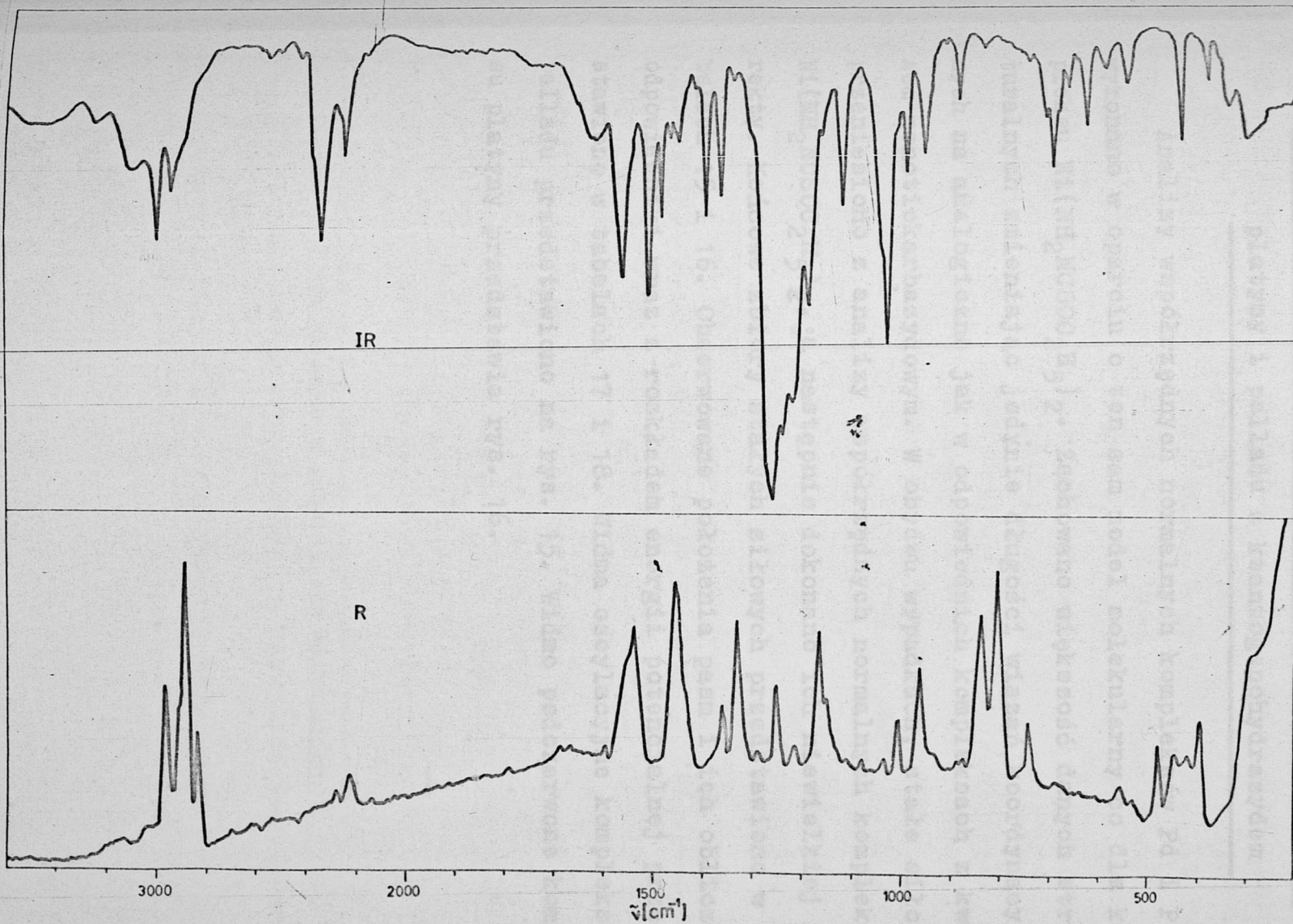
Rys. 13. Widma oscylacyjne kompleksu  $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{NCSOC}_2\text{H}_5)_2$ .



ABSORPCJA



NATEŻENIE



Rys. 14. Widma oscylacyjne kompleksu  $\text{Ni}(\text{ND}_2\text{NCSOC}_2\text{H}_5)_2$ .

IX.5. Analiza współrzędnych normalnych kompleksów  
platyny i palladu z ksantogenohydrazidem

Analizy współrzędnych normalnych kompleksów Pd i Pt wykonano w oparciu o ten sam model molekularny co dla kompleksu  $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{NCSOC}_2\text{H}_5)_2$ . Zachowano większość danych strukturalnych zmieniając jedynie długości wiązań koordynacyjnych na analogiczne jak w odpowiednich kompleksach z kwasem monotiokarbazydowym. W obydwu wypadkach, stałe siłowe przeniesiono z analizy współrzędnych normalnych kompleksu  $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{NCSOC}_2\text{H}_5)_2$ , a następnie dokonano ich niewielkiej korekty. Końcowe zbiory stałych siłowych przedstawiono w tabelach 15 i 16. Obserwowane położenia pasm i ich obliczone odpowiedniki wraz z rozkładem energii potencjalnej przedstawiono w tabelach 17 i 18. Widma oscylacyjne kompleksu palladu przedstawiono na rys. 15. Widmo podczerwone kompleksu platyny przedstawia rys. 16.



TABELA 15. Zbiór stałych siłowych dla  $[\text{Pd}(\text{NH}_2\text{NCSOC}_2\text{H}_5)_2]^\ddagger$

$K(\text{Pd-S}) = 1.48$	$H(\text{S-Pd-N}) = 0.42$	$F(\text{S...N}) = 0.03$
$K(\text{Pd-N}) = 0.82$	$H(\text{S-Pd-N}) = 0.66$	$F(\text{S...N}) = 0.31$
$K(\text{C-S}) = 2.30$	$H(\text{Pd-S-C}) = 0.30$	$F(\text{Pd...C}) = 0.10$
$K(\text{N-N}) = 3.30$	$H(\text{S-C-N}) = 0.15$	$F(\text{S...N}) = 0.35$
$K(\text{C-N}) = 6.50$	$H(\text{C-N-N}) = 0.56$	$F(\text{C...N}) = 0.12$
$K(\text{C-O}) = 5.35$	$H(\text{S-C-O}) = 0.42$	$F(\text{S...O}) = 0.82$
$K(\text{N-H}) = 5.10$	$H(\text{N-C-O}) = 0.30$	$F(\text{N...O}) = 1.65$
$K(\text{O-R}) = 3.65$	$H(\text{C-O-R}) = 0.08$	$F(\text{C...R}) = 0.47$
	$H(\text{Pd-N-N}) = 0.54$	$F(\text{Pd-N}) = 0.265$
	$H(\text{H-N-H}) = 0.61$	$F(\text{N...H}) = 0.20$
	$H(\text{Pd-N-H}) = 0.35$	$F(\text{Pd...H}) = 0.10$
	$H(\text{N-N-H}) = 0.215$	$F(\text{H...H}) = 0.02$
		$C(\text{N...R}) = 0.30$
		$C(\text{S...H}) = 0.55$
		$\alpha(\text{NH}_2) = -0.05$
$f(r_1...r'_1) = -0.10$	$f(r_2...d_{11}) = 0.20$	$f(\alpha'_2...d_{11}) = -0.20$
$f(r_1...r'_2) = 0.08$	$f(r_3...d_6) = 0.15$	$f(\alpha_3...d_6) = -0.16$
$f(r_3...r_5) = -0.20$	$f(r_4...d_{13}) = 0.05$	$f(\alpha_5...d_{13}) = 0.15$
$f(r_3...r_6) = -0.10$	$f(r_5...d_4) = 0.17$	
$f(r_5...r_6) = 0.14$	$f(r_5...d_7) = -0.20$	
$f(r_1...d_2) = 0.20$	$f(r_6...d_7) = -0.09$	
$f(r_2...d_1) = -0.20$	$f(d_1...d_2) = 0.10$	
$f(r_2...d_9) = 0.20$	$f(d_1...d_{11}) = -0.07$	
	$f(d_2...d'_2) = -0.30$	

$\ddagger$  Stałe siłowe podano w mdyn/Å co odpowiada  $10^2$  N/m

$\ddagger\ddagger$  Stała naprężenia wewnętrznego w mdyn·Å co odpowiada  $10^{18}$  N.m

$\ddagger\ddagger\ddagger$  Stałe repulsyjne dla konfiguracji typu "cis"

TABELA 16. Zbiór stałych siłowych dla  $[Pt(NH_2)NCSOC_2H_5]_2^{2+}$

$K(Pt-S) = 1.50$	$H(S-Pt-N) = 0.15$	$F(S...N) = 0.03$
$K(Pt-N) = 1.00$	$H(S-Pt-N) = 0.30$	$F(S...N) = 0.40$
$K(C-S) = 2.30$	$H(Pt-S-C) = 0.10$	$F(Pt...C) = 0.12$
$K(N-N) = 3.30$	$H(S-C-N) = 0.15$	$F(S...N) = 0.35$
$K(C-N) = 6.50$	$H(C-N-N) = 0.60$	$F(C...N) = 0.18$
$K(C-O) = 5.35$	$H(S-C-O) = 0.42$	$F(S...O) = 0.90$
$K(N-H) = 5.10$	$H(N-C-O) = 0.30$	$F(N...O) = 1.65$
$K(O-R) = 3.65$	$H(C-O-R) = 0.14$	$F(C...R) = 0.47$
	$H(Pt-N-N) = 0.42$	$F(Pt...N) = 0.265$
	$H(H-N-H) = 0.582$	$F(H...H) = 0.02$
	$H(Pt.N-H) = 0.34$	$F(Pt...H) = 0.10$
	$H(N-N-H) = 0.216$	$F(N...H) = 0.20$
		$C(N...R) = 0.30$
		$C(S...H) = 0.55$
		$\alpha(NH_2) = -0.05$
$f(r_1...r'_1) = -0.10$	$f(r_5...d_4) = 0.17$	
$f(r_1...r_2) = 0.08$	$f(r_5...d_7) = -0.20$	
$f(r_1...r_3) = 0.20$	$f(d_1...d_{11}) = -0.07$	
$f(r_3...r_5) = -0.20$	$f(d_1...d_3) = 0.20$	
$f(r_5...r_6) = 0.13$	$f(d_2...d_9) = 0.60$	
$f(r_1...d_3) = -0.06$	$f(d_3...d_6) = -0.16$	
$f(r_2...d_2) = 0.07$	$f(d_6...d_8) = -0.055$	
$f(r_2...d_9) = 0.10$	$f(d_5...d_{13}) = 0.08$	
$f(r_3...d_6) = 0.70$		
$f(r_4...d_5) = 0.15$		
$f(r_4...d_{13}) = 0.03$		

<sup>11</sup> Stałe siłowe podano w mdyn/Å co odpowiada  $10^2$  N/m

<sup>12</sup> Stała naprężenia wewnętrznego w mdyn.Å co odpowiada  $10^{-18}$  N.m

<sup>13</sup> Stałe repulsyjne dla konfiguracji typu "cis"



TABELA 17. Obserwowane i obliczone położenia pasm w widmach oscylacyjnych  $\text{IPd}(\text{NH}_2\text{NCSOC}_2\text{H}_5)_2$   $\ddagger$

1	√	Położenie pasm $\text{cm}^{-1}$		Drganie charakte- rystycz- ne	Rozkład energii potencjalnej w %
		Obs.	Obl.		
	2	3	4	5	6
Ag	1	-	3043	√(N-H)	S <sub>7</sub> (100)
	2	-	1625	δ(NH <sub>2</sub> )	S <sub>18</sub> (94)
	3	1540	1531	√(C-N)	S <sub>5</sub> (62)+S <sub>6</sub> (26)
	4	1248	1264	√(C-O)	S <sub>6</sub> (49)+S <sub>19</sub> (17)
	5	1170	1190	ρ <sub>w</sub> (NH <sub>2</sub> )	S <sub>19</sub> (65)+S <sub>4</sub> (15)+S <sub>6</sub> (11)
	6	986	988	√(N-N)	S <sub>4</sub> (24)+S <sub>8</sub> (32)+S <sub>14</sub> (23)
	7	-	924	√(O-R)	S <sub>8</sub> (47)+S <sub>3</sub> (16)
	8	-	758	√(C-S)	S <sub>3</sub> (35)+S <sub>10</sub> (12)+S <sub>14</sub> (12)+S <sub>10</sub> (10)
	9	-	577	def. pierśc.	S <sub>17</sub> (42)+S <sub>15</sub> (20)+S <sub>13</sub> (12)
	10	-	450	δ(C-OR)	S <sub>16</sub> (27)+S <sub>14</sub> (24)+S <sub>1</sub> (17)
	11	386	386	√(Pd-N)	S <sub>2</sub> (55)
	12	-	339	def. pierśc.	S <sub>10</sub> (26)+S <sub>11</sub> (25)+S <sub>13</sub> (12)+S <sub>16</sub> (12)
	13	-	224	δ(C-O-R)	S <sub>16</sub> (23)+S <sub>10</sub> (23)+S <sub>17</sub> (16)+S <sub>2</sub> (11)
	14	-	193	√(Pd-S)	S <sub>1</sub> (36)+S <sub>2</sub> (33)
Bu	15	-	3043	√(N-H)	S <sub>27</sub> (100)
	16	1625	1626	δ(NH <sub>2</sub> )	S <sub>38</sub> (94)
	17	1532	1532	√(C-N)	S <sub>25</sub> (62)+S <sub>26</sub> (26)
	18	1270	1261	√(C-O)	S <sub>26</sub> (50)+S <sub>39</sub> (16)
	19	1200	1195	ρ <sub>w</sub> (NH <sub>2</sub> )	S <sub>39</sub> (65)+S <sub>24</sub> (15)+S <sub>6</sub> (10)
	20	1000	994	√(N-N)	S <sub>24</sub> (26)+S <sub>34</sub> (23)+S <sub>28</sub> (17)
	21	945	939	√(O-R)	S <sub>28</sub> (65)+S <sub>23</sub> (15)
	22	708	707	√(C-S)	S <sub>23</sub> (29)+S <sub>24</sub> (16)+S <sub>34</sub> (14)+S <sub>36</sub> (14)
	23	618	618	def. pierśc.	S <sub>31</sub> (30)+S <sub>30</sub> (20)+S <sub>35</sub> (18)+ S <sub>33</sub> (12)+S <sub>23</sub> (12)
	24	521	521	δ(C-OR)	S <sub>34</sub> (22)+S <sub>31</sub> (18)+S <sub>22</sub> (18)+S <sub>21</sub> (16)
	25	404	404	√(Pd-N)	S <sub>22</sub> (60)+S <sub>21</sub> (16)

TABELA 17. (dokończenie)

1	2	3	4	5	6
Bu	26	344	343	$\nu(\text{Pd-S})$	$S_{21}(26)+S_{31}(21)+S_{36}(19)$
	27	292	292	def. pierśc.	$S_{30}(25)+S_{33}(14)+S_{22}(13)+S_{21}(11)$
	28	264	263	$\delta(\text{C-O-R})$	$S_{36}(18)+S_{29}(26)+S_{31}(17)+$ $S_{37}(12)$
	29	139	139	$\delta(\text{S-Pd-N})$	$S_{30}(37)+S_{34}(19)+S_{24}(10)$
Au	30	3092	3100	$\nu(\text{N-H})$	$S_{41}(100)$
	31	1212	1211	$\rho_t(\text{NH}_2)$	$S_{42}(93)$
	32	696	705	$\rho_r(\text{NH}_2)$	$S_{43}(72)+S_{42}(28)$
Bg	33	-	3100	$\nu^*(\text{NH})$	$S_{44}(100)$
	34	1210	1207	$\rho_t(\text{NH}_2)$	$S_{45}(93)$
	35	705	705	$\rho_r(\text{NH}_2)$	$S_{46}(72)+S_{45}(28)$

\* Położenia pasm podano w  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\lambda(\text{m}) = 1/10^2 \tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$



TABELA 18. Obserwowane i obliczone położenie pasm  
w widmach oscylacyjnych  $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{NCSOC}_2\text{H}_5)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

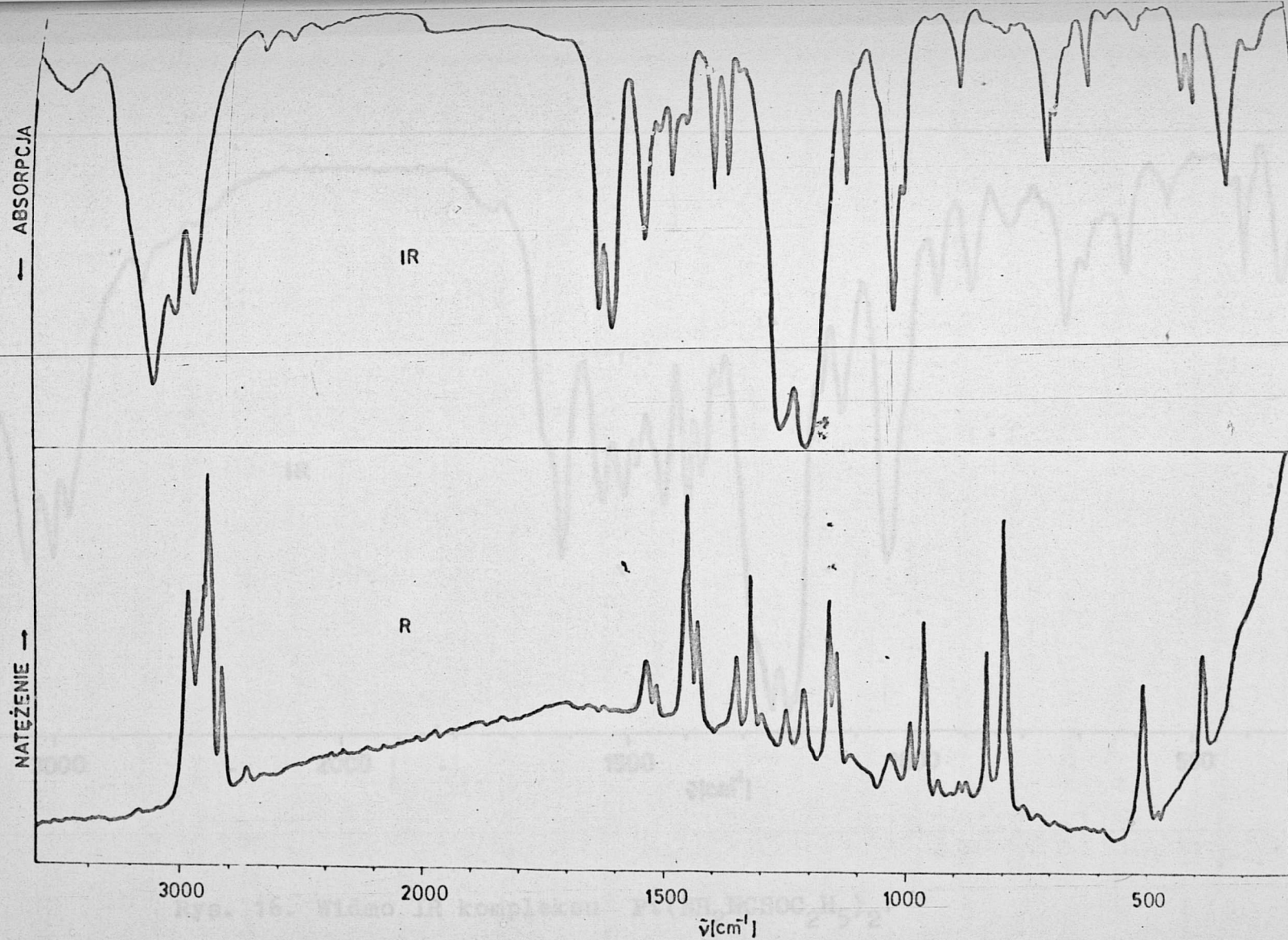
1	2	Położenie pasm $\text{cm}^{-1}$		Drganie charakte- rystyczne	Rozkład energii potencjalnej w %
		Obs.	Obl.		
1	2	3	4	5	6
Ag	1		3043	$\nu(\text{N-H})$	$S_7(100)$
	2		1612	$\delta(\text{NH}_2)$	$S_{18}(90)$
	3		1535	$\nu(\text{C-N})$	$S_5(63)+S_6(25)$
	4		1250	$\nu(\text{C-O})$	$S_6(57)$
	5		1191	$\rho_w(\text{NH}_2)$	$S_{19}(74)+S_4(11)$
	6		995	$\nu(\text{N-N})$	$S_4(25)+S_8(28)+S_{14}(24)$
	7		927	$\nu(\text{O-R})$	$S_8(50)+S_3(17)$
	8		768	$\nu(\text{C-S})$	$S_3(30)+S_4(13)+S_{14}(10)+$ $S_{16}(10)$
	9		582	def. pierśc.	$S_{17}(40)+S_{15}(21)+S_{13}(11)$
	10		476	$\delta(\text{C-O-R})+$ $\nu(\text{Pt-N})$	$S_2(42)+S_{16}(12)+S_1(11)+$ $S_{13}(11)$
	11		415	$\nu(\text{Pt-N})$	$S_2(30)+S_{14}(18)+S_{16}(13)$
	12		349	def. pierśc.	$S_{10}(24)+S_{11}(24)+S_1(17)+$ $S_{13}(10)+S_{16}(14)$
	13		227	$\delta(\text{C-O-R})$	$S_{16}(15)+S_{17}(16)+S_{10}(27)+$ $S_1(14)+S_2(10)$
	14		203	$\nu(\text{Pt-S})$	$S_1(40)+S_2(21)+S_{11}(10)$
Bu	15	-	3044	$\nu(\text{N-H})$	$S_{27}(100)$
	16	1612	1612	$\delta(\text{NH}_2)$	$S_{38}(91)$
	17	1535	1535	$\nu(\text{C-N})$	$S_{25}(63)+S_{26}(25)$
	18	1240	1248	$\nu(\text{C-O})$	$S_{26}(60)$
	19	1204	1192	$\rho_w(\text{NH}_2)$	$S_{39}(76)+S_{24}(10)$
	20	1000	1002	$\nu(\text{N-N})$	$S_{24}(27)+S_{34}(25)+S_{28}(16)$
	21	948	939	$\nu(\text{O-R})$	$S_{28}(64)+S_{23}(16)$
	22	714	721	$\nu(\text{C-S})$	$S_{23}(23)+S_{24}(20)+S_{36}(14)+$ $S_{34}(13)$

TABELA 18. (dokończenie)

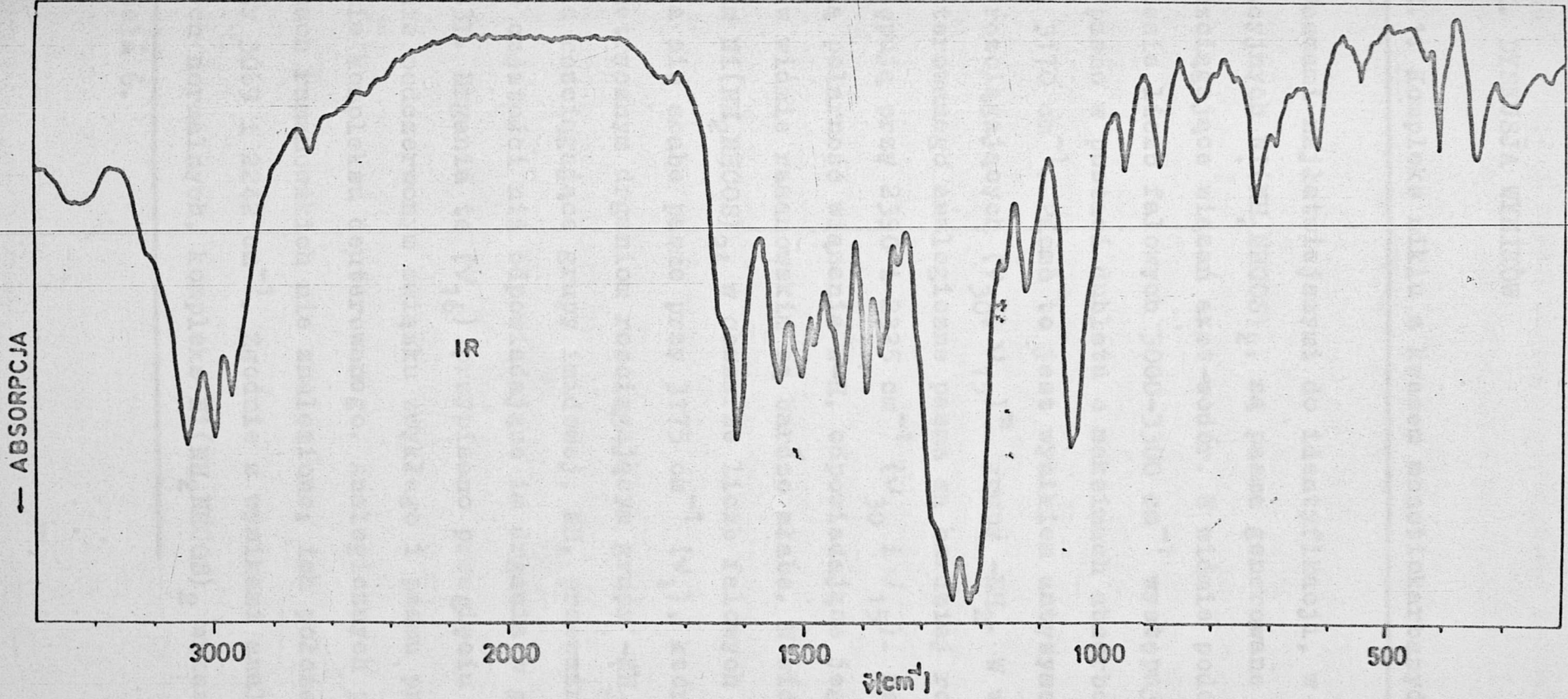
1	2	3	4	5	6
Bu	23	613	608	def. pierśc.	$S_{37}(21) + S_{35}(20) + S_{23}(17) + S_{33}(14) + S_{30}(14)$
	24	548	547	$\delta(C-OR) + \nu(Pt-N)$	$S_{34}(17) + S_{37}(20) + S_{22}(36)$
	25	403	403	$\nu(Pt-N)$	$S_{22}(47) + S_{21}(17)$
	26	344	344	$\nu(Pt-S)$	$S_{21}(31) + S_{36}(25) + S_{31}(19)$
	27	271	271	$\delta(C-O-R)$	$S_{36}(13) + S_{30}(33) + S_{21}(18)$
	28	220	220	def. pierśc.	$S_{29}(36) + S_{31}(23) + S_{37}(15)$
	29	122	122	$\delta(S-Pt-N)$	$S_{30}(51)$
Au	30	3092	3100	$\nu(NH)$	$S_{41}(100)$
	31	1215	1203	$\nu_t(NH_2)$	$S_{42}(93)$
	32	696	705	$\nu_r(NH_2)$	$S_{43}(73) + S_{42}(27)$
Bg	33	-	3100	$\nu(N-H)$	$S_{44}(100)$
	34	1200	1200	$\nu_t(NH_2)$	$S_{45}(93)$
	35	705	705	$\nu_r(NH_2)$	$S_{46}(73) + S_{45}(27)$

\* Położenia pasm podano w  $cm^{-1}$  ;  $\lambda[um] = 1/10^2 \tilde{\nu} [cm^{-1}]$





Rys. 15. Widma  $\text{Pd}(\text{NH}_2\text{NCSOC}_2\text{H}_5)_2$



Rys. 16. Widmo IR kompleksu  $\text{Pt}(\text{NH}_2\text{NCSOC}_2\text{H}_5)_2$ .



## X. DYSKUSJA WYNIKÓW

### X.1. Kompleks nikiel z kwasem monotiokarbazydowym

Pasmami najłatwiejszymi do identyfikacji, w widmach oscylacyjnych  $Ni(NH_2NHCOS)_2$ , są pasma generowane przez drgania rozciągające wiązań azot-wodór. W widmie podczerwonym w zakresie liczb falowych  $3000-3300\text{ cm}^{-1}$  występuje tylko jedno pasmo w postaci dubletu o maksimach absorpcji przy  $3190$  i  $3170\text{ cm}^{-1}$ . Pasmó to jest wynikiem antysymetrycznych drgań rozciągających  $(\nu_{30}, \nu_{15})$  grupy  $-NH_2$ . W widmie związku deuterowanego analogiczne pasma są bardziej rozdzielone i występują przy  $2390$  i  $2325\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{30}$  i  $\nu_{15}$ ). Ze względu na dużą polarność wiązania N-H, odpowiadające jego drganiom pasma w widmie ramanowskim są bardzo słabe. W widmie ramanowskim  $Ni(NH_2NHCOS)_2$ , w obszarze liczb falowych około  $3000\text{ cm}^{-1}$  pojawia się słabe pasmo przy  $3175\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_1$ ), które przypisano symetrycznym drganiom rozciągającym grupy  $-NH_2$ .

Drgania rozciągające grupy imidowej, NH, przeważnie posiadają niższe częstotliwości niż odpowiadające im drgania w grupie amidowej [33]. Drgania te ( $\nu_{16}$ ) przypisano przegięciu przy  $3070\text{ cm}^{-1}$  w widmie podczerwonym związku zwykłego i pasmu przy  $2270\text{ cm}^{-1}$  w widmie kompleksu deuterowanego. Analogicznych pasm ( $\nu_2$ ) w widmach ramanowskich nie znaleziono; ich położenia obliczono przy  $3069$  i  $2242\text{ cm}^{-1}$ . Zgodnie z wynikami analizy współrzędnych normalnych, kompleks  $Ni(NH_2NHCOS)_2$  wykazuje anty-

---

z tabela 6.

metryczne ( $\nu_{18}$ ) i symetryczne ( $\nu_4$ ) drganie zginające grupy  $-\text{NH}_2$  przy  $1576 \text{ cm}^{-1}$ . Odpowiadające mu drgania w cząsteczce związku deuterowanego występują przy  $1151$  i  $1152 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{18}$ ,  $\nu_4$ ). Drgania te przypisano pasmom w widmach podczerwonych (antysymetryczne) i ramanowskich (symetryczne) odpowiednio przy  $1582$  ( $\nu_{18}$ ) i  $1574 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_4$ ) oraz przy  $1170$  ( $\nu_{18}$ ) i  $1162 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_4$ ). Pozostałe drgania deformacyjne grup  $-\text{NH}_2$  (wachlarzowe, skręcające i kołyszące) zostały przypisane pasmom przy  $1182$  ( $\nu_{21}$ ),  $1195$  ( $\nu_{31}$ ),  $710$  ( $\nu_{32}$ ) w widmie podczerwonym oraz przy  $1176$  ( $\nu_7$ ),  $1190 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{34}$ ) w widmie ramanowskim. Symetryczne drganie typu kołyszącego ( $\nu_{35}$ ), obliczone przy  $714 \text{ cm}^{-1}$ , nie zostało zaobserwowane w widmie ramanowskim; nakłada się na nie silne pasmo przy  $708 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_9$ ) odpowiadające drganiom  $\nu_s(\text{C-S})$ . Podobnie, nie zaobserwowano pasm pochodzących od symetrycznych drgań skręcających i kołyszących w cząsteczce związku deuterowanego. Przyczyną tego może być stosunkowo silna fluorescencja próbki, która znacznie pogarsza jakość widma ramanowskiego. Pozostałe pasma, odpowiadające drganiom deformacyjnym grup  $-\text{ND}_2$  znalezione przy  $910$  ( $\nu_{21}$ ) (antysymetryczne i symetryczne wachlarzowe),  $895$  ( $\nu_{31}$ ) (antysymetryczne skręcające) i  $560 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{32}$ ) (antysymetryczne kołyszące). Obydwa (antysymetryczne ( $\nu_{19}$ ) i symetryczne ( $\nu_5$ )) drgania zginające grupy  $-\text{NH}$  przypisano pasmom przy  $1450 \text{ cm}^{-1}$ , uzyskując dobrą zgodność wartości obliczonych -  $1452 \text{ cm}^{-1}$ . Drgania rozciągające grupy karbonylowej dają intensywne pasma położone przy  $1625$  (R) ( $\nu_3$ ) i  $1620 \text{ cm}^{-1}$  (IR) ( $\nu_{17}$ ). Na podstawie rozkładu energii potencjalnej

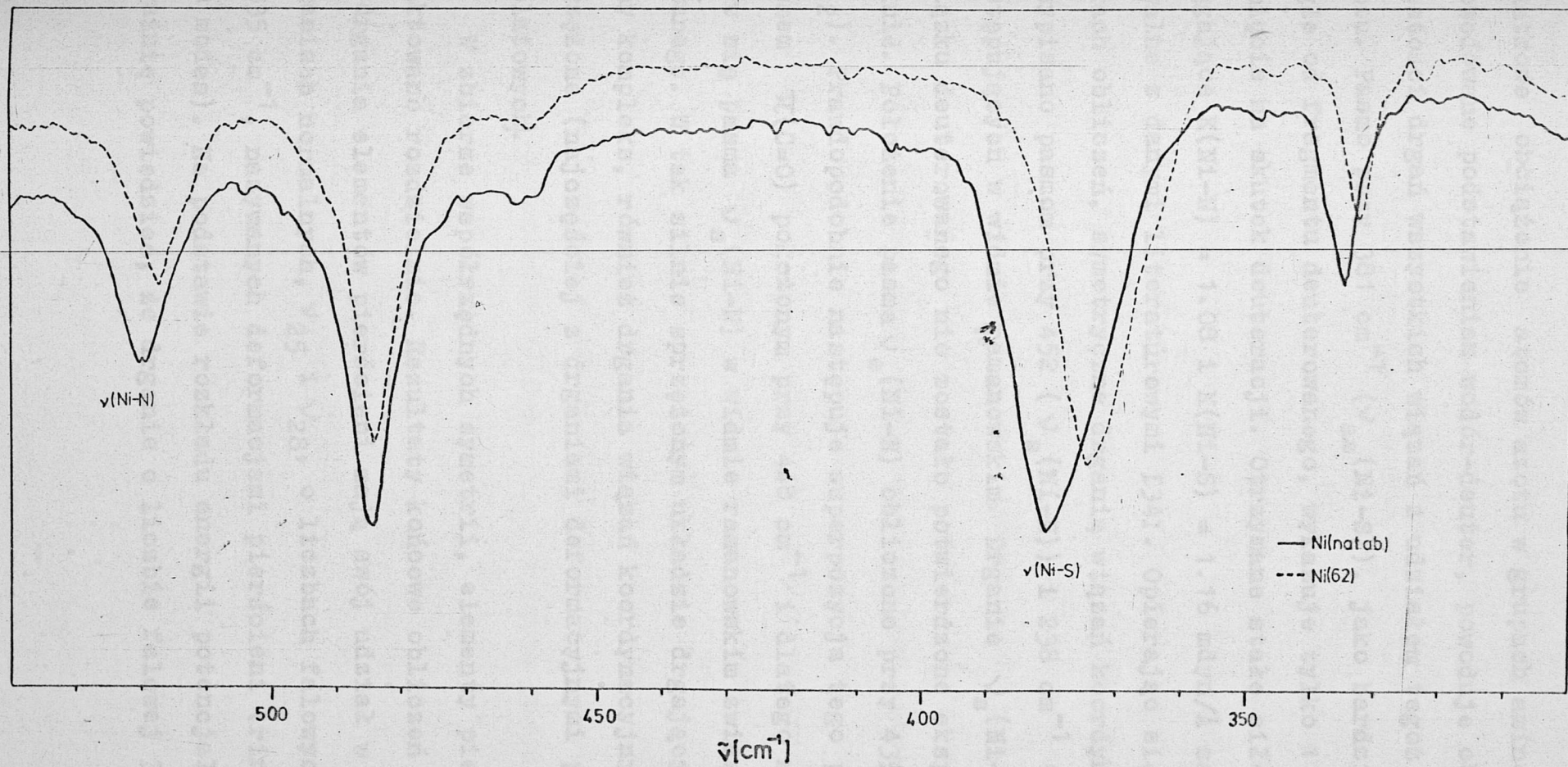


można stwierdzić silne sprzężenie się drgań  $\nu(\text{C=O})$  z drganiami  $\nu(\text{C-N})$  i  $\delta(\text{NH})$ . Sprzężenia te, szczególnie z drganiami grupy  $-\text{NH}$ , tłumaczą przesunięcie pasma  $\nu(\text{C=O})$  w kierunku niższych liczb falowych po deuteracji związku. Wielkość tego przesunięcia ( $20\text{-}40\text{ cm}^{-1}$ ) jest porównywalna z wartościami otrzymanymi z obliczeń (około  $20\text{ cm}^{-1}$ ). Drgania zginające w płaszczyźnie cząsteczki grupy karbonylowej przypisano pasmom przy  $658\text{ (IR)} (\nu_{24})$  i  $612\text{ cm}^{-1}\text{ (R)} (\nu_{10})$ . Pasma te są również sensytywne na deuterację wykazując przesunięcia około  $20\text{ cm}^{-1}$  w kierunku niższych liczb falowych. Fakt ten wyjaśnia analizę współrzędnych normalnych wykazując sprzężenia drgań  $\nu(\text{C=O})$  z drganiami  $\nu(\text{N-N})$  oraz z drganiami deformacyjnymi pierścieni chelatowych. Silne pasmo, pojawiające się w widmie podczerwonym przy  $485\text{ cm}^{-1}$  oraz odpowiadające mu pasmo przy  $475\text{ cm}^{-1}$  w widmie ramanowskim, przypisano odpowiednio antysymetrycznym i symetrycznym drganiom zginającym grupy karboksylowej poza płaszczyznę pierścieni. Przypisanie to potwierdza niewrażliwość obu pasm na podstawienie izotopowe atomu centralnego co wyraźnie wyróżnia je od innych pasm w obszarze pomiędzy  $540$  a  $300\text{ cm}^{-1}$ . Pozostałe trzy pasma ( $\nu_{20}, \nu_{22}, \nu_{23}$ ) leżące powyżej  $650\text{ cm}^{-1}$  przypisano drganiom szkieletowym. Drgania te, jak wynika z rozkładu energii potencjalnej (Tabela 6) są ze sobą sprzężone. Pasma przy  $1325\text{ cm}^{-1}\text{ (IR)} (\nu_{20})$  można scharakteryzować jako  $\nu_{\text{as}}(\text{C-N})$  lecz udział w odpowiadającym mu drganiu normalnym mają również:  $\nu_{\text{as}}(\text{C=O})$ ,  $\rho_{\text{w,as}}(\text{NH}_2)$  oraz  $\delta_{\text{as}}(\text{C=O})$ . Podobnie można opisać pasmo przy  $1084\text{ cm}^{-1}\text{ (IR)} (\nu_{22})$  będące głównie wynikiem antyasy-

metrycznych drgań rozciągających wiązań N-N, chociaż z dużym udziałem drgań  $\delta_{as}(C=O)$ . Drgania  $\nu_{as}(C-S)$  sprzęgają się z drganiami  $\nu_{as}(N-N)$  i deformacyjnymi pierścieni, generując pasmo przy  $685\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{23}$ ). W widmie ramanowskim omówione trzy drgania dają pasma odpowiednio przy  $1330$  ( $\nu_6$ ),  $1085$  ( $\nu_8$ ),  $708\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_9$ ). Porównując te wartości z odpowiadającymi im w widmie podczerwonym można stwierdzić, że drgania antysymetryczne i symetryczne wiązań C-N i N-N mają prawie te same częstotliwości (różnice są bliskie błędom pomiarów). Pasma odpowiadające drganiu  $\nu_s(C-S)$  pojawia się przy wyższych wartościach liczb falowych niż odpowiadające mu pasmo  $\nu_{as}(C-S)$ ; fakt ten został potwierdzony także przez obliczenia. Wyjaśnienia tego efektu należy szukać w różnicach sprzężeń jakie można dostrzec porównując rozkłady energii potencjalnej drgań  $\nu_9$  i  $\nu_{23}$  w tabeli 6.

Najważniejszym, z punktu widzenia badań związków kompleksowych, są pasma związane z drganiami wiązań koordynacyjnych. Pasm tych oczekuje się w obszarze poniżej  $600\text{ cm}^{-1}$  i dlatego też w tym zakresie wykonano widmo związku z izotopem  $^{62}\text{Ni}$  (rys. 17). Największe przesunięcia zaobserwowano dla dwóch pasm: ( $\nu_{26}$ ) -  $520\text{ cm}^{-1}$  ( $3\text{ cm}^{-1}$ ) i ( $\nu_{27}$ ) -  $381\text{ cm}^{-1}$  ( $6\text{ cm}^{-1}$ ). Pasma te zostały zinterpretowane jako  $\nu_{as}(\text{Ni-N})$  i  $\nu_{as}(\text{Ni-S})$ . Opis ten potwierdza analiza współrzędnych normalnych gdzie uzyskano podobne wielkości przesunięć izotopowych, odpowiednio  $4.56$  i  $5.27\text{ cm}^{-1}$ . Dodatkowo, pasmo przy  $520\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{26}$ ), przypisane drganiom  $\nu_{as}(\text{Ni-N})$ , przesuwa się po deuteracji kompleksu do  $505\text{ cm}^{-1}$ . Jest to zgodne z oczekiwaniami, gdyż





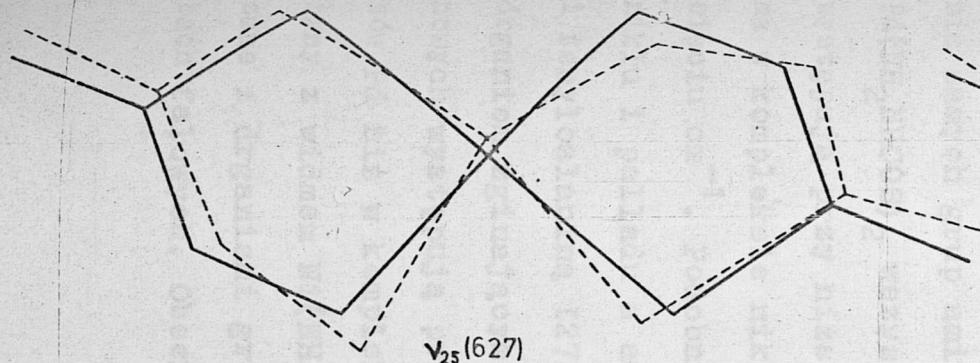
Rys. 17. Widma podczerwone kompleksów:  $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{NHCOS})_2$  (linia ciągła)  
i  $^{62}\text{Ni}(\text{NH}_2\text{NHCOS})_2$  (linia przerywana).

dotatkowe obciążenie atomów azotu w grupach aminowych, spowodowane podstawieniem wodoru-deuter, powoduje obniżenie częstości drgań wszystkich wiązań z udziałem tegoż atomu azotu. Pasma przy  $381 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}(\text{Ni-S})$ ), jako bardziej oddległe od fragmentu deuterowanego, wykazuje tylko  $1 \text{ cm}^{-1}$  przesunięcie na skutek deuteracji. Otrzymane stałe siłowe rozciągające  $K(\text{Ni-N}) = 1.08$  i  $K(\text{Ni-S}) = 1.16 \text{ mdyn/\AA}$  są porównywalne z danymi literaturowymi [34]. Opierając się na wynikach obliczeń, symetryczne drgania wiązań koordynacyjnych przypisano pasmom przy  $452$  ( $\nu_{\text{s}}(\text{Ni-N})$ ) i  $238 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{s}}(\text{Ni-S})$ ) występujących w widmie ramanowskim. Drganie  $\nu_{\text{s}}(\text{Ni-N})$  dla związku deuterowanego nie zostało potwierdzone eksperymentalnie. Położenie pasma  $\nu_{\text{s}}(\text{Ni-N})$  obliczono przy  $439 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{12}$ ). Prawdopodobnie następuje superpozycja tego pasma z pasmem  $\pi(\text{C=O})$  położonym przy  $448 \text{ cm}^{-1}$  i dlatego nie obserwuje się pasma  $\nu_{\text{s}}(\text{Ni-N})$  w widmie ramanowskim związku deuterowanego. W tak silnie sprzężonym układzie drgającym jak badany kompleks, również drgania wiązań koordynacyjnych są sprzężone (najczęściej z drganiami deformacyjnymi pierścieni chelatowych).

W zbiorze współrzędnych symetrii, elementy pierścieni traktowano rozdzielnie. Rezultaty końcowe obliczeń wskazują, że drgania elementów pierścieni mają swój udział w dwóch drganiach normalnych,  $\nu_{25}$  i  $\nu_{28}$ , o liczbach falowych  $627$  i  $335 \text{ cm}^{-1}$ , nazywanych deformacjami pierścieni (ring deformation modes). Na podstawie rozkładu energii potencjalnej można wyraźnie powiedzieć, że drganie o liczbie falowej  $335 \text{ cm}^{-1}$

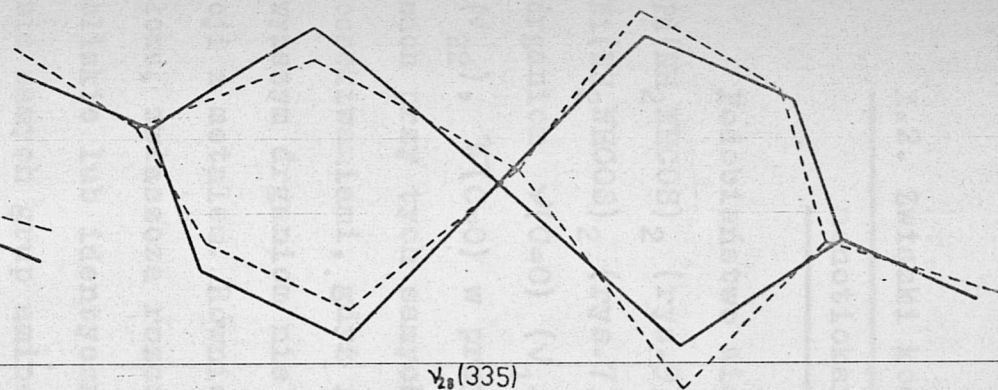


( $\nu_{28}$ ) zawiera odkształcenia kątów Ni-S-C, S-Ni-N i S-C-N. Podobnie, drganie deformacyjne pierścieni dające pasmo przy  $627 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{25}$ ) składa się z drgań wiązania C-S oraz deformacji kątów molekularnych Ni-N-N i S-Ni-N. Poza tym, ostatnie drganie sprzęga się z  $\delta_{\text{as}}(\text{C=O})$ . W celu podania jasnego obrazu zachodzących odkształceń pierścieni, obliczono wychYLENIA atomów z położeń równowagowych (we współrzędnych kartezjańskich) podczas realizacji poszczególnych drgań normalnych. Wyniki przedstawiono na rys. 18. Podczas antysymetrycznych deformacji pierścieni ( $\nu_{25}$  i  $\nu_{28}$ ) przemieszczeniu ulega także atom niklu, co wyjaśnia małe przesunięcie pasma przy  $335 \text{ cm}^{-1}$  ( $1 \text{ cm}^{-1}$ ) na skutek podstawienia izotopowego  $^{62}\text{Ni}$ . Drganie o najniższej częstotliwości, odpowiadające antysymetrycznym odkształceniom kątów pomiędzy pierścieniami, przypisano pasmu przy  $156 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{29}$ ) uzyskując tę samą wartość w wyniku obliczeń. Nieprzypisane do tej pory pasmo, które pojawia się w widmach związku deuterowanego przy  $1370 \text{ cm}^{-1}$  można objaśnić jako rezonans Fermi'ego pomiędzy pierwszym nadtonem drgania  $\nu(\text{C-S})$  obliczonym, w przybliżeniu harmonicznym, przy  $1370$  ( $2 \times 685$ ) a drganiem  $\nu(\text{C-N})$  ( $\nu_{20}$ ) dającym pasmo przy  $1325 \text{ cm}^{-1}$ .



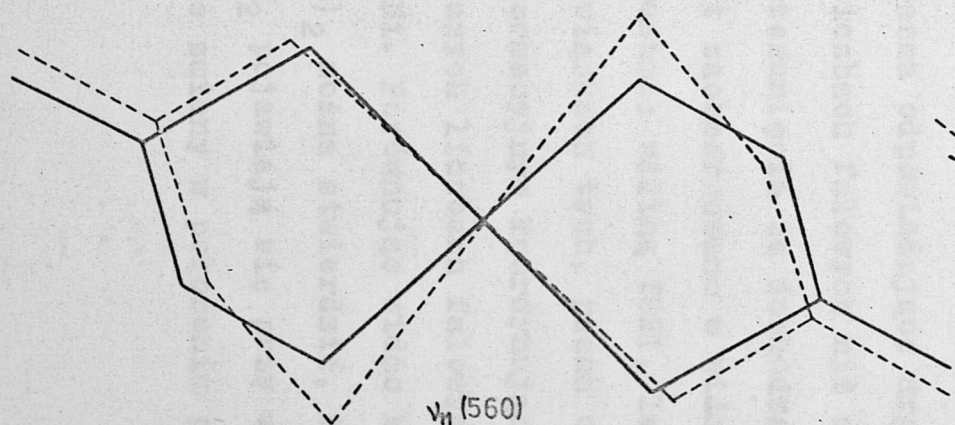
$\nu_{25}$  (627)

$$\nu_s(\text{C-S}) + \delta_s(\text{Ni-N-N}) + \delta_{as}(\text{S-Ni-N}) + \delta_{as}(\text{C=O})$$



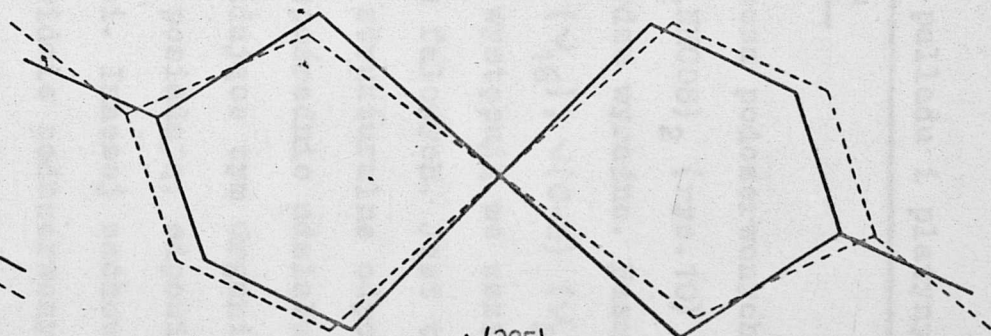
$\nu_{28}$  (335)

$$\delta_{as}(\text{Ni-S-C}) + \delta_{as}(\text{S-Ni-N}) + \delta_{as}(\text{S-C-N})$$



$\nu_{11}$  (560)

$$\nu_s(\text{Ni-N}) + \nu_s(\text{C-S}) + \delta_s(\text{Ni-N-N}) + \delta_s(\text{C-N-N})$$



$\nu_{13}$  (305)

$$\delta_s(\text{Ni-S-C}) + \delta_s(\text{S-Ni-N}) + \nu_s(\text{Ni-N}) + \delta_s(\text{S-C-N})$$

Rys. 18. Symetryczne i antysymetryczne drgania deformacyjne pierścieni chelatowych w kompleksie  $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{NHCOO})_2$ .



X.2. Związki kompleksowe palladu i platyny z kwasem  
monotiokarbazydowym

Podobieństwo widm, zwłaszcza podczerwonych, kompleksów  $\text{Pd}(\text{NH}_2\text{NHCOS})_2$  (rys.9) i  $\text{Pt}(\text{NH}_2\text{NHCOS})_2$  (rys.10) z widmami  $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{NHCOS})_2$  (rys.7) jest bardzo wyraźne. Pasma przypisane drganiom  $\nu(\text{C=O})$  ( $\nu_{17}$ ),  $\nu(\text{NH})$  ( $\nu_{16}$ ),  $\nu(\text{C-N})$  ( $\nu_{20}$ ),  $\nu(\text{N-N})$  ( $\nu_{22}$ ),  $\pi(\text{C=O})$  w przybliżeniu występują we wszystkich widmach przy tych samych liczbach falowych. Jest to zgodne z oczekiwaniami, gdyż fragmenty strukturalne odpowiadające powyższym drganiom nie biorą bezpośrednio udziału w koordynacji z metalem. Również odpowiadające tym drganiom stałe siłowe, zwłaszcza rozciągające, posiadają, odpowiednio, bardzo bliskie lub identyczne wartości. Inaczej zachowują się drgania samych grup aminowych. W widmie podczerwonym kompleksu  $\text{Pd}(\text{NH}_2\text{NHCOS})_2$  wszystkie pasma odpowiadające drganiom grup  $-\text{NH}_2$  występują przy niższych liczbach falowych niż analogiczne pasma w kompleksie niklu. Przesunięcia te dochodzą do kilkudziesięciu  $\text{cm}^{-1}$ . Podobny efekt zaobserwowano w widmach kompleksów niklu i palladu z aminokwasami: walina [221, leucyna [251 i fenyloalanina [271. W związkach tych, pasma odpowiadające drganiom zginającym i deformacyjnym koordynujących grup aminowych występują przy niższych liczbach falowych dla kompleksów Pd niż w kompleksach Ni. Porównując widmo kompleksu platyny z widmem  $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{NHCOS})_2$  można stwierdzić, że pasma związane z drganiami grup  $-\text{NH}_2$  pojawiają się przy wyższych liczbach falowych. Obserwowane zmiany w położeniu pasm charakte-

rystycznych dla drgań grup  $\text{-NH}_2$  w obydwu wypadkach trudno powiązać tylko ze zmianami kowalencyjności wiązania koordynacyjnego metal-azot (stałe siłowe  $K(\text{Pd-N})$  i  $K(\text{Pt-N})$  są niższe od  $K(\text{Ni-N})$ ). Wyjaśnienia tego efektu trzeba szukać także w zmianach siły wiązań wodorowych, których istnienie w badanych kompleksach jest wysoce prawdopodobne. Rozmycie pasm odpowiadających drganiom  $\nu(\text{NH}_2)$  oraz występowanie przegięć czy dubletów w obszarze charakterystycznym dla pasm związanych z drganiami  $\delta(\text{NH}_2)$  świadczy, że położenie grup aminowych nie jest w pełni centrosymetryczne lub same grupy aminowe wykazują odstępstwa od układu tetraedrycznego. Powoduje to częściowe uaktywnienie się drgań, które przy ściśle zachowanej symetrii  $C_{2h}$  nie mogą dawać pasm w widmie podczerwonym.

Przypisanie pasm  $\nu(\text{Pd-N})$  i  $\nu(\text{Pt-N})$  dokonano przez porównanie odpowiednich widm podczerwonych z widmem  $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{NHCOS})_2$ . W widmie  $\text{Pd}(\text{NH}_2\text{NHCOS})_2$  znaleziono w obszarze  $400\text{-}600\text{ cm}^{-1}$  tylko dwa pasma przy  $482$  i  $450\text{ cm}^{-1}$ . Pierwsze z nich odpowiada drganiom  $\pi(\text{C=O})$ , natomiast drugie zinterpretowano jako  $\nu(\text{Pd-N})$  ( $\nu_{26}$ ). W widmie podczerwonym kompleksu platyny w obszarze  $500\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  pojawia się tylko jedno szerokie pasmo z maksimum przy  $480\text{ cm}^{-1}$ , Pasma to jest wynikiem drgań  $\pi(\text{C=O})$ ; nakrywa ono jednocześnie pasmo pochodzące od drgań  $\nu(\text{Pt-N})$ , którego położenie na podstawie niewielkiego przegięcia można oszacować na około  $435\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{26}$ ). Tak więc, położenia pasm metal-azot w widmach podczerwonych omawianych kompleksów można uszeregować według malejących liczb falowych:  $\nu(\text{Ni-N})$ ,



$\nu(\text{Pd-N})$ ,  $\nu(\text{Pt-N})$ . Relacja taka została znaleziona również w kompleksach z glicyną [191] i amoniakiem [56,57,58]. Przesuwanie się pasm  $\nu(\text{Me-N})$  w kierunku niższych liczb falowych jest zgodne ze wzrostem masy atomowej odpowiednich pierwiastków. Analiza współrzędnych normalnych wykazała, że zmianie ulega również kowalencyjność wiązań metal-azot, co objawia się obniżeniem wartości stałych siłowych  $K(\text{Pd-N})$  i  $K(\text{Pt-N})$  w porównaniu ze stałą  $K(\text{Ni-N})$ . Analogiczne wnioski można wyciągnąć obserwując pasma związane z drganiami metal-siarka ( $\nu_{27}$ ). Pasma te występują wyraźnie przy 381(Ni-S), 352(Pd-S) i 337  $\text{cm}^{-1}$  (Pt-S) w widmach podczerwonych. Względne zmiany mas Pt:Pd:Ni są jednakowe i wynoszą około 1.84. Tymczasem, różnica w położeniu pasm  $\nu(\text{Pt-S})-\nu(\text{Pd-S})$  jest dwukrotnie mniejsza niż w przypadku pary  $\nu(\text{Pd-S})-\nu(\text{Ni-S})$  (odpowiednio 15 i 30  $\text{cm}^{-1}$ ). Przyczyną tego jest wzrost kowalencyjności wiązania Pt-S w stosunku do Ni-S. co znajduje potwierdzenie w uzyskanych stałych siłowych:  $K(\text{Ni-S}) = 1.16$ ,  $K(\text{Pt-S}) = 1.30$  mdyn/Å. Wnioski powyższe trzeba wyciągać z pewną ostrożnością, gdyż jak wspomniano, w omawianych kompleksach mogą wystąpić zaburzenia w konfiguracji przestrzennej. Tym samym efektem można wyjaśnić pojawienie się w widmie podczerwonym dwóch pasm przypisanych drganiom  $\delta(\text{NH})$ ; prawdopodobnie atomy wodoru w grupach imidowych nie leżą dokładnie w płaszczyźnie cząsteczki.

Wystąpienie w widmie podczerwonym  $\text{Pd}(\text{NH}_2\text{NHCOS})_2$  pasma, oraz w widmach pozostałych dwóch kompleksów, przegięć przy około 2900  $\text{cm}^{-1}$  związane jest z przejściami nadtonowymi drgań  $\delta(\text{NH})$  ( $2 \times 1464 = 2928 \text{ cm}^{-1}$ ).

### X.3. Kompleks nikielu z ksantogenohydrazidem

Przyłączenie rodnika etylowego do grupy karbonylowej spowodowało pojawienie się w widmach oscylacyjnych  $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{N}=\text{CSOC}_2\text{H}_5)_2$  szeregu pasm związanych z drganiami grupy  $-\text{C}_2\text{H}_5$ . Drgania te nie były brane pod uwagę w analizie współrzędnych normalnych i dlatego następujące pasma w widmie podczerwonym wyeliminowano z dyskusji: 2985, 2925, 1510, 1490, 1475, 1460, 1403, 1375, 1125, 888 i  $845\text{ cm}^{-1}$ . Podobnie w widmie ramanowskim pasma przy 2955, 2880, 2835, 1458, 1440, 1350, 1324, 1040, 964, 825, 806,  $500\text{ cm}^{-1}$  przypisano drganiom grupy  $-\text{C}_2\text{H}_5$  [116, 117]. W widmie podczerwonym  $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{NCSOC}_2\text{H}_5)_2$  (rys. 14) pasma  $\nu(\text{N-H})$  występują w tym samym obszarze liczb falowych co pasma  $\nu(\text{C-H})$ . Dopiero deuteracja związku (rys. 15), powodująca zanik pasm przy  $3100\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{30}$ ) i  $3030\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{15}$ ), pozwala przypisać je antysymetrycznym drganiom rozciągającym grup  $-\text{NH}_2$ . Odpowiadające im drgania symetryczne generują w widmie ramanowskim tak słabe pasma, że jest rzeczą niemożliwą odróżnić je od tła. Jedynie dla cząsteczki deuterowanej, dwa słabe pasma przy  $2285\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{33}$ ) i  $2225\text{ cm}^{-1}$  (R) ( $\nu_1$ ) można przypisać drganiom rozciągającym ( $B_g$  i  $A_g$ ) grup  $\text{NH}_2$ . Pasma przy  $1626\text{ cm}^{-1}$  (IR) ( $\nu_{16}$ ) i  $1605\text{ cm}^{-1}$  (R) ( $\nu_2$ ), które znikają prawie całkowicie po deuteracji związku (trudności eksperymentalne nie pozwalają na całkowite podstawienie wodoru-deuterem) przypisano, odpowiednio, antysymetrycznym i symetrycznym drganiom zginającym grup  $\text{NH}_2$ . Pasma te obliczono przy  $1616\text{ cm}^{-1}$ . Omówione drgania grup  $\text{NH}_2$  nie ulegają sprzężeniom z drganiami



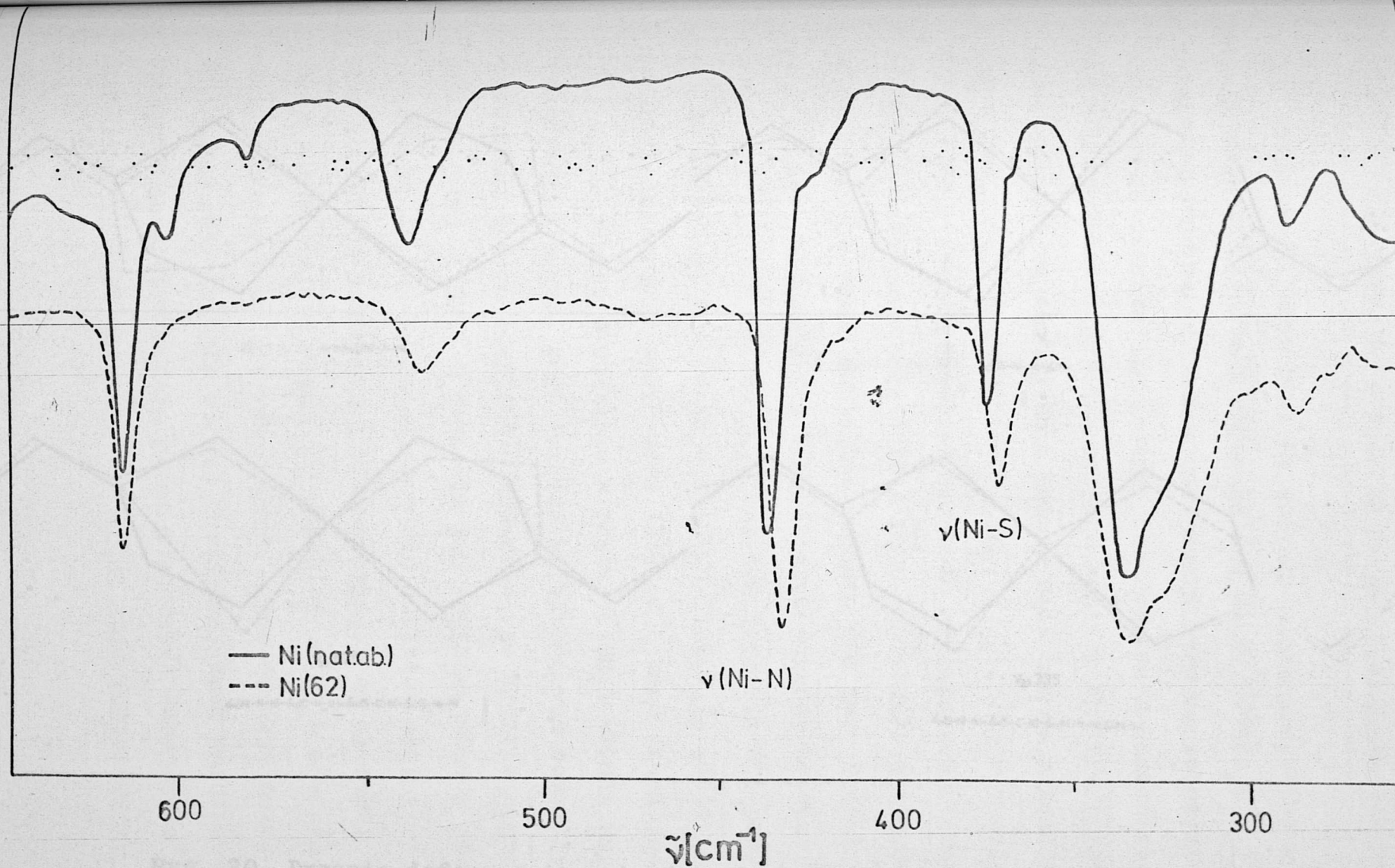
innych fragmentów cząsteczki (w pracy tej nie brano pod uwagę udziałów energii potencjalnej poniżej 10%). Pasma dla drgań deformacyjnych typu wachlarzowego i skręcającego grup  $\text{-NH}_2$  leżą w obszarze  $1213\text{-}1170\text{ cm}^{-1}$ . W tym samym obszarze, na podstawie obliczeń, przewidziano wystąpienie pasma  $\delta(\text{ND}_2)$  w widmach związku deuterowanego. Pasma pochodzące od drgań typu skręcającego i wachlarzowego, po deuteracji przesuwają się do obszaru  $850\text{-}870\text{ cm}^{-1}$ , a na ich miejsce pojawiają się pasma  $\delta(\text{ND}_2)$ . Pasma dla symetrycznych drgań kołyszących  $\text{-NH}_2$  ( $\nu_{35}$ ) (obliczone przy  $741\text{ cm}^{-1}$ ) nie zostało zaobserwowane w widmie ramanowskim; prawdopodobnie następuje superpozycja pasma  $\nu_s(\text{C-S})$  posiadającego maksimum przy  $765\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_8$ ). W widmie podczerwonym, pasmo  $\nu_{r,as}(\text{NH}_2)$  pojawia się przy  $748\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{32}$ ) i ulega przesunięciu do  $578\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{32}$ ) pod wpływem deuteracji.

Powstałe na skutek deprotonizacji grup  $\text{-NH}$  silne wiązania C-N generują pasma przy  $1537(\text{IR})$  ( $\nu_{17}$ ) i  $1542(\text{R})\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_3$ ). Pasma te nie są wynikiem jedynie drgań  $\nu(\text{C=N})$ ; z rozkładu energii potencjalnej wynika, że duży udział mają tu również drgania  $\nu(\text{C-O})$ . Drgania  $\nu(\text{N-N})$  zostały przypisane pasmom przy  $1006(\text{IR})$  ( $\nu_{20}$ ) i  $980\text{ cm}^{-1}(\text{R})$  ( $\nu_6$ ), ponieważ w obszarze  $900\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$  tylko te pasma są sensytywne na deuterację (zmiana masy grupy aminowej ma wpływ na drgania układu  $\text{NH}_2\text{-N=}$ ). Drgania  $\nu(\text{N-N})$  są silnie sprzężone z drganiami  $\nu(\text{O-R})$  oraz z drganiami deformacyjnymi  $\delta(\text{C-O-R})$ , lecz jedynie w związku niedeuterowanym. W cząsteczce deuterowanej, drgania wiązań azot-azot sprzęgają się tylko z drganiami typu

wachlarzowego grup  $-\text{ND}_2$ . Pasm  $\nu(\text{C-S})$  oczekuje się w obszarze około  $700 \text{ cm}^{-1}$  [1, 10]. Intensywne pasmo przy  $707 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{22}$ ) występujące w widmie podczerwonym przypisano antysymetrycznym drganiom rozciągającym wiązań C-S. Stosunkowo duże przesunięcie omawianego pasma na skutek deuteracji ( $15 \text{ cm}^{-1}$  w kierunku niższych liczb falowych) można wyjaśnić sprzężeniami drgania  $\nu_{\text{as}}(\text{C-S})$  z  $\nu_{\text{as}}(\text{N-N})$  i  $\delta_{\text{as}}(\text{S-Ni-N})$ ; dwa ostatnie drgania zawierają ruchy atomów, przy których następuje podstawienie wodoru-deuteru. Symetryczne drganie  $\nu_{\text{s}}(\text{C-S})$ , podobnie jak w cząsteczce  $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{NHCOS})_2$ , przypisano pasmu przy  $765 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_8$ ) występującemu w widmie ramanowskim. Jak widać, pasmo odpowiadające drganiu symetrycznemu występuje tu przy wyższych liczbach falowych niż pasmo generowane przez drganie antysymetryczne. Przyczyną takiego położenia pasm są różnice w sprzężeniach jakim ulegają antysymetryczne i symetryczne drgania wiązań C-S (drgania  $\nu_8$  i  $\nu_{22}$  w tabeli 14). Dwa drgania wiązań węgiel-tlen ( $\nu_{\text{as}}(\text{C-O})$  i  $\nu_{\text{as}}(\text{O-R})$ ) przypisano pasmom przy  $1270$  ( $\nu_{18}$ ) i  $945 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{21}$ ) (IR). Różnice w położeniu obu pasm sugerują częściowo podwójny charakter wiązania C-O. Również wyższa wartość stałej siłowej  $K(\text{C-O}) = 5.35 \text{ mdyn}/\text{Å}$  w stosunku do  $K(\text{O-R}) = 3.65 \text{ mdyn}/\text{Å}$  potwierdza tą tezę. Pasma  $\nu_{\text{as}}(\text{C-O})$  przesuwają się nieco w kierunku niższych liczb falowych pod wpływem deuteracji. W tych samych warunkach pasmo  $\nu_{\text{as}}(\text{O-R})$  wykazuje przesunięcie w kierunku przeciwnym. Drgania wiązania tlen-rodziny, podobnie jak  $\nu(\text{N-N})$ , ulegają różnym sprzężeniom w związku zwykłym i deuterowanym. Jak wykazuje analiza współrzędnych normalnych, w cząsteczce niedeuterowanej, drgania  $\nu(\text{O-R})$

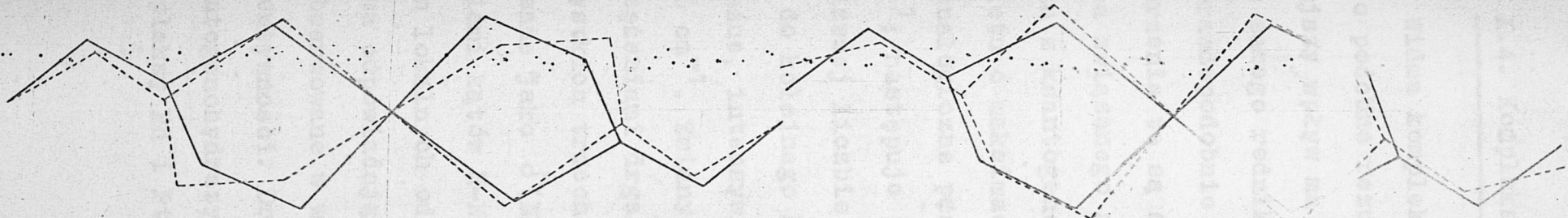


sprzegają się z  $\nu(\text{C-S})$  i  $\nu(\text{C-N})$  podczas gdy po deuteracji obserwuje się jedynie sprzężenie z drganiami  $\xi_w(\text{ND}_2)$ . Dwa względnie intensywne pasma przy  $438$  i  $376 \text{ cm}^{-1}$  (IR) (rys. 19) wrażliwe na podstawienie izotopowe atomu centralnego (przesunięcie około  $4 \text{ cm}^{-1}$ ) przypisano antysymetrycznym drganiom wiązań koordynacyjnych. Pasma przy  $438 \text{ cm}^{-1}$  jest również sensytywne na deuterację, co pozwoliło przypisać je drganiom wiązań Ni-N. Drugie pasmo, przy  $376 \text{ cm}^{-1}$ , przypisano drganiom wiązań Ni-S. Położenia obu pasm zostały obliczone przy tych samych liczbach falowych do obserwowane. Również obliczone przesunięcia izotopowe wynoszące  $4.45 \text{ cm}^{-1}$  dla  $\nu_{\text{as}}(\text{Ni-N})$  i  $4.18 \text{ cm}^{-1}$  dla  $\nu_{\text{as}}(\text{Ni-S})$  są porównywalne z obserwowanymi ( $4 \text{ cm}^{-1}$ ). Opierając się na obliczeniach, drgania  $\nu_{\text{s}}(\text{Ni-N})$  przypisano pasmu przy  $397 \text{ cm}^{-1}$  (R). Położenie pasma  $\nu_{\text{s}}(\text{Ni-S})$  obliczono przy  $180 \text{ cm}^{-1}$ , nie zostało ono zaobserwowane w widmie ramanowskim z powodu silnego rozpraszania Rayleigh'a w tym obszarze. Drgania nazywane deformacjami pierścieni przypisano pasmom przy  $622$  i  $335 \text{ cm}^{-1}$ . Zgodnie z oczekiwaniami, składają się na nie deformacje kątów oraz zmiany długości wiązań tak, jak wynika to z rozkładu energii potencjalnej (tabela 14) lub jak przedstawiono na rys. 20. Pasma przy  $543$  ( $\nu_{24}$ ) i  $295 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{28}$ ) przypisano drganiom zginającym  $\delta(\text{S-C-O})$  oraz  $\delta(\text{C-O-R})$ . Obydwa drgania ulegają silnym sprzężeniom z drganiami wiązań koordynacyjnych oraz z drganiami deformacyjnymi pierścieni. Drgania polegające na deformacjach kątów pomiędzy pierścieniami chelatowymi obliczono i przypisano pasmu przy  $139 \text{ cm}^{-1}$  (IR) ( $\nu_{29}$ ); zgodnie z wymogami symetrii pasmo to nie ma swego odpowiednika w widmie ramanowskim.



Rys. 19. Efekt izotopowy w widmach IR kompleksu niklu z ksantogenohydrazidem.

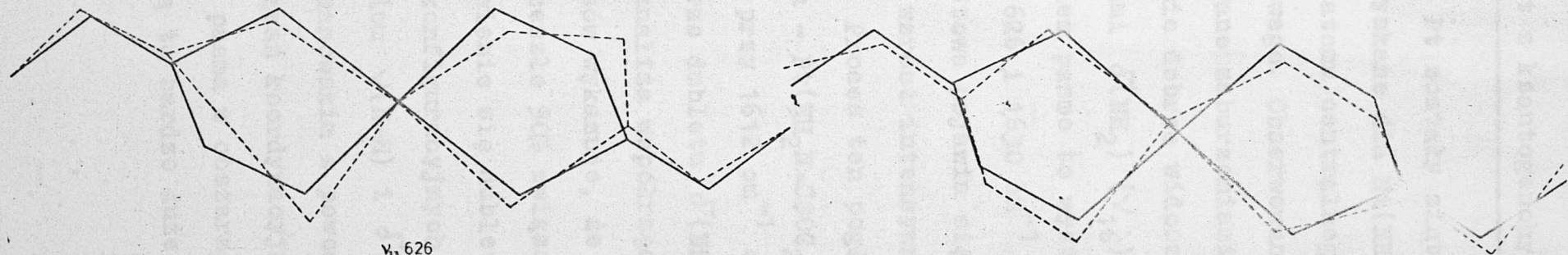




$\nu_{23}$

$\nu_{2335}$

$\delta_{15}(\text{S-Ni-Ni}) + \delta_{16}(\text{N-S-C-N})$



$\nu_{33}$

$\nu_{27}$

$\delta_{17}(\text{N-N-Ni}) + \delta_{18}(\text{C-N-N}) + \delta_{19}(\text{S-C-N}) + \delta_{20}(\text{S-N-Ni})$

$\delta_{21}(\text{S-N-Ni}) + \delta_{22}(\text{S-C-N}) + \delta_{23}(\text{N-N-Ni}) + \delta_{24}(\text{N-S-C})$

Rys. 20. Drgania deformacyjne pierścieni chelatowych w kompleksie  $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{NCSOC}_2\text{H}_5)_2$ .

#### X.4. Kompleksy Pd i Pt z ksantogenohydrazidem

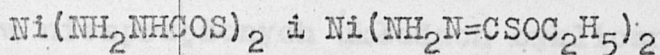
Widma kompleksów Pd i Pt zostały zinterpretowane w oparciu o podobne rezultaty uzyskane dla  $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{N}=\text{CSOC}_2\text{H}_5)_2$ . Najmniejszy wpływ ma zamiana atomu centralnego na położenie pasm samego rodnika alkilowego. Obserwowane małe odchylenia są prawdopodobnie spowodowane zaburzeniami konfiguracyjnymi. Zakurzenia te są szczególnie dobrze widoczne na przykładzie pasma związanego z drganiami  $\delta(\text{NH}_2)$  ( $\nu_{16}$ ). Już w kompleksie niklu z ksantogenohydrazidem pasmo to występuje w formie dubletu o maksimach przy  $1626$  i  $1630 \text{ cm}^{-1}$  (IR). W kompleksie Pd analogiczne pasmo dubletowe pojawia się przy  $1625$  i  $1603 \text{ cm}^{-1}$ ; następuje przy tym wzrost intensywności absorpcji o niższej liczbie falowej. Proces ten pogłębia się przy przejściu do kolejnego kompleksu -  $\text{Pt}(\text{NH}_2\text{N}=\text{CSOC}_2\text{H}_5)_2$  gdzie istnieje wyraźne, intensywne pasmo przy  $1612 \text{ cm}^{-1}$  oraz przegięcie przy  $1640 \text{ cm}^{-1}$ . Zmiany w obszarze dubletu  $\delta(\text{NH}_2)$  trudno wyjaśnić sprzężeniami drgań, gdyż analiza współrzędnych normalnych wszystkich trzech kompleksów wykazuje, że drganie normalne opisane jako  $\delta(\text{NH}_2)$  w przeszło 90% związane jest z odkształceniami kątów H-N-H. Pojawienie się dubletów jest więc wynikiem lokalnych odstępstw konfiguracyjnych od symetrii  $\text{C}_{2h}$ . Pasma odpowiadające drganiom  $\nu(\text{N-H})$  i  $\delta(\text{NH}_2)$  nie zostały zaobserwowane w widmie ramanowskim z powodu zbyt małej ich intensywności. Drgania wiązań koordynacyjnych kompleksów z ksantogenohydrazidem dają pasma w obszarze  $440\text{-}340 \text{ cm}^{-1}$  (IR). Kompleksy Pd i Pt wykazują tu bardzo duże podobieństwo, gdyż



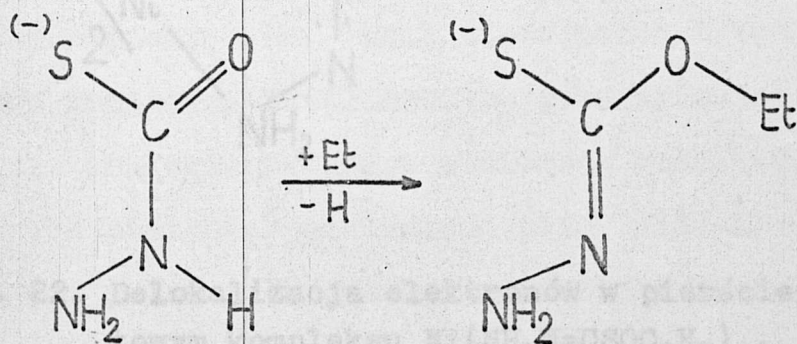
odpowiednie pasma  $\nu(\text{Me-N})$  i  $\nu(\text{Me-S})$  znaleziono przy tych samych liczbach falowych. Drgania  $\nu(\text{Pd-N})$  przypisano pasmu ramanowskiemu przy  $386 \text{ cm}^{-1}$ . Położenie pasma  $\nu(\text{Pd-S})$  ( $\nu_{14}$ ) obliczono przy  $193 \text{ cm}^{-1}$ ; wartość ta mieści się w granicach rozpraszania Rayleigh'a i dlatego pasmo to nie zostało zaobserwowane. Otrzymane stałe siłowe zarówno dla drgań  $\nu(\text{Me-S})$  jak i  $\nu(\text{Me-N})$  można uszeregować w porządku rosnącym  $\text{Ni} < \text{Pd} < \text{Pt}$ . Relacja taka była niejednokrotnie wykazywana w literaturze [19, 56, 57, 58].

Nieopisane do tej pory pasmo przy  $435 \text{ cm}^{-1}$  występujące szczególnie wyraźnie w widmie podczerwonym kompleksu palladu, może być rezultatem drgań deformacyjnych pierścieni polegających na wychyleniach atomów poza płaszczyznę cząsteczki.

X.5. Porównanie widm oscylacyjnych kompleksów



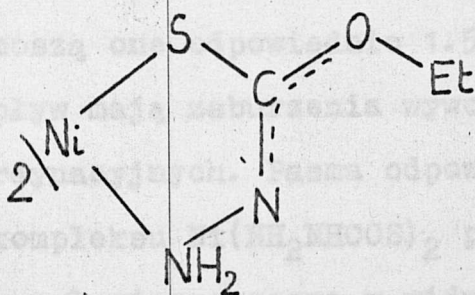
Wyłączając w widmach  $Ni(NH_2N=CSOC_2H_5)_2$ , obecność pasm charakterystycznych rodnika etylowego, największe zmiany pomiędzy widmami obydwu typów kompleksów mają miejsce w obszarze 1650-1200  $cm^{-1}$ . Występują tu pasma związane z drganiami rozciągającymi wiązań węgiel-tlen i węgiel-azot wchodzących w skład ugrupowania amidowego. Przyłączenie rodnika etylowego spowodowało zanik silnego pasma w obszarze 1600-1650  $cm^{-1}$  odpowiadającego drganiom rozciągającym grupy karbonylowej. Pojawiło się natomiast nowe pasmo w zakresie 1250-1300  $cm^{-1}$  charakterystyczne dla drgań rozciągających pojedynczego wiązania węgiel-tlen oraz pasmo generowane przez drgania rozciągające wiązań tlen-rodnik etylowy, przy 945  $cm^{-1}$  ( $\nu_{21}$ )(IR). Drugą istotną zmianą w cząsteczce samego liganda jest deprotonizacja grupy imidowej -NH- (rys. 21).



Rys. 21. Zmiany w pierścieniach chelatowych wywołane alkilacją i deprotonacją liganda.



Wyniki pomiarów spektroskopowych wskazują, że rząd wiązania C=N nie jest ściśle równy dwa. W prostych związkach nasyconych oraz w niesprzężonych układach cyklicznych pasma  $\nu(\text{C=N})$  występują w obszarze  $1700\text{--}1630\text{ cm}^{-1}$  [118]. Tymczasem w widmie podczerwonym kompleksu  $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{N}=\text{CSOC}_2\text{H}_5)_2$  znaleziono je przy  $1537\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{17}$ ). Również uzyskana z analizy współrzędnych normalnych stała siłowa  $K(\text{C=N}) = 6.50\text{ mdyn/\AA}$  ma wartość niższą od otrzymanej np. dla  $\text{H}_2\text{C=NOH}$  gdzie  $K(\text{C=N}) = 9.137\text{ mdyn/\AA}$  [119]. Osłabienie podwójnego wiązania C=N wiąże się ze wzmocnieniem sąsiedniego wiązania C-O, jak już zaznaczono w dyskusji widm  $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{N}=\text{CSOC}_2\text{H}_5)_2$ . Powyższe fakty stają się zrozumiałe przy założeniu częściowej delokalizacji elektronów  $\pi$  należących do wiązania C=N. Przesuwają się one do obszaru wiązania C-O powodując jego wzmocnienie. Tak więc omawiany fragment strukturalny w cząsteczce  $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{N}=\text{CSOC}_2\text{H}_5)_2$  można przedstawić jak na rysunku 22.



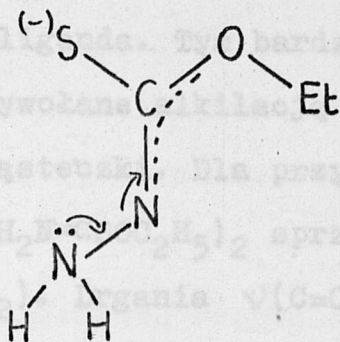
Rys. 22. Delokalizacja elektronów w pierścieniu chelatowym kompleksu  $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{N}=\text{CSOC}_2\text{H}_5)_2$ .

Drgania wiązań C=N i C-O są silnie sprzężone; pasmo przy  $1537\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{17}$ ) (IR) jest rezultatem drgań  $\nu(\text{C=N})$  - 62%

$\nu(\text{C-O})$ -25%. Zmiany w ugrupowaniu  $-\text{OCNH}-$ , szczególnie odłączenie atomu wodoru z grupy imidowej, mają również wpływ na drgania sąsiedniej grupy aminowej. Pasma odpowiadające drganiom deformacyjnym grup  $\text{NH}_2$  w widmach kompleksu z ksantogenohydrazidem leżą przy wyższych liczbach falowych niż analogiczne pasma w widmach  $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{NHCOS})_2$ . Tak samo zachowują się pasma dla drgań  $\nu(\text{N-N})$ ; można tu już wyraźnie mówić o wpływie sąsiedniego wiązania  $\text{C=N}$ . Wzmocnienie wiązań  $\text{N-N}$  potwierdzają także wartości uzyskanych stałych siłowych. W kompleksach z kwasem monotiokarbazydowym stała siłowa  $K(\text{N-N})$  wynosi 2.90 mdyn/Å podczas gdy w kompleksach z ksantogenohydrazidem osiąga wartość 3.30 mdyn/Å. Wzrost gęstości elektronowej w pierścieniu chelatowym (pojawienie się podwójnego wiązania  $\text{C=N}$ ) powoduje również wzmocnienie wiązań  $\text{C-S}$ . Odpowiadające im pasmo w widmie podczerwonym  $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{N=CSOC}_2\text{H}_5)_2$  leży o około  $20 \text{ cm}^{-1}$  wyżej w stosunku do analogicznego pasma dla  $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{NHCOS})_2$ . Większe różnice wykazują stałe siłowe odpowiadające drganiom  $\nu(\text{C-S})$ . Wynoszą one odpowiednio 1.55 i 2.30 mdyn/Å. Odmienny wpływ mają zaburzenia wywołane alkilacją na drgania wiązań koordynacyjnych. Pasma odpowiadające tym drganiom leżą w widmach kompleksu  $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{NHCOS})_2$  przy wyższych liczbach falowych niż analogiczne pasma w widmach kompleksu drugiego typu. Różnica pomiędzy położeniami pasm  $\nu(\text{Ni-N})$  wynosi  $82 \text{ cm}^{-1}$  podczas gdy pasma  $\nu(\text{Ni-S})$  są przesunięte względem siebie tylko o  $14 \text{ cm}^{-1}$ . Stosunkowo duże przemieszczenie pasm  $\nu(\text{Ni-N})$  wywołane jest zmianą gęstości elektronowej w obszarze grup aminowych. Na skutek deprotonizacji może nastąpić częściowe



przemieszczenie ładunku jak pokazano na rys. 23. Efekt ten ma wpływ na moc wiązania koordynacyjnego Ni-N co potwierdzają różnice w wartościach odpowiednich stałych siłowych.



Rys. 23. Zmiana elektroujemności grupy  $\text{NH}_2$  pod wpływem deprotonizacji cząsteczki liganda.

Obecność ujemnego ładunku na atomach siarki (w obydwu ligandach) wyjaśnia mniejszą wrażliwość wiązania Ni-S na alkilację czy deprotonację cząsteczki. Wiązanie pomiędzy kationem metalu a grupą C-S(-) jest w dużym stopniu elektrostatyczne, stąd omawiane zmiany gęstości elektronowej mają tu proporcjonalnie małe znaczenie.

Analiza współrzędnych normalnych ujawniła również szereg różnic w sprzężeniach drgań w poszczególnych kompleksach. Jak wynika z rozkładu energii potencjalnej pasmo przy  $1620 \text{ cm}^{-1}$  w widmie podczerwonym  $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{NHCOS})_2$  jest głównie rezultatem sprzężonych drgań  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -48%,  $\nu(\text{C}-\text{N})$ -25% i  $\delta(\text{NH})$ -16%. Drgania  $\nu(\text{C}-\text{N})$ -26% sprzęgają się z  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -18% oraz z  $\rho_{\text{w}}(\text{NH}_2)$ -17% i  $\delta(\text{C}=\text{O})$ -11% dając pasmo przy  $1325 \text{ cm}^{-1}$ . W obydwu wypadkach sprzężenia te różnią się od obserwowanych w cząsteczkach sa-

nych amidów gdzie drgania  $\nu(\text{C}=\text{O})$  prawie nie ulegają sprzężeniom, a drganie  $\nu(\text{C}-\text{N})$  przeważnie sprzęga się z drganiem zginającym  $\delta(\text{NH})$  (pasma "Amidowe I i II"). Jak widać chociażby z powyższych przykładów, koordynacja i utworzenie struktur pierścieniowych pociągają za sobą dość znaczne zmiany w dynamice samego liganda. Tym bardziej oczywiste są różnice w sprzężeniach wywołane alkilacją grupy karbonylowej czy deprotonizacją cząsteczki. Dla przykładu, drgania wiązań C-O w kompleksie  $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{N}=\text{CSOC}_2\text{H}_5)_2$  sprzęgają się z drganiami deformacyjnymi  $\rho_w(\text{NH}_2)$ . Drgania  $\nu(\text{C}=\text{O})$  w kompleksie  $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{NHCOS})_2$  są sprzężone z drganiami  $\nu(\text{C}-\text{N})$  i  $\delta(\text{NH})$ . Podobnie zachowują się drgania  $\nu(\text{N}-\text{N})$ . W kompleksie z kwasem motiokarbazydowym sprzęgają się one silnie z drganiami  $\delta(\text{C}=\text{O})$  podczas gdy w cząsteczce kompleksu z ksantogenohydrazidem drgania  $\nu(\text{N}-\text{N})$  sprzęgają się bardzo silnie z drganiami  $\nu(\text{O}-\text{R})$  i  $\delta(\text{C}-\text{OR})$ . Inny jest również obraz drgań wiązań koordynacyjnych. W cząsteczce  $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{NHCOS})_2$  drgania wiązań nikiel-azot sprzęgają się z drganiami deformacyjnymi kątów molekularnych S-C-N. Tymczasem w widmach kompleksu drugiego typu pasmo przy  $438\text{ cm}^{-1}$  jest generowane przez drgania  $\nu(\text{Ni}-\text{N})$ -57% i  $\nu(\text{Ni}-\text{S})$ -13%. Podobne różnice można znaleźć analizując rozkład energii potencjalnej dla drgań normalnych charakteryzowanych jako  $\nu(\text{Ni}-\text{S})$ . W pierwszym przypadku sprzęgają się one z  $\delta(\text{S}-\text{C}-\text{N})$ -10% i  $\delta(\text{C}-\text{N}-\text{N})$ -10%, a w drugim tylko z  $\delta(\text{S}-\text{Ni}-\text{N})$ -24%.



## XI. W N I O S K I

1. Kwas monotiokarbazydowy, jako ligand, posiada trzy centra koordynacji: grupy aminową, karboksylową i C-S(-). Na podstawie widm oscylacyjnych, zwłaszcza podczerwonych, stwierdzono w badanych kompleksach chelatację poprzez grupy -NH<sub>2</sub> i C-S(-). Podobny rezultat uzyskano dla kompleksów z 0-estrem tegoż kwasu.
2. Różnice w położeniach odpowiadających sobie pasm w widmach podczerwonych w stosunku do ramanowskich potwierdzają centrosymetryczną strukturę badanych kompleksów (reguła zakazu alternatywnego).
3. Pojawienie się dubletów w obszarach występowania pasm  $\delta(\text{NH}_2)$  i  $\delta(\text{NH})$  świadczy o lokalnych zaburzeniach symetrii C<sub>2h</sub> odpowiadających im fragmentów strukturalnych. Zaburzenia te są różne w zależności od skoordynowanego metalu.
4. Położenia pasm generowanych przez drgania  $\nu(\text{C}=\text{N})$  i  $\nu(\text{C}-\text{O})$  oraz uzyskane wartości stałych siłowych świadczą o częściowej delokalizacji elektronów  $\pi$  zgromadzonych w obszarze wiązania C=N w deprotonizowanych kompleksach z ksantogenohydrazidem (rys.21).
5. Stosunkowo niskie wartości stałych siłowych K(N-H) oraz trudności w powiązaniu kowalencyjnego charakteru wiązania metal-azot ze zmianami położenia pasm  $\nu(\text{N}-\text{H})$ , potwierdzają istnienie słabych inter- i intramolekularnych wiązań wodorowych w badanych kompleksach.

6. Na podstawie wyników analizy współrzędnych normalnych stwierdzono silne sprzężenia drgań szkieletowych i deformacyjnych. Charakter sprzężeń, w niektórych wypadkach jest różny dla drgania symetrycznego w porównaniu z odpowiadającym mu drganiem antysymetrycznym. Efekt ten tłumaczy pojawianie się pasm podczerwonych (generowanych przez drgania antysymetryczne) przy niższych liczbach falowych niż odpowiadające im pasma ramanowskie (dla drgań symetrycznych). Jak wiadomo, z reguły drgania symetryczne mają niższą częstość od odpowiadających im drgań antysymetrycznych.

7. Deuteracja związku powoduje nie tylko przesunięcia pasm związanych z fragmentem deuterowanym, lecz zmienia również charakter sprzężeń dla wielu innych drgań normalnych. Powoduje to przesuwanie się po deuteracji niektórych pasm w kierunku wyższych liczb falowych, podczas gdy wzięwszy pod uwagę zwiększenie masy drgających fragmentów strukturalnych (podstawienie H-D), oczekuje się przesunięć tych pasm w kierunku przeciwnym.

8. Jak wykazują wyniki wykonanych obliczeń, przy zastosowaniu zmodyfikowanego pola potencjału Urey'a-Bradley'a, możliwe jest uzyskanie dobrej zgodności pomiędzy obliczonymi a obserwowanymi położeniami pasm, przy wprowadzeniu do analizy pełnego modelu cząsteczki. Zgodność ta stanowi również pośredni dowód na prawidłowość założonych modeli molekularnych.

9. Na podstawie wartości odpowiednich stałych siłowych stwierdzono, że charakter kowalencyjny wiązań Me-S wzrasta w szeregu: Ni-Pd-Pt. Podobną zależność stwierdzono dla wiązań Me-N w kompleksach z ksantogenohydrazidem.



## STRESZCZENIE

Wykonano pomiary widm oscylacyjnych kompleksów Ni(II), Pd(II) i Pt(II) z kwasem monotiokarbazydowym i jego estrem O-etylowym. Badania kompleksów niklu rozszerzono wykonując widma ich analogów znaczonych izotopowo-deuterem i  $^{62}\text{Ni}$ . W oparciu o uzyskane dane eksperymentalne oraz przez analogię z podobnymi związkami koordynacyjnymi, dokonano empirycznego przypisania pasm oscylacyjnych. Przez analogię z oznaczonymi rentgenograficznie strukturami kompleksów metali z kwasem karbazydowym, założono płaską strukturę otrzymanych związków. Spełnienie reguły zakazu alternatywnego w obserwowanych widmach oscylacyjnych pozwoliło na zaklasyfikowanie modelu badanych cząsteczek do grupy symetrii  $C_{2h}$ . W oparciu o tak wybrany model molekularny przeprowadzono analizę współrzędnych normalnych wszystkich kompleksów. W analizie uwzględniono wszystkie drgania w płaszczyźnie cząsteczki (typu Ag i Bu), oraz deformacje grup aminowych. Obliczenia dla kompleksów niklu prowadzono również dla cząsteczek deuterowanych i z izotopem  $^{62}\text{Ni}$ . Zbiory stałych siłowych otrzymano przy zastosowaniu pola potencjału Urey'a-Bradley'a zmodyfikowanego poprzez dodanie szeregu stałych oddziaływań (interaction force constants). Modyfikacja pola siłowego pozwoliła na uzyskanie dobrych zgodności pomiędzy obserwowanymi a obliczonymi położeniami pasm (maksymalny błąd względny - 2%). W widnie podczerwonym kompleksu  $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{NHCOS})_2$  drgania  $\nu(\text{Ni-N})$  i  $\nu(\text{Ni-S})$  przypisano pasmom, odpowiednio przy: 520 i 381  $\text{cm}^{-1}$ . Analogiczne drgania w widnie IR kompleksu  $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{NCSOC}_2\text{H}_5)_2$  przypi-

sano pasmom przy 438 i 367  $\text{cm}^{-1}$ . Pasma te wykazują największe przesunięcia pod wpływem podstawienia  $\text{Ni-}^{62}\text{Ni}$  ( $3-6 \text{ cm}^{-1}$ ).

Zbliżone wartości przesunięć izotopowych uzyskano w wyniku obliczeń. Fakt ten potwierdza poprawność znalezionych stałych siłowych: w przypadku kompleksu  $\text{Ni(II)}$  z kwasem monotiokarbonydowym -  $K(\text{Ni-N}) = 1.08$ ,  $K(\text{Ni-S}) = 1.16 \text{ mdyn}/\text{Å}$ .

Dla kompleksu niklu z ksantogenohydrazidem stałe te wynoszą:  $K(\text{Ni-N}) = 0.70$  i  $K(\text{Ni-S}) = 1.06 \text{ mdyn}/\text{Å}$ . Uzyskane wartości stałych siłowych dla kompleksu Pd i Pt wskazują, że kowalencyjny charakter wiązań koordynacyjnych (Me-S) wzrasta w szeregu Ni-Pd-Pt.

Na podstawie rozkładu energii potencjalnej dokonano teoretycznej interpretacji widm. Wykazano silnie sprzężony charakter większości drgań. Dla niektórych drgań normalnych, charakter sprzężeń zmienia się znacznie po deuteracji związku. Efekt ten tłumaczy przesunięcia niektórych pasm (po deuteracji) w kierunku wyższych liczb falowych podczas gdy normalnie obserwuje się przesunięcia w kierunkach przeciwnych.



BIBLIOGRAFIA

- [11] Z. Keçki; Podstawy spektroskopii molekularnej, PWN Warszawa 1972.
- [12] R. B. Penland, S. Mizushima, C. Curran, J. V. Quagliano; J. Am. Chem. Soc. 79, 1575 (1957).
- [13] A. W. McLellan, G. A. Melson; J. Chem. Soc. A 137 (1967).
- [14] H. C. Freeman, J. E. W. L. Smith; Acta Cryst. 14, 407 (1961).
- [15] M. Nardelli, G. Fava, G. Giraldi; Acta Cryst. 16, 343 (1963).
- [16] M. Mashima; Bull. Chem. Soc. Japan; 35, 332 (1962).
- [17] T. Miyazawa, T. Shimanouchi, S. Mizushima; 24, 408 (1965).
- [18] M. Mashima; Bull. Chem. Soc. Japan; 37, 974 (1964).
- [19] H. O. Deseyan, M. A. Herman; Spectrochim. Acta 23, 2457 (1967).
- [10] C. N. R. Rao, R. Venkataraghavan; Spectrochim. Acta 18, 541 (1962).
- [11] A. Yamaguchi, R. B. Penland, S. Mizushima, T. J. Lane, C. Curran, J. V. Quagliano; J. Am. Chem. Soc. 80, 527 (1958).
- [12] W. Kutzelnigg, R. Mecke; Spectrochim. Acta 17, 530 (1961).
- [13] M. L. Shankaranarayana, C. C. Patel; Spectrochim. Acta 21, 95 (1965).
- [14] K. A. Jensen, P. H. Nilsen; Acta Chem. Scand. 20, 597 (1966).
- [15] A. Ray, D. N. Sathyanarayana; Bull. Chem. Soc. Japan 47, 729 (1974).
- [16] I. Suzuki; Bull. Chem. Soc. Japan 35, 1449 (1962).
- [17] I. Suzuki; Bull. Chem. Soc. Japan 35, 1456 (1962).
- [18] A. Ray, D. N. Sathyanarayana; Indian J. Chem. 12, 1092 (1974).
- [19] R. A. Condrate, K. Nakamoto; J. Chem. Phys. 42, 2590 (1965).

- [201] P.X. Armendarez, K. Nakamoto; *Inorg. Chem.* 5, 796 (1966).
- [211] B.B. Kędzia, P.X. Armendarez, K. Nakamoto; 30, 849 (1968).
- [221] I. Nakagawa, R.J. Hooper, J.L. Walter, T.J. Lane; *Spectrochim. Acta* 21, 1 (1965).
- [231] B.B. Kędzia; *Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Chim.* 20, 557 (1972).
- [241] B.B. Kędzia; *Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Chim.* 20, 579 (1972).
- [251] J.F. Jackovitz, J.L. Walter; *Spectrochim. Acta* 22, 1393 (1966).
- [261] H. Shindo, T.L. Brown; *J. Am. Chem. Soc.* 87, 1904 (1965).
- [271] Y. Inomata, T. Inomata, T. Mariwaki, J.L. Walter; *Spectrochim. Acta* 29, 1933 (1973).
- [281] P.A. Giguere, J.D. Liu; *J. Chem. Phys.* 20, 136 (1952).
- [291] D.W.E. Axford, G.J. Janz, K.E. Russell; *J. Chem. Phys.* 19, 704 (1951).
- [301] M. Mashima; *Bull. Chem. Soc. Japan* 35, 423 (1962).
- [311] B.B. Kędzia; *Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Chim.* 20, 573 (1972).
- [321] A. Baribanti, F. Dallavalle, M.A. Pellinghelli, E. Leporati; *Inorg. Chem.* 7, 1430 (1968).
- [331] K.A. Jensen, G. Cederberg, R.B. Jensen, E. Larsen; *Acta Chem. Scand.* 24, 2264 (1970).
- [341] K.A. Jensen, S. Burmester, G. Cederberg, R.B. Larsen, C.Th. Pedersen, E. Larsen; *Acta Chem. Scand.* 19, 1239 (1965).
- [351] M. Akbar Ali, S.E. Livingstone, D.J. Phillips; *Inorg. Chim. Acta* 5, 119 (1971).
- [361] F. Mazzi, C.T. Tadini; *Z. Krist.* 118, 378 (1963).



- [371] A. Ray, D.N. Sathyaramayana, G.D. Prasad, C.C. Patel;  
Spectrochim. Acta 29, 1579 (1973).
- [381] C.W. Watt, B.J. McCormick; Spectrochim. Acta 21, 753 (1965).
- [391] J.P. Perchard; Spectrochim. Acta 26, 707 (1970).
- [401] K. Nakamoto, K. Shobatake, B. Hutchinson; Chem. Comm. 1451  
(1969).
- [411] R.A. Condrate, K. Nakamoto; J. Chem. Phys; 42, 2590 (1965).
- [421] A. Rosenberg; Acta Chem. Scand. 10, 840 (1956).
- [431] M.M. Kennely; Spectrochim. Acta 15, 296 (1959).
- [441] J. Chatt, L.A. Duncanson, L.M. Venanzi; J. Chem. Soc. 4461  
(1955).
- [451] G.F. Savatos, C. Curran, J.V. Quagliano; J. Am. Chem. Soc. 77,  
6159 (1955).
- [461] L. Sacconi, A. Sabatini; J. Inorg. Nucl. Chem. 25, 1389 (1963).
- [471] H.O. Dessey, W.A. Jacob, M.A. Herman; Spectrochim. Acta 28,  
1329 (1972).
- [481] M.A. Jungbauer, C. Curran; Spectrochim. Acta 21, 641 (1965).
- [491] J.R. Durig, B.R. Mitchel, D.W. Sink, J.N. Willis, A.S. Wilson;  
Spectrochim. Acta 23, 1121 (1967).
- [501] A.B.P. Lever, B.S. Ramaswamy; Can. J. Chem. 51, 1582 (1973).
- [511] I. Nakagawa, T. Shimanouchi; Spectrochim. Acta 23, 2099  
(1967).
- [521] T.J. Lane, J.A. Durkin, R.J. Hooper; Spectrochim. Acta 20,  
1013 (1964).
- [531] G. Peyronel, A.C. Fabretti, G.C. Pellacani; J. Inorg. Nucl.  
Chem. 35, 973 (1973).
- [541] G.C. Pellacani, G. Peyronel; Inorg. Chim. Acta 9, 189 (1974).

- [551] G. Peyronel, G.C. Pellacani, A. Pignedoli; *Inorg. Chim. Acta* 5, 627 (1971).
- [561] J. Hiraishi, I. Nakagawa, T. Shimanouchi; *Spectrochim. Acta* 24, 819 (1968).
- [571] T. Shimanouchi, I. Nakagawa; *Inorg. Chem.* 3, 1805 (1964).
- [581] I. Nakagawa, T. Shimanouchi; *Spectrochim. Acta* 22, 759 (1966).
- [591] Y. Inomata, T. Inomata, T. Moriwaki; *Bull. Chem. Soc. Japan* 44, 365 (1961).
- [601] G. Vigee, J. Selbin; *J. Inorg. Nucl. Chem.* 31, 3187 (1969).
- [611] R.K. Gosavi, C.N.R. Rao; *J. Inorg. Nucl. Chem.* 29, 1937 (1967).
- [621] K. Swaminathan, M.M. Irving; *J. Inorg. Nucl. Chem.* 26, 1291 (1964).
- [631] R.K. Gosavi, U. Agarwala, C.N.R. Rao; *J. Am. Chem. Soc.* 89, 235 (1967).
- [641] K. Nakamoto, J. Fujita, R.A. Condrate, Y. Morimoto; *J. Chem. Phys.* 39, 423 (1963).
- [651] A. Cormier, K. Nakamoto, P. Christophliemik, A. Muller; *Spectrochim. Acta* 30, 1059 (1974).
- [661] G. Durgaprasad, D.N. Sathanarayana, C.C. Patel; *Can. J. Chem.* 47, 631 (1969).
- [671] O. Silmann, J. Fresco; *Inorg. Chem.* 10, 297 (1971).
- [681] C.D. Flint, M. Goodgame; *J. Chem. Soc.* 744 (1966).
- [691] J.R. Allkins, P.J. Hendra; *J. Chem. Soc.* 1325 (1967).
- [701] J. Chatt, L.A. Duncanson, L.M. Venenzi; *Nature* 177, 1042 (1956).
- [711] K.A. Jensen; *Z. Anorg. Allg. Chem.* 221, 11 (1934).



- [72] A. Monaci, F. Tarli; *Inorg. Nucl. Chem. Letters* 9, 443 (1973).
- [73] K. Nakamoto; *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds* - J. Wiley and Sons, New York 1970.
- [74] E. B. Wilson; *J. Chem. Phys.* 7, 1047 (1939).
- [75] E. B. Wilson; *J. Chem. Phys.* 9, 76 (1941).
- [76] J. C. Decius; *J. Chem. Phys.* 16, 1025 (1948).
- [77] S. M. Ferigle, A. G. Meister; *J. Chem. Phys.* 19, 982 (1951).
- [78] T. Shimanouchi; *J. Chem. Phys.* 25, 660 (1956).
- [79] E. B. Wilson, J. C. Decius, P. C. Cross; *Molecular Vibrations* McGraw-Hill Book Co. New York 1955.
- [80] T. Shimanouchi, I. Suzuki; *J. Mol. Spectry* 6, 277 (1961).
- [81] T. Shimanouchi, I. Suzuki; *J. Mol. Spectry* 8, 222 (1962).
- [82] J. Overend, J. R. Scherer; *J. Chem. Phys.* 32, 1289 (1960).
- [83] J. R. Scherer, J. Overend; *J. Chem. Phys.* 32, 1720 (1960).
- [84] B. B. Kędzia; *Prace Naukowe Instytutu Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej nr 11* (1972).
- [85] Y. Morino, K. Kuchitsu, T. Shimanouchi; *J. Chem. Phys.* 20, 726 (1952).
- [86] Y. Morino, K. Kuchitsu; *J. Chem. Phys.* 20, 1809 (1952).
- [87] C. Cabannes-Ott; *Compt. Rend.* 242, 335 (1956).
- [88] K. Nakamoto; *Developments in Applied Spectroscopy* 3, 158 Plenum Press 1964.
- [89] H. C. Urey, C. A. Bradley; *Phys. Rev.* 38, 1969 (1931).
- [90] T. Shimanouchi; *J. Chem. Phys.* 17, 245 (1949).
- [91] T. Shimanouchi; *J. Chem. Phys.* 17, 734 (1949).

- I921 T. Shimanouchi; J. Chem. Phys. 17, 848 (1949).
- I931 M. O. Bułanin; Wstęp do spektroskopii układów skondensowanych, Politechnika Wrocławska, Wrocław 1974.
- I941 J. Fujita, A. E. Martell, K. Nakamoto; J. Chem. Phys. 36, 324 (1962).
- I951 K. Kuchitsu, L. S. Bartel; J. Chem. Phys. 36, 2460 (1962).
- I961 I. Nakagawa, T. Shimanouchi; Spectrochim. Acta 18, 513 (1962).
- I971 T. Uno, K. Machida, Y. Saito; Bull. Chem. Soc. Japan 42, 897 (1969).
- I981 P. Drożdżewski, K. Nakamoto, B. Kędzia; J. Mol. Struct. (w druku).
- I991 R. M. Badger; J. Chem. Phys. 2, 128 (1934).
- I1001 R. M. Badger; J. Chem. Phys. 3, 710 (1935).
- I1011 W. Gordy; J. Chem. Phys. 14, 305 (1946).
- I1021 J. Fujita, A. E. Martell, K. Nakamoto; J. Chem. Phys. 36, 331 (1962).
- I1031 E. Nachbaur, W. Gottardi; Monatsch. 95, 779 (1964).
- I1041 K. Jensen, A. Holm; Acta Chem. Scand. 23, 1916 (1965).
- I1051 J. Vangel; Arkiv. Kemi. 1, 131 (1950).
- I1061 K. Rufenacht; Helv. Chim. Acta 55, 1178 (1972).
- I1071 K. A. Jensen; Z. Anorg. Allg. Chem. 221, 15 (1934).
- I1081 J. H. Schachtschneider; Vibrational Analysis of Polyatomic Molecules Vols. V and VI, Technical Reports, Nos. 231-64 and 57-65, Shell Development Co., Emeryville, California, 1964 and 1965.
- I1091 A. Braibanti, A. Tirpicchio, A. M. Manotti-Lanferdi, M. Camellini; Acta Cryst. 23, 248 (1967).



- I1101 A. Braibanti, A. Tirpicchio, A. M. Manotti-Lanferdi, M. Camellini; *Z. Krist.* 124, 335 (1967).
- I1111 A. Ferrari, A. Braibanti, G. Bigliardi, A. M. Manotti-Lanferdi; *Z. Krist.* 122, 259 (1965).
- I1121 A. Braibanti, A. M. Manotti-Lanferdi, A. Tirpicchio, F. Bigoli; *Acta Cryst.* 26, 806 (1970).
- I1131 M. K. Guseinova, M. A. Porai-Koshits, P. V. Goroishvili, A. S. Antsyshkina; *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* 169, 577 (1966).
- I1141 G. M. Barrow; *Wstęp do spektroskopii molekularnej* PWN Warszawa 1968.
- I1151 G. C. Chaturvedi, C. N. R. Rao; *Spectrochim. Acta* 27, 65 (1971).
- I1161 H. Weiser, W. G. Laidlaw, P. J. Krueger, H. Fuhrer; *Spectrochim. Acta* 24, 1055 (1968).
- I1171 H. Wieser, P. J. Krueger; *Spectrochim. Acta* 26, 1349 (1970).
- I1181 C. N. R. Rao; *Chemical Applications of Infrared Spectroscopy* Academic Press, New York 1963.
- I1191 A. Azman, D. Hadzi, J. Kidrić, B. Orel, C. Trampuž; *Spectrochim. Acta* 27, 2499 (1971).
- I1201 L. Gastaldi, P. Porta; *Cryst. Struct. Comm.* 3, 467 (1973).
- I1211 J. R. Ferraro, J. S. Ziomek; *Introductory Group Theory and Its Application to Molecular Structure* Plenum Press, New York 1969.
- I1221 B. B. Kędzia; *Bull. Polon. Acad. Sci. Ser. Sci. Chim.* 20, 565 (1972).
- I1231 D. Fał-Michalska, B. B. Kędzia; *J. Mol. Struct.* (w druku).
- I1241 D. Fał-Michalska, B. B. Kędzia; *Bull. Polon. Acad. Sci. Ser. Sci. Chim.* (w druku).

JEDNOSTKI MIAR

Mimo coraz szerszego stosowania układu SI, bieżąca literatura z dziedziny spektroskopii molekularnej nadal pozostaje przy tradycyjnym systemie jednostek. Tym bardziej, w pracach z lat minionych użycie jednostek, przyjętych obecnie w systemie SI, należy do rzadkości.

W związku z koniecznością częstego powoływania się czy porównywania z wynikami innych badań, w niniejszej pracy posługiwano się jednostkami powszechnie stosowanymi, a więc tradycyjnymi. Korelacje pomiędzy użytymi jednostkami a ich odpowiednikami w układzie SI, zamieszczono w poniższej tabeli.

Jednostki stosowane	SI	Zależność liczbowa
Å	m	$1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$
stopień katowy	rad	$1^\circ = 0.01745 \text{ rad}$
$\text{cm}^{-1}$	m	$\lambda = \frac{1}{\nu} 10^2$ (przy przeliczeniu liczby falowej na długość odpowiadającej jej fali)
mdyn/Å	N/m	$1 \text{ mdyn/Å} = 10^2 \text{ N/m}$
mdyn·Å	N·m	$1 \text{ mdyn·Å} = 10^{-18} \text{ N·m}$