



# **UNIVERZITET CRNE GORE**

Metalurško-tehnološki fakultet

## **SEMINARSKI RAD**

Primjena instrumentalnih metoda u karakterizaciji kompleksnih  
jedinjenja

Mentor:

dr Milica Kosović-Perutović

Student:

Teodora Stojović 6/24

Podgorica, oktobar 2024. godine

## Sadržaj:

1.UVOD.....	3
2.INSTRUMENTALNE METODE.....	4
2.1. MASENA SPEKTROMETRIJA.....	6
2.2. NUKLEARNA MAGNETNA REZONANCA(NMR).....	7
2.2.1.Primjena $^1\text{H-NMR}$ spektara .....	8
2.2.2. NMR spektar.....	8
2.3.INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA (IR) .....	9
2.3.1. Apsorpcija IR zračenja .....	10
2.3.2. Interpretacija IR spektara.....	11
2.3.4.FTIR.....	12
2.4. UV/VIS.....	13
2.4.1. Molekulske orbitale.....	13
2.4.2. Beer-Lambert-ov zakon.....	14
2.4.3. Snimanje UV/VIS spektra.....	15
2.4.4. Interpretacija UV spektra.....	17
2.5. ELEMENTARNA CHNS(O) METODA.....	18
3.ANALIZA SPEKTARA.....	19
3.1. UV/VIS spektar hrom(III) kompleksa.....	19
3.2. UV/VIS spektar tetraamminbakar(II)-sulfata.....	20
3.3. IR spektri heksaammin kompleksa.....	21
3.4. FTIR spektar kompleksnog jedinjenja $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ .....	22
3.5. FTIR spektar kompleksa $\text{K}_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .....	23
3.6. IR spektar kompleksa bis(N-D-ksiloza-iminoantranilat)cink (II) odnosno (ksi-antr) $_2\text{Zn}$ ....	24
3.7. IR spektar bis (N-D- ksiloza-iminoantranilat) niki(II) odnosno (ksi-antr) $_2\text{Ni}$ .....	25
4.ZAKLJUČAK.....	26
5.LITERATURA.....	27

## 1.UVOD

U poslednje vrijeme sve više se koriste instrumentalne metode, pri karakterizaciji kompleksnih jedinjenja, koje se zasnivaju na mjerenju fizičkih osobina u cilju određivanja njihovog hemijskog sastava.

Neke od fizičkih osobina koje se koriste pri instrumentalnim metoda analize su masa, zapremina, površinski napon, apsorpcija energije zračenja, skretanje ravni polarizovane svjetlosti, difrakcija X zraka, električna provodljivost, dielektrična konstanta i druge. Neke od fizičkih osobina široko se primjenjuju kroz analize dok ostale još uvijek nisu dovoljno istražene i primijenjene u vidu neke instrumentalne metode.

Instrumentalne metode određivanja koriste se u laboratoriji kako bi se analizirale vrlo male količine uzorka, izbjegla hemijska odvajanja i postigla što veća preciznost pri radu.

Pri klasičnim analitičkim postupcima veoma često javlja se jedan ili više elemenata koji ometaju dokazivanje ili određivanje drugog elementa. Zato se u takvim slučajevima pribjegava prethodnoj hemijskoj obradi i odvajanju jednog elementa od drugog, ovakav postupak svakako iziskuje dodatan utrošak vremena uz mogućnost da se poveća greška u određivanju. Zato se instrumentalne metode izdvajaju po svojoj specifičnosti za neke supstance gdje je potreba za hemijskim odvajanjem eliminisana. Najčešće se vrši analiza uzoraka u vrlo malim količinama, pogotovo kada govorimo o novom jedinjenju koje je tek sintetisano. Instrumentalne metode, gdje se posebno izdvajaju spektralne metode kao što su masena spektrometrija, emisiona sprektroskopija i nuklearna magnetna rezonanca, mogu da koriste vrlo male količine uzorka reda veličine  $10^{-6}$  g.<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup> Mišović J., Ast T., Instrumentalne metode hemijske analize, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 1989. god.

## 2. INSTRUMENTALNE METODE

Instrumentalne metode omogućile su definisanje strukture kompleksnih jedinjenja i praćenje njihovih hemijskih promjena. Ova tehnika je olakšala dalje istraživanje i primjenu kompleksnih jedinjenja u različitim sferama života, to podrazumijeva upotrebu u medicini, farmaciji, elektronici i drugim granama industrije.

Kompleksna jedinjenja međusobno se razlikuju zbog raznovrsnog spektra elemenata, broja atoma, njihovih osobina i karakteristika derivata. Kako se broj i raznolikost atoma, veza, molekularnih konformacija povećava, tako raste i složenost metoda koje se koriste za dobijanje pouzdanih rezultata.<sup>2</sup>

Upotrebom instrumentalnih metoda dobijaju se informacije koje mogu da se koriste u svrhu identifikacije, strukturnog objašnjenja i karakterizacije kompleksnih jedinjenja.

Postoje mnoge metode za karakterizaciju kompleksa, gdje se kreće od mjerenja nekih fizičkih karakteristika kao što su tačka topljenja, tačka ključanja, praćenje boja i oblika kristala, provodljivosti i dolazi do nekih spektroskopskih metoda kao što su UV/VIS apsorpciona spektroskopija, IR apsorpciona spektroskopija, Raman spektroskopija, Nuklearna magnetna rezonanca i različite rendgenske metode.

Većina pomenutih analitičkih instrumentalnih metoda zasnovana je na međusobnom odnosu energije zračenja i supstance. Energija zračenja je energija koja se prostire u obliku talasa i definiše se pomoću sledećih parametara:<sup>3</sup>

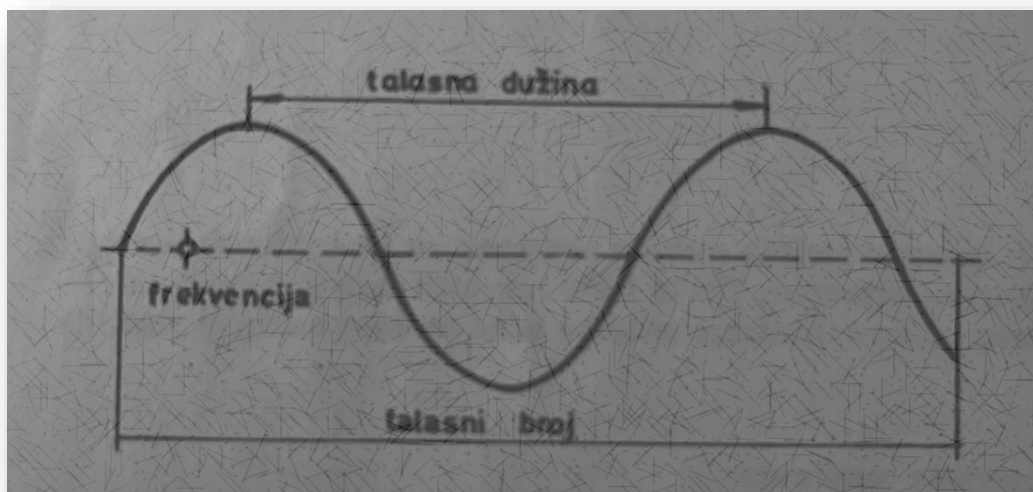
- Frekvencija- broj oscilacija u sekundi koji ima neki elektromagnetni talas
- Brzina prostiranja talasa-iznosi  $3 \cdot 10^8$  m/s odnosno  $3 \cdot 10^{10}$  cm/s za talase koji se kreću kroz vakuum
- Talasna dužina- rastojanje između uzastopnih maksimuma na talasnoj funkciji koja predstavlja elektromagnetni talas

---

<sup>2</sup> Nworie F.S., Nwabue F.I., Oti W.J.O., Comparison of Analytical Techniques in the Characterization of Complex Compounds, American Chemical Science Journal, 9(2): 1-19, 2015. god.

<sup>3</sup> Mišović J., Ast T., Instrumentalne metode hemijske analize, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 1989. god.

Ovi parametri povezani su jednačinom  $c = \lambda \cdot \nu$



Slika 1. Odnos između talasne dužine, talasnog broja i frekvencije

Spektralne analize zasnovane su na mjerenju energije zračenja koja je emitovana ili apsorbovana od strane jona, atoma ili molekula neke supstance. Frekvencija ove energije zračenja određena je jednačinom:  $\Delta E = h \cdot \nu$

Da bi došlo do pomenutog procesa atom, molekul ili jon mora da se pobudi dovođenjem dovoljne količine energije, čime oni prelaze u više energetske stanje. Ukoliko je ovo stanje nestabilno, višak energije se oslobađa emisijom zračenja, i na taj način različite frekvencije ovakvog zračenja daju emisijski spektar date supstance. U suprotnom, kada je više energetske stanje stabilno, izvjesne frekvencije dovedene energije zračenja biće apsorbovane i nastaje apsorpcijski spektar te supstance.<sup>4</sup>

---

<sup>4</sup> Mišović J., Ast T., Instrumentalne metode hemijske analize, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 1989. god.

## 2.1. MASENA SPEKTROMETRIJA

Ispitivani uzorak se jonizuje, a nastali joni razdvajaju se dejstvom magnetnog polja i registruju se prema svojoj masi. Na ovaj način, maseni spektrometar određuje odnos mase prema naelektrisanju jona  $m/e$ . Dobijeni maseni spektar na masenom spektrometru sastoji se iz niza pikova od kojih svaki odgovara određenoj masi jona tj. odnosu mase prema naelektrisanju.

Maseni spektrometri sastavni su dio istraživačkih laboratorija, upravo zbog toga određivanje strukture organskih jedinjenja teško je zamisliti bez njihove upotrebe. U kombinaciji sa gasnim hromatografom, uz pomoć informacija koje su dobijene metodama infracrvene i ultraljubičaste spektrofotometrije, kao i nuklearne magnetne rezonance, masena spektrometrija omogućava analiziranje najkompleksnijih smješa organskih jedinjenja.<sup>5</sup>

Uzorak za analizu može biti u čvrstom, tečnom ili gasovitom stanju, ali je osnovni uslov da bude dovoljno isparljiv da bi mogao da se prevede u gasovitu fazu. Međutim, za većinu jedinjenja ovo nije ograničenje jer je tačka ključanja snižena u uslovima visokog vakuuma, u koji se nalazi maseni spektrometar. Dok se u slučaju teže isparljivih supstanci može primijeniti i zagrijavanje uzorka gdje se vodi računa da ne dođe do termičkog razlaganja.

U jonskom izvoru, elektroni se sudaraju sa molekulima uzorka pri čemu se koriste elektroni energije 50-70 eV. U ovom sudaru dolazi do izbijanja jednog elektrona iz molekula uzorka. Obrazovani joni, na putu ka magnetnom analizatoru, bivaju ubrzani pod dejstvom visokog napona. Skup ovakvih jona predstavlja jonski zrak. Razdvajanje mase jona može se vršiti promjenom jačine magnetnog polja ili vrijednosti napona ubrzanja. Na detektoru se fokusiraju joni počev od najmanjih masa ka većim masama. S obzirom da je jedna jonska vrsta razdvojena od druge, potrebno je da se njeno prisustvo i količina registruju pomoću detektora. Kao rezultat dobija se maseni spektar uzorka koji se sastoji od većeg broja pikova, tako da svakoj jonskoj vrsti odgovara po jedan pik. Na ovaj način dobijamo informacije koji joni su prisutni u uzorku i u kojoj relativnoj koncentraciji.<sup>6</sup>

---

<sup>5</sup> Mišović J., Ast T., Instrumentalne metode hemijske analize, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 1989. god.

<sup>6</sup> Mišović J., Ast T., Instrumentalne metode hemijske analize, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 1989. god.

## 2.2. NUKLEARNA MAGNETNA REZONANCA

NMR spektroskopija je široko rasprostranjena metoda koja koristi prednost magnetnih svojstava određenih jezgara. Osnovni princip NMR-a zasniva se na tome što neka jezgra postoje u specifičnim stanjima nuklearnog spina kada se izlože spoljašnjem magnetnom polju, na taj način ova metoda prati prelaze ovih spin stanja koja su specifična za određena jezgra kao i za hemijsko okruženje tih jezgara. Ovo se odnosi na jezgra čiji spin nije jednak nuli jer su u suprotnom takva jezgra nevidljiva za NMR spektroskopiju. Ova svojstva su dovela do toga da se NMR koristi za identifikaciju molekularnih struktura, praćenje reakcija i proučavanje metaboliza u ćelijama.<sup>7</sup>

Kada se atomska jezgra nekih elemenata, od koji se izdavaju vodonik <sup>1</sup>H, ugljenik <sup>13</sup>C i fluor <sup>19</sup>F, izlože dejstvu jakog i homogenog spoljašnjeg magnetnog polja i istovremeno ozrače elektromagnetnim talasima iz radio-frekventnog dijela spektra, dolazi do nuklearne magnetne rezonancije. Na taj način, NMR predstavlja izmjenu energije između jezgara i RF zračenja gdje jedan broj jezgara apsorbuje, a preostali broj emituje zračenje iste frekvencije.<sup>8</sup>

Nuklearna magnetna rezonancija ograničena je samo na atomska jezgra koja imaju ugaoni momenat, koji je definisan spin kvantnim brojem sa vrijednostima počev od nule pa do pozivnih cijelih ili polucijelih brojeva (I=0, ½...). Veličina ugaonog momenta određena je jednačinom:

$$I = \frac{h}{2\pi} \sqrt{I(I + 1)}$$

gdje je h Plankova konstanta ( $6,6 \cdot 10^{-34}$  J s)

Postojanje ugaonog momenta uslovljeno je brojem protona i neutrona iz kojih se sastoji atomsko jezgro. Zato postoje pravila koja definišu ovu vrijednost:

- Ako su p i n parni brojevi slijedi da je I=0 takva jezgra su spin-neaktivna, što je ustvari posljedica međusobnog sparivanja spinova suprotnog smjera iste vrste nukleona

---

<sup>7</sup>P.M.V. Raja I Barron A.R., NMR Spectroscopy ([Home - Chemistry LibreTexts](#))

<sup>8</sup> Milosavljević S. M., Strukturne instrumentalne metode, Univerzitet u Beogradu – Hemijski fakultet, Beograd, 2014. god.

Jezgra atoma  $^{12}\text{C}$  i  $^{16}\text{O}$  imaju ugaoni moment jednak nuli ( $I=0$ ), kao takva ne stupaju u rezonanciju sa RF zračenjem i ne mogu da se detektuju NMR spektroskopijom.

- Ako je  $p+n$  neparno, znači da je jedan od ovih brojeva neparan, a drugi paran, tada  $I$  ima polucijele vrijednosti. Takva spin-aktivna jezgra stupaju u rezonanciju
- Ako su  $p$  i  $n$  neparni,  $I$  će imati cjelobrojne vrijednosti i takva jezgra stupaju u rezonanciju

### 2.2.1. Primjena $^1\text{H}$ -NMR spektara

Osnovni elementi NMR spektrometra su snažan magnet, radiofrekventni generator, detektor radio frekvencije i cijev za uzorke. Uzorak je rastvoren u rastvaraču, najčešće ugljen-tetrahloridu ( $\text{CCl}_4$ ), deuterohloroformu ( $\text{CDCl}_3$ ) ili deuterijum-oksidu ( $\text{D}_2\text{O}$ ), koji nemaju  $^1\text{H}$  atome i ne ometaju  $^1\text{H}$ -NMR spektre. Čelija za uzorak je mala staklena cijev koja je suspendovana u magnetnom polju i postavljena da se okreće oko svoje dugačke ose kako bi se osiguralo da svi dijelovi uzorka doživljavaju homogeno primjenjeno magnetno polje. Uočene frekvencije apsorpcije su prikazane kao pikovi u odnosu na tetrametil-silan (TMS) standard na skali ppm.<sup>9</sup>

### 2.2.2. NMR spektar

NMR spektar je grafički prikaz apsorpcije radiofrekventnog zračenja ( $y$ -osa) u odnosu na frekvenciju radiofrekventnog zračenja. Integral u spektru predstavlja područje apsorpcije pika.

NMR spektar jednog jedinjenja sadrži osnovne informacije:<sup>10</sup>

- Hemijsko pomjeranje koje identifikuje vrstu protona u odnosu na njegovu elektronsku okolinu
- Spin-spin sprezanje, sa karakterističnim multiplima što nam omogućava donošenje zaključaka o susjednim protonima
- Površine pikova, koje su proporcionalne broju protona koji rezoniraju pri zadatim uslovima

---

<sup>9</sup> Brown W. H., Iverson B. L. Anslyn E. V., Foote C. S. Organic Chemistry, Seventh Edition

<sup>10</sup> Mišović J., Ast T., Instrumentalne metode hemijske analize, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 1989. god.



Najčešće dobijeni NMR spektar jednog uzorka nije dovoljan da bi se odredila struktura ispitivanog jedinjenja. Kada je riječ o kompleksnijim strukturama, sa velikim brojem raznovrsnih protona, NMR spektar daje informacije čija prava vrijednost dolazi do izražaja kada se dopuni odgovarajućim informacijama dobijenim drugim spektroskopskim metodama. Od posebnog značaja je sposobnost NMR tehnike da razlikuje strukturne izomere koje je nekim drugim metodama nemoguće identifikovati.

### 2.3. INFRACRVENA SPEKTROKOPIJA (IR)

Infracrvena (IR) spektroskopija je instrumentalna metoda koja ne daje podatke o prostornoj strukturi, ali se koristi za identifikaciju funkcionalnih grupa u ispitivanom uzorku. S obzirom da svaka funkcionalna grupa apsorbuje na karakterističnoj frekvenciji infracrvenog zračenja, infracrvena spektroskopija je jedna od najčešće korišćenih analitičkih metoda kada sintetišemo neka nova jedinjenja, pa je upravo zbog toga primjenu našla u ispitivanju kompleksnih jedinjenja. IR - spektroskopska analiza se zasniva na apsorpciji energije infracrvenog zračenja koje će izazvati vibracije unutar molekula. U IR-spektroskopiji se koristi zračenje talasnih dužina od 2.5  $\mu\text{m}$  do 25  $\mu\text{m}$  što odgovara talasnom broju od 4000  $\text{cm}^{-1}$  do 400  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>11</sup>

Prisustvo određene apsorpcione trake u području funkcionalnih grupa gotovo uvijek je dokaz prisustva funkcionalne grupe u ispitivanom jedinjenju. Ako u spektru ne postoji signal u svojstvenom dijelu tog područja znači da nije prisutna grupa koja apsorbuje u tom području.

Za analizu se mogu da se koriste uzorci u tečnom, čvrstom i gasovitom agregatnom stanju. Kod uzoraka u gasovitom i tečnom agregatnom stanju, koji se karakterišu niskom tačkom ključanja, spektri se dobijaju zahvaljujući ekspanziji u evakuiranu ćeliju. Uzorci u tečnom stanju mogu se analizirati kao čisti uzorci (bez prethodnog razblaživanja) ili u obliku rastvora, gdje se koristi metod kapilarnog filma između pločica propustljivih za IR oblast

---

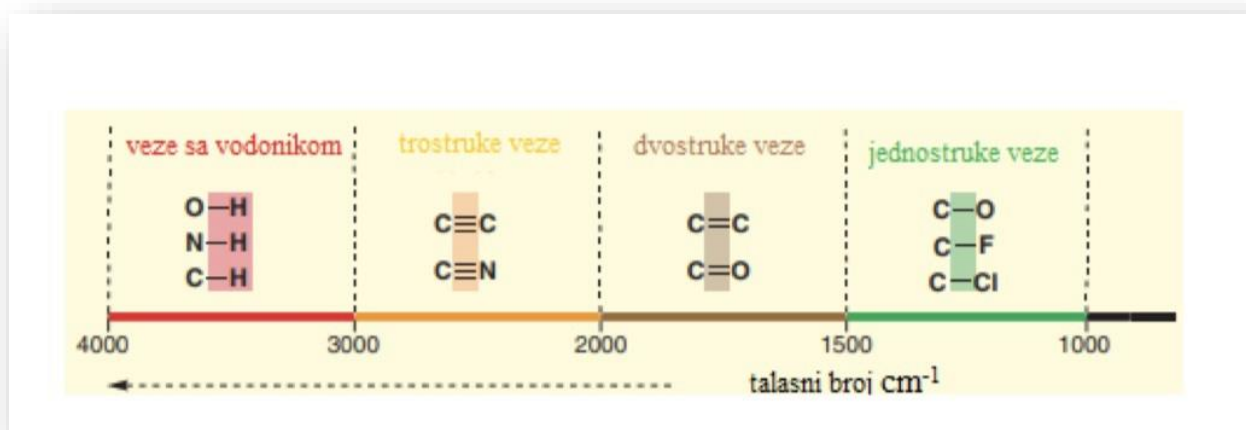
<sup>11</sup> Ivić M, Priprava i karakterizacija kompleksnih spojeva s makrocikličkim Schiffovim bazama, (završni rad), Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku, Osijek 2013.god.

(KBr, NaCl, AgCl i sl.), dok se uzorci u čvrstom agregatnom stanju ispituju analiziraju u obliku paste ili presovane pločice.<sup>12</sup>

### 2.3.1. Apsorpcija IR zračenja

U infracrvenom spektru postoje četiri karakteristične oblasti:<sup>13</sup>

- 4000 -2500  $\text{cm}^{-1}$  (oblast karakteristična za C-H, N-H kao i O-H vibracije istezanja)
- 2500-2000  $\text{cm}^{-1}$  (oblast koja obuhvata postojanje trostrukih veza između drugih atoma osim vodonika, koje apsorbuju na nešto nižim frekvencijama)
- 2000-1500  $\text{cm}^{-1}$  (slabije veze u kojima postoji porast mase atoma)
- $\leq 1500 \text{ cm}^{-1}$  (dio spektra koji je karakterističan za jednostruke veze)



Slika 2. Apsorpcije funkcionalnih grupa u IR oblasti

<sup>12</sup> Mišović J., Ast T., Instrumentalne metode hemijske analize, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 1989. god

<sup>13</sup> Mirković M, Sintaza novih alifatičnih diiminodioksima i diamino – dioksima i njihovih helatnih kompleksa sa prelaznim i radioaktivnim metalima: potencijalna primena u medicine (doktorska disertacija), Beograd, Univerzitet u Beogradu, 2014.god

### 2.3.2. Interpretacija IR spektara

Za uspješno razmatranje IR spektra potrebno je da budu ispunjeni sledeći uslovi: <sup>14</sup>

- Apsorpcione trake moraju biti što bolje razložene
- Analizirani uzorak mora biti pripremljen u skladu sa traženim stepenom čistoće i sa što manjim prisustvom primjesa koje bi takođe apsorbovale zračenje
- Treba da postoji naznaka kako je uzorak pripremljen i koji rastvarač je upotrijebljen
- Spektrofotometar prije same upotrebe na analiziranom uzorku mora biti kalibrisan

Kao rezultat IR spektroskopije dobija se IR spektar koji se sastoji od niza apsorpcionih traka različitog oblika i intenziteta. Intenzitet trake proporcionalan je apsorpciji date talasne dužine zračenja, a njegova mjera je dužina apsorpcione trake u pravcu ordinate.

Položaj svih apsorpcionih traka u jednom kompleksnom jedinjenju ne može se predvidjeti, pa zato i nije moguća interpretacija svih traka koje se javljaju u nekom IR spektru. Kao rješenje vrši se analiza nekoliko glavnih tj. karakterističnih traka i dolazi se do traženih podataka o uzorku.

Infracrveni spektri molekula u gasovitoj fazi daju rotaciono vibracione spektre. U gasovitom stanju molekul posjeduje slobodnu rotaciju koju je moguće pobuditi energijom infracrvenog zračenja. Vibracioni prelazi su kod molekula u gasovitoj fazi praćeni sa prelazima između rotacionih nivoa dva vibraciona stanja. Snimanjem infracrvenih spektara jednostavnijih molekula u gasovitom stanju moguće je odrediti međuatomska rastojanja.<sup>15</sup> Kod molekula u čvrstom i tečnom agregatnom slobodna rotacija je delimično ili potpuno onemogućena tako da nemaju jasno definisane rotacione nivoe. Infracrveni spektri snimljeni u tečnom i čvrstom agregatnom stanju imaju mnogo širu primenu od spektara gasovitih supstanci. Zbog jakih međumolekulskih interakcija i manjeg međumolekulskog rastojanja, trake u infracrvenim spektrima tečnosti i čvrstih supstanci se javljaju na nižim frekvencijama. Ako se jedno isto jedinjenje snimi u sva tri agregatna stanja frekvencija njegove trake će biti pomerena po sledećem redosledu:

$$\nu \text{ gasovito} > \nu \text{ tecno} > \nu \text{ čvrsto}$$

---

<sup>14</sup> Mišović J., Ast T., Instrumentalne metode hemijske analize, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 1989. god

<sup>15</sup> Jović B. - Infracrvena spektroskopija, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad, 2021.god

### 2.3.4.FTIR

FTIR spektroskopija je instrumentalna metoda koja obuhvata novu generaciju instrumenata koji se nazivaju FTIR spektrometri, u kojima su povezane dvije stare metode interferometrija i Fourierova transformacija.<sup>16</sup>

Način pripreme uzorka zavisi od njegovog početnog agregatnog stanja ali i od toga da li se snima spektar čiste supstance ili rastvora. S obzirom da izgled spektra zavisi od uslova snimanja neophodno je da se oni navedu pored spektra.

#### Prednosti

- Metoda je veoma osjetljiva i može da detektuje komponente koje se nalaze u tragovima u nekom uzorku
- Znatno brže snimanje spektra, svega nekoliko sekundi
- Nedustruktivna tehnika, što znači da se uzorak ne mijenja tokom analize
- Postoji mogućnost naknadne popravke spektara tj. njihovo sabiranje i oduzimanje

#### Nedostaci

- Ne može da se koristi za određivanje kompletne hemijske strukture nekog jedinjenja
- U složenim uzorcima postoji problem pri identifikaciji svih svih komponenata
- Osjetljivosti na vodu koja može da ometa analizu
- Zahtijeva pripremu tankog filma datog uzorka što podrazumijeva visoku dozu stručnosti
- Postojanost nečistoća u uzorku može da izazove spektralne smetnje i da rezultira netačnim mjerenjima<sup>17</sup>

---

<sup>16</sup> Milosavljević S. M., Strukturne instrumentalne metode, Univerzitet u Beogradu – Hemijski fakultet, Beograd, 2014. god.

<sup>17</sup> Jarariya Er. Rahul -FTIR Fourier-Transform Infrared Spectroscopy, 2023.god

## 2.4. UV/VIS

UV/VIS spektroskopija je instrumentalna metoda koja ima široku primjenu kod karakterizacije kompleksnih jedinjenja, koristi se za određivanje strukture kompleksnog jedinjenja, vrste geometrije i osobina liganada koji su predali donorske elektronske parove centralnom atomu.

Ova metoda proučava interakciju ultraljubičastog i vidljivog dijela elektromagnetnog zračenja sa odabranim jedinjenjem. Sam proces apsorpcije u dijelu spektra između 200-800 nm, koji je podijeljen na blisku ultraljubičastu (200-400 nm) i vidljivu oblast (400-800 nm) omogućava snimanje UV/VIS spektra.<sup>18</sup>

S obzirom da veći broj organski jedinjenja ne apsorbuje u ovom dijelu spektra, UV/VIS metoda ima daleko manju primjenu za strukturalna određivanja u poređenju sa gore opisanim spektroskopskim metodama (NMR, IC I MS), zato se koristi kao komplementarna metoda za identifikaciju djelova molekula koji apsorbuju u navedenoj oblasti. Pored primjene u identifikaciji, koristi se u kvantitativnoj analizi i kontroli čistoće proizvoda.<sup>19</sup>

### 2.4.1. Molekulske orbitale

Energetski sadržaj zračenja u oblasti 200-800 nm nalazi se između ~600 i ~150 kJ/mol, što je dovoljno za pobuđivanje elektrona i njihov prelazak iz osnovnih u pobuđena stanja. Upravo zbog toga što UV/VIS zračenje apsorbuju elektroni, ova spektroskopska metoda se naziva elektronska spektroskopija.

Pri građenju hemijske veze između dva atoma, elektroni oba atoma učestvuju u toj vezi i zauzimaju novu orbitalu takozvanu molekulsku orbitalu. Dolazi do obrazovanja jedne vezujuće molekulske orbitale sa niskim energetske sadržajem i jedne antivezujuće molekulske orbitale sa visokim sadržajem energije. Kovalentna veza može biti  $\sigma$  – veza (nastaje pri čeonom preklapanju atomskih orbitala) ili  $\pi$  – veza (rezultat paralelnog preklapanja dvije atomske orbitale).<sup>20</sup>

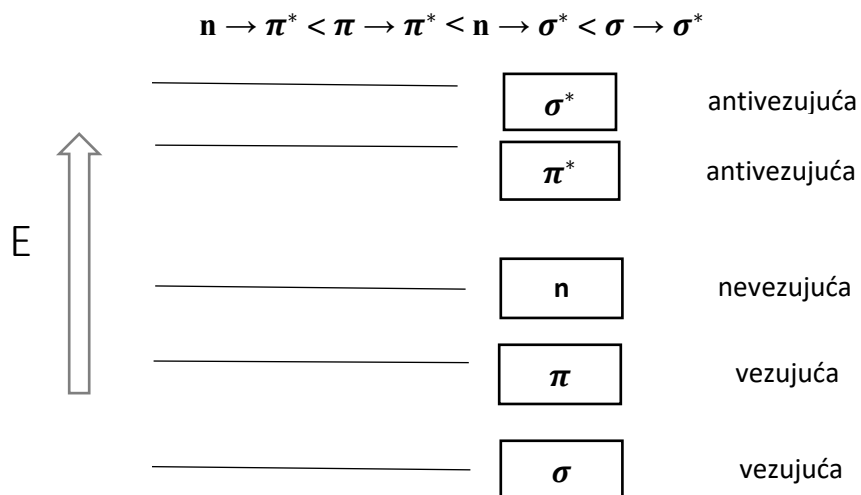
---

<sup>18</sup> Radičić R. -UV/VIS spektroskopija I njena primjena u analizi fotokatalitičkih svojstava tankih filmova cinkovog oksida, Sveučilište u Rijeci, Rijeka, 2018.god

<sup>19</sup> Milosavljević S. M., Strukturne instrumentalne metode, Univerzitet u Beogradu – Hemijski fakultet, Beograd, 2014. god.

<sup>20</sup> Mišović J., Ast T., Instrumentalne metode hemijske analize, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 1989. god

Elektroni prelaze iz n-,  $\sigma$ - i  $\pi$ -orbitala organskih molekula u neku od viših, antivezujućih orbitala. Prelazi se odigravaju po kvantnomehničkim selekcionim pravilima, tako su dozvoljeni elektronski prelazi :



Slika 3. Energetski nivoi molekulskih orbitala

#### 2.4.2. Beer-Lambert-ov zakon

Intenzitet apsorpcije zračenja definisan je pomoću dva empirijska zakona – Beer-ovog i Lambert-ovog:<sup>21</sup>

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot c \cdot d$$

gdje su odgovarajući parametri:

$I_0$  – intenzitet upadnog zračenja;

$I$  – intenzitet zraka pri prolasku kroz uzorak (izlazno zračenje);

$C$  – koncentracija mol/l;

$\epsilon$  – molarna apsorptivnost;

$A$  – aporbancija iliti optička gustina;

<sup>21</sup> Milosavljević S. M., Strukturne instrumentalne metode, Univerzitet u Beogradu – Hemijski fakultet, Beograd, 2014. god.

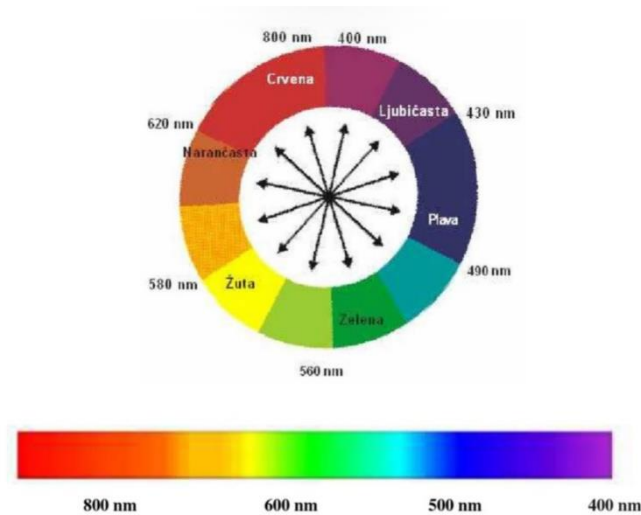
d – dužina optičke putanje.

Beer-Lambertov zakon ne važi u slučaju da:

- rastvorak postoji u više oblika koji su u međusobnoj ravnoteži;
- rastvorak i rastvarač grade asocijat;
- postoji termička ravnoteža između nižeg i višeg energetskeg stanja;
- jedinjenja fluoresciraju ili se hemijski mijenjanju prilikom apsorpcije

### 2.4.3. Snimanje UV/VIS spektra

Kompleksna jedinjenja prelaznih metala najčešće su obojena, pri čemu je ta obojenost posljedica selektivne apsorpcije vidljive svjetlosti od strane d-elektrona centralnog atoma. Apsorpcijom fotona vidljive svjetlosti talasnih dužina 400-800 nm joni prelaznih metala prelaze u pobuđeno stanje, ove talasne dužine ljudsko oko zapaža kao boje koje imaju svoje specifične talasne dužine.



Slika 4. Komplementarnost boja

Ako neka supstanca apsorbuje sve fotone vidljive svetlosti, ona je crna, ako ih sve propušta, ona je bezbojna, a ako ih sve reflektuje onda je boja supstance bijela. To ne znači da bezbojne supstance uopšte ne apsorbuju zračenje. One zapravo apsorbuju fotone ali izvan vidljivog dela spektra.

Takođe, kada se apsorbuje jedna boja ne može se emitovati bilo koja druga boja već se mora emitovati njoj komplementarna boja. A takvi parovi, što se najosnovnijih boja tiče su: crvena-zelena, žuta-ljubičasta i narandžasta-plava. Ako je neka supstanca narandžaste boje to znači ili da ta supstanca apsorbuje iz vidljive svetlosti sve ostale boje osim narandžaste (eventualno crvene) ili da apsorbuje sve boje osim crvene i žute čija kombinacija daje narandžastu boju. Zbog toga se samo na osnovu boje neke supstance ne može izvesti tačan zaključak o tome koje fotone vidljive svetlosti ta supstanca apsorbuje.<sup>22</sup>

Na primjerima određenih kompleksnih jona vidi se korelacija između apsorbovane boje i odgovarajuće emitovane boje svetlosti:

Jon  $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$  apsorbuje crvenu boju, a emituje zelenu boju.

Jon  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  apsorbuje žutu boju, a emituje plavu.

Dok recimo jon  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  apsorbuje zelenu, a emituje purpurnu boju.

Snimaju se spektri razblaženih rastvora, dok uzorci mogu biti u obliku gasova ili para. Od intenziteta apsorpcije zavisi koncentracija uzorka i podešava se tako da vrh apsorpcionog maksimuma bude u oblasti najveće tačnosti, što obično odgovara vrijednostima 0,2-0,7 jedinica apsorpcije. Ovo se postiže zahvaljujući dobrom poznavanju različitih tipova hromofora.<sup>23</sup>

---

<sup>22</sup> Dragojević M., Popović M., Stević S., Šćepanović V., Opšta hemija, I deo, TMF, Beograd, 1999.god.

<sup>23</sup> Milosavljević S. M., Strukturne instrumentalne metode, Univerzitet u Beogradu – Hemijski fakultet, Beograd, 2014. god.



#### 2.4.4. Interpretacija UV spektra

Za pravilnu interpretaciju UV spektara moraju se poznavati sledeće definicije:

**Hromofore**-funktionalne grupe koje apsorbuju UV zračenje kada su povezane sa neapsorbujućim(zasićenim) ostatkom molekula koji ne sadrži slobodne elektrone

Primjeri hromofora: C=C, C=O, NO<sub>2</sub>...

Kada su dvije ili više hromofora međusobno povezane prostom vezom, gube svoja individualna svojstva i na taj način nastaje produžena hromofora, koja apsorbuje na većim talasnim dužinama plava<sup>24</sup>

**Auksohrome-funktionalne grupe** koje posjeduju nevezujuće elektrone i ne pokazuju apsorpciju u bliskoj UV oblasti

Primjeri auksohroma: -OH, -OR, -NH<sub>2</sub>...

**Batohromni efekat** – pomjeranje apsorpcionih maksimuma ka većim talasnim dužinama kao posljedica vezivanja autohroma za hromofore;

**Hipsohromni efekat** – pomjeranje apsorpcionih maksimuma ka manjim talasnim dužinama, često se javlja kao posljedica prisustva polarnog rastvarača ili uvođenja pozitivnog naboja u molekulu

---

<sup>24</sup> Mišović J., Ast T., Instrumentalne metode hemijske analize, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 1989. god

## 2.5. ELEMENTARNA CHNS(O) METODA

Elementarna CHNS(O) metoda koristi se pri karakterizaciji kompleksnih jedinjenja jer omogućava elementarno određivanje količine ugljenika, vodonika, azota, sumpora i kiseonika u uzorku. Ovo razumijevanje sastava organskih elemenata pomaže analitičarima da odrede strukturu ispitivanog jedinjenja na vrlo jednostavan način.<sup>25</sup>

Metoda se koristi kao brzi test za provjeru čistoće određene hemikalije unutar definisane specifikacije, bilo prije upotrebe ili tokom proizvodnje.

Elementi C, H, N, i S određuju se istovremeno, dok se kiseonik analizira pirolizom u sledećem koraku. Sadržaj elemenata određuje se vaganjem uzorka i umotavanjem u čamce, zatim slijedi visokotemperaturno sagorijevanje uzorka (1150 °C) u okruženju koje je bogato kiseonikom gdje uzorak oksidira, nakon čega slijedi kontrolisana redukcija gasova koji su nastali tokom sagorijevanja. U ovom procesu svaki ugljenik sadržan u uzorku pretvara se u CO<sub>2</sub>, vodonik u H<sub>2</sub>O, azot u N<sub>2</sub> i sumpor u SO<sub>2</sub>.

Ova metoda podrazumijeva upotrebu vrlo malih količina uzorka, na taj način smanjuje se zapremina kiseonika potrebnog za sagorijevanje.

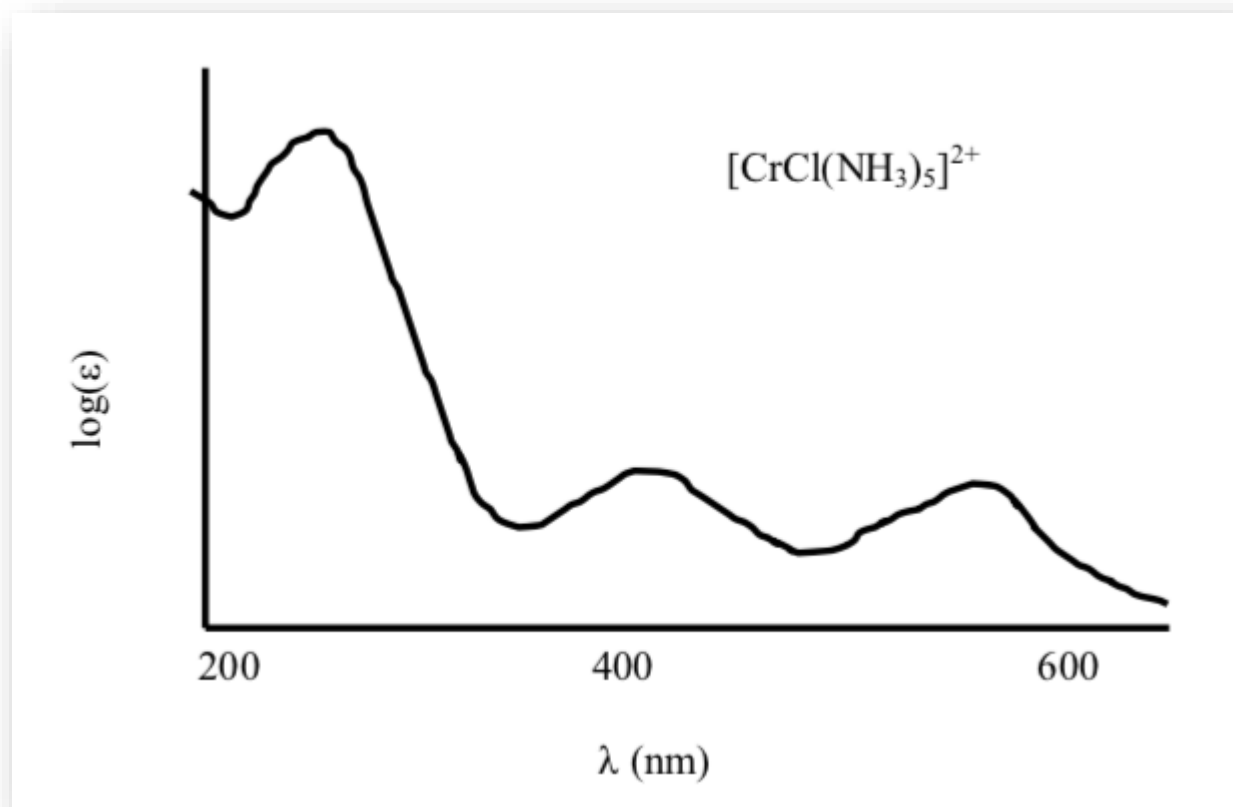
---

<sup>25</sup> <https://aurigaresearch.com/pharmaceutical-testing/elemental-analysis-chns/>

### 3. ANALIZA SPEKTARA

#### 3.1. UV/VIS spektar hrom(III) kompleksa

Na slici je prikazan UV/VIS spektar pentaamminhlorohrom(III) kompleksa –  $[\text{CrCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ , koji pokazuje najveću apsorpciju u UV oblasti od 250 – 275 nm, sa još dva manja vrha apsorpcije (pika) na oko 400 nm i 575 nm respektivno. Dva pomenuta pika su mnogo manja od pika u oblasti od 250 – 275 nm jer je došlo do prelaza koji su zabranjeni, pa veoma mali broj elektrona prelaznog metala (u ovom slučaju hroma) može preći u pobuđeno stanje.<sup>26</sup>

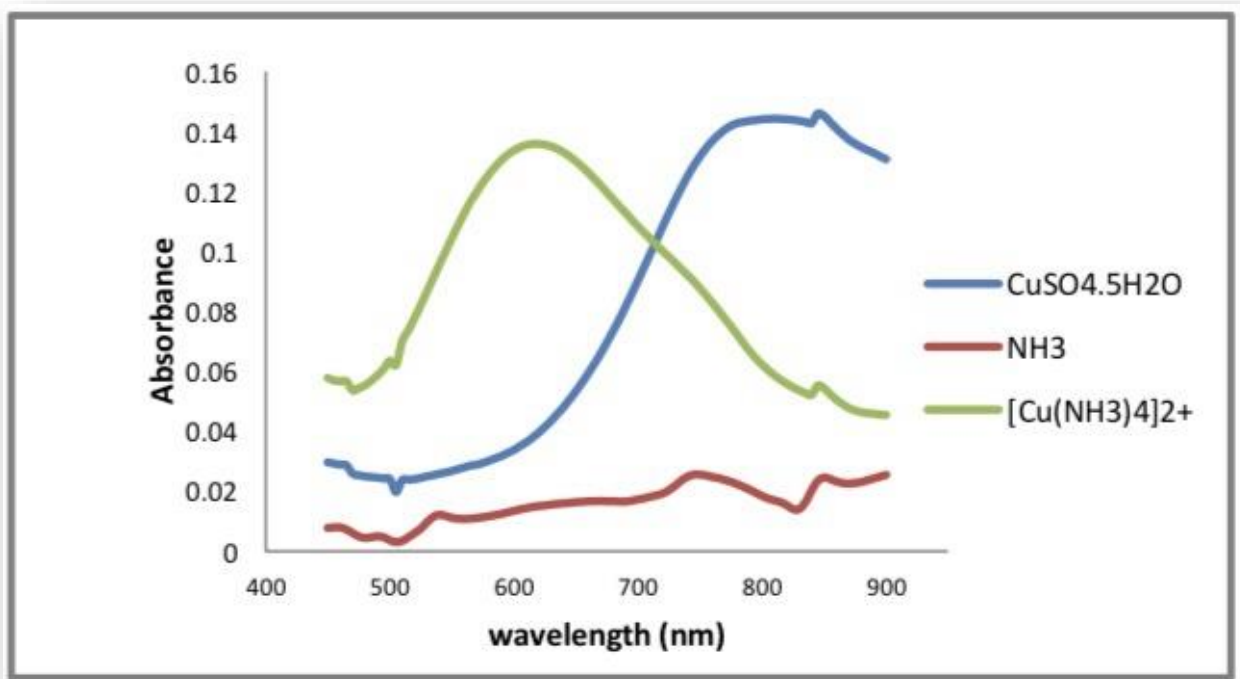


Slika 5. UV/VIS spektar kompleksa  $[\text{CrCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$

<sup>26</sup> Electronic Spectra, Ultraviolet and Visible Spectroscopy- Transition Metal Compounds and Complexes  
([Home - Chemistry LibreTexts](#))

### 3.2. UV/VIS spektar tetraamminbakar(II)-sulfata

Na slici je zelenom krivom prikazan UV/VIS spektar kompleksnog jedinjenja  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ . Maksimum apsorpcije javlja se pri talasnoj dužini od 615 nm.<sup>27</sup>



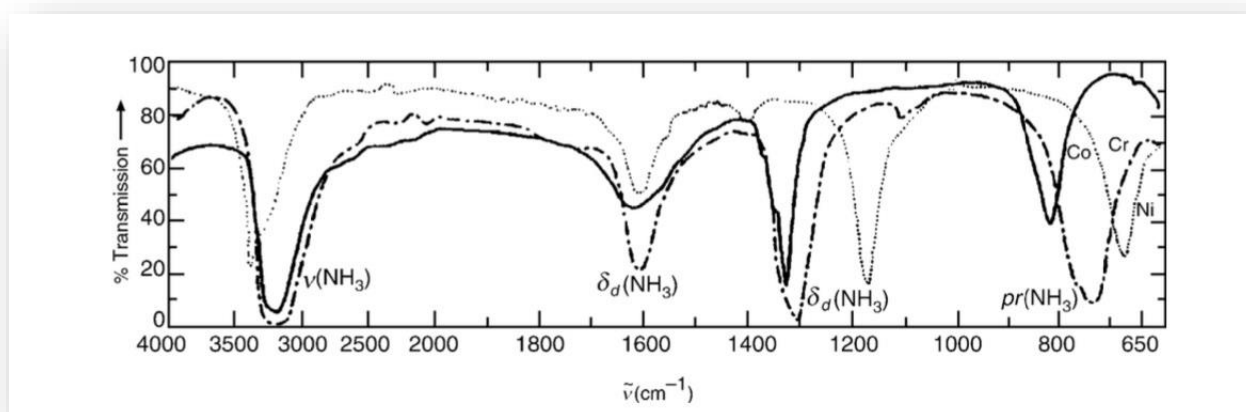
Slika 6. UV/VIS spektar kompleksnog jedinjenja  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ .

<sup>27</sup> Desy G. I Ulianas.A. "Optimization of complex  $\text{NH}_3$  with  $\text{Cu}^{2+}$  ions to determine levels of ammonia by UV-Vis spectrophotometer." *Journal of Physics: Conference Series*. Vol. 1481. No. 1. IOP Publishing, 4 – 5, 2020. god.

### 3.3. IR spektri heksaammin kompleksa

Vibracioni spektri kompleksa metala sa ammin grupom kao ligandom opširno su proučavani. Na slici su prikazani infracrveni spektri tipičnih kompleksa heksaammina u visokofrekventnom području. Vidi se da se asimetrično i simetrično istezanje  $\text{NH}_3$  grupe,  $\text{NH}_3$  degenerisana deformacija,  $\text{NH}_3$  simetrična deformacija i  $\text{NH}_3$  ljuljajuće vibracije pojavljuju u oblastima od 3400-3000, 1650-1550, 1370-1000 i 950-590  $\text{cm}^{-1}$ .

Frekvencije rastezanja ammin kompleksa su niže od onih kod slobodnih molekula  $\text{NH}_3$ , zbog efekta koordinacije jer je NH veza oslabljena i frekvencije istezanja  $\text{NH}_3$  grupe su smanjene.<sup>28</sup>



Slika 7. IR spektri kompleksa  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ ,  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  i  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$

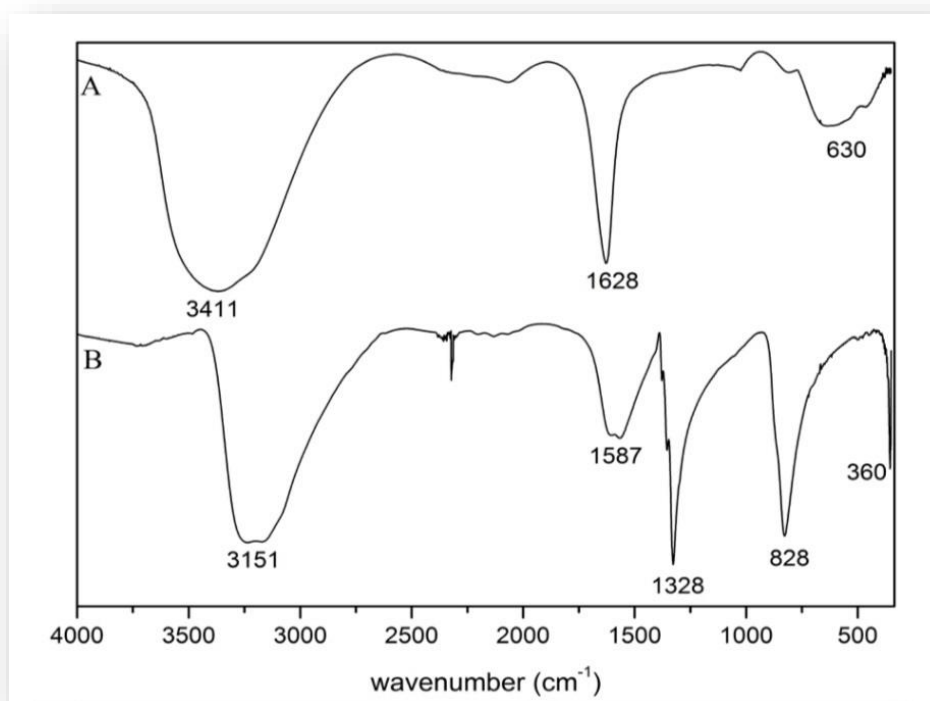
<sup>28</sup>Nakamoto K., Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds – part B, Marquette University, New Jersey, 2009. g;

### 3.4. FTIR spektar kompleksnog jedinjenja $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$

Urađena je infracrvena spektroskopija za proizvod  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  i reagens ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), na ovaj način vršilo se poređenje interakcija i vibracija koje se javljaju u obje supstance. Na slici su prikazani rezultati.

Spektar reagens(A) pokazao je tri trake, a signali na  $3411\text{ cm}^{-1}$  i  $1628\text{ cm}^{-1}$  su karakteristike istezanja i deformacije O-H veze koja se pripisuje prisustvu vode u jedinjenju. Traka na  $630\text{ cm}^{-1}$  opisuje moguću interakciju metal-kiseonik.

FTIR spektar dobijenog kompleksa(B) pokazuje da je došlo do formiranja heksaaminkobalt (III)-hlorida jer su dobijene trake koje se pripisuju istezanju molekula  $\text{NH}_3$  ( $3151\text{--}828\text{ cm}^{-1}$ ), asimetričnoj deformaciji NH na  $1587\text{ cm}^{-1}$  i simetričnom  $\text{NH}_3$  na  $1328\text{ cm}^{-1}$ . Pored toga, postoji i traka koja je vezana za rastezanje Co-N veze u području od  $360\text{ cm}^{-1}$ .<sup>29</sup>

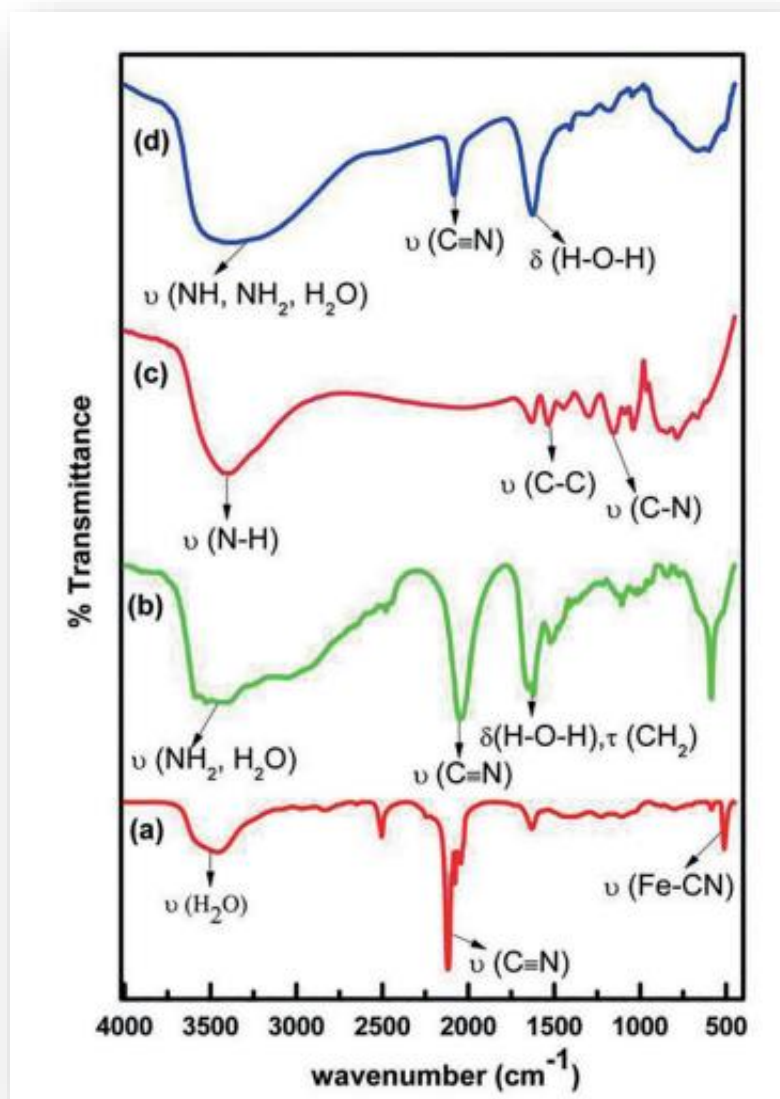


Slika 8. FTIR spektri  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  i ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )

<sup>29</sup> Solites A.R., Massarotti F., Piresb J.C., Cicerib M.E.F., Paraboczb C.R.B., Cobalt Complexes: Introduction and Spectra Analysis, The Electronic Journal of Chemistry, Vol 11, No 6, 2019.god.

### 3.5. FTIR spektar kompleksa $K_3 [Fe(CN)_6]$

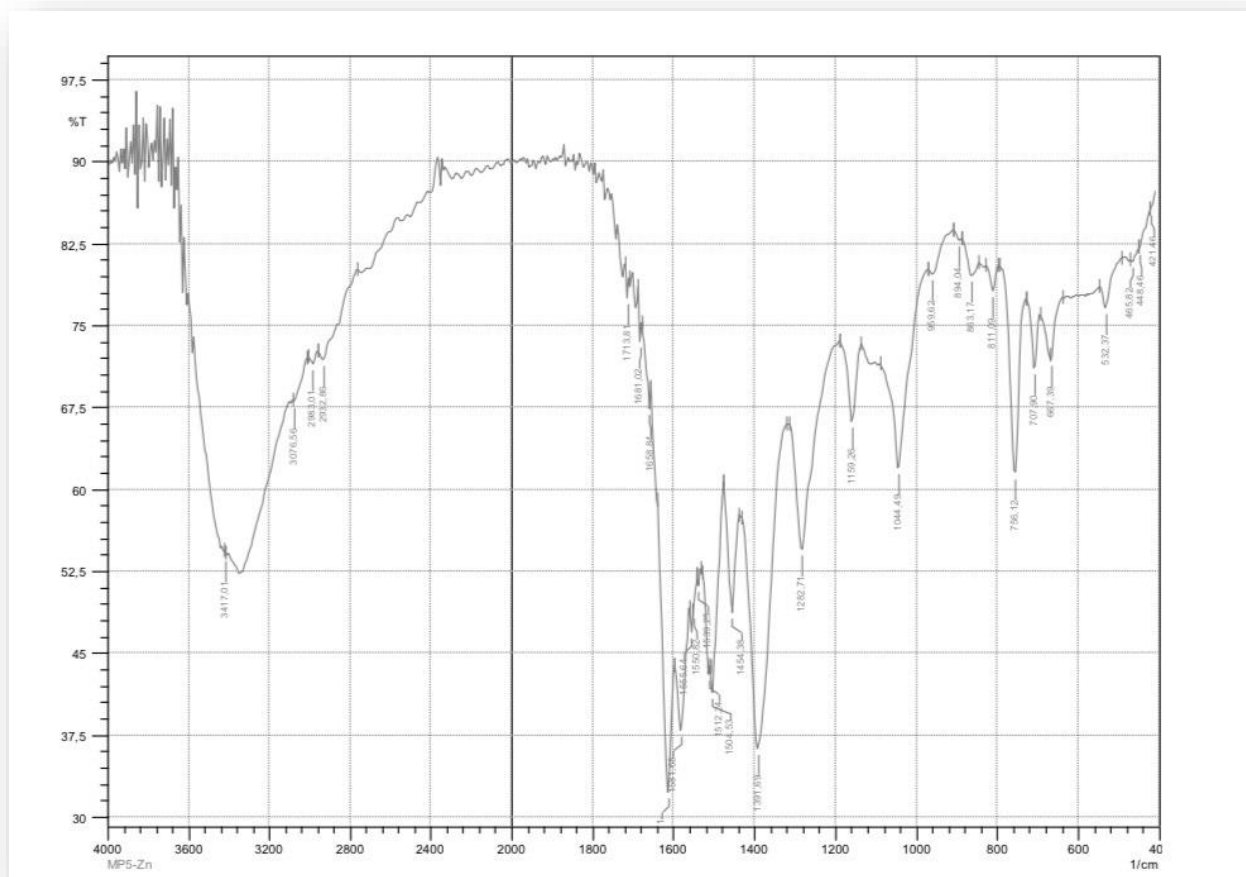
Na slici je prikazan FTIR spektar vodenog rastvora  $K_3 [Fe(CN)_6]$ , jasno su izraženi pikovi na talasnim brojevima ( $3464\text{ cm}^{-1}$ ), ( $2118\text{ cm}^{-1}$ ,  $2076\text{ cm}^{-1}$  i  $2043\text{ cm}^{-1}$ ) i  $511\text{ cm}^{-1}$ , koji restriktivno pripadaju vibracionim istezanjima  $H_2O$ ,  $C\equiv N$  i  $Fe-CN$ .<sup>30</sup>



Slika 9. FTIR spektar kompleksa  $K_3 [Fe(CN)_6]$

<sup>30</sup> Kazim M.S., Majid K., I Ara T., "Studying the electrical, thermal, and photocatalytic activity of nanocomposite of polypyrrole with the photoadduct of  $K_3[Fe(CN)_6]$  and diethylenetriamine." Materials Research 19, 983-990, 2016. god.

### 3.6. IR spektar kompleksa bis(N-D-ksiloza-iminoantranilat)cink (II) odnosno (ksi-antr)<sub>2</sub>Zn



Slika 10. IR spektar (ksi-antr)<sub>2</sub>Zn

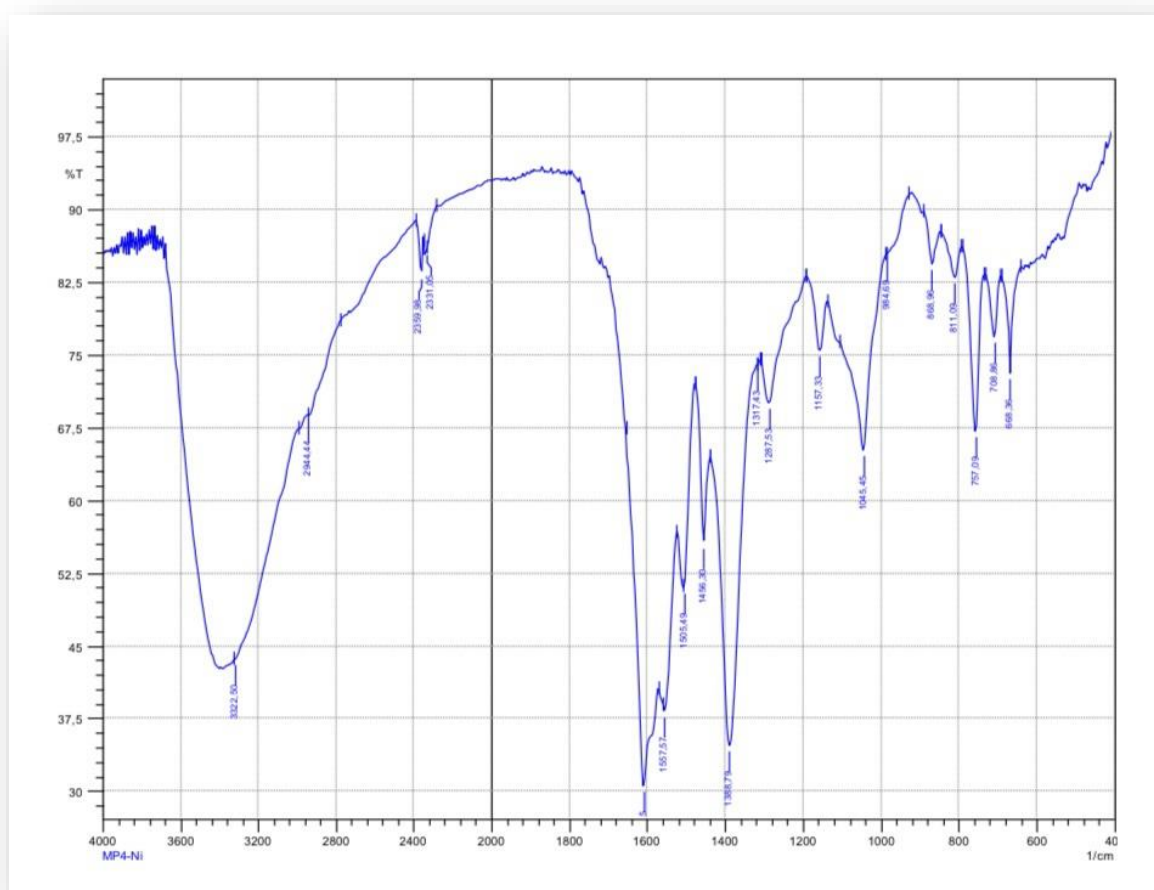
IR spektroskopskom analizom kompleksa (ksi-antr)<sub>2</sub>Zn ustanovljene su karakteristične trake : istezanje OH- grupe na 3417 cm<sup>-1</sup> , istezanje C = N veze na 1613 cm<sup>-1</sup> , istezanje karboksilne grupe na 1581 cm<sup>-1</sup> , na 1391 cm<sup>-1</sup> je deformacija C – O – H, orto- supstitucija benzenskog prstena na 756 cm<sup>-1</sup> i na 532 cm<sup>-1</sup> istezanje metalne veze između cinka i kiseonika.<sup>31</sup>

<sup>31</sup> Jovanović M. , Sinteza kompleksnih spojeva s ugljikohidratima ( Završni rad ) , Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju, 12 – 13, 2013.god.



### 3.7. IR spektar bis (N-D- ksiloza-iminoantranilat) niki(II) odnosno (ksi-antr)<sub>2</sub>Ni

IR spektroskopskom analizom kompleksa (ksi-antr)<sub>2</sub>Ni ustanovljene su karakteristične vrpce: istežanje OH- skupine na 3322 cm<sup>-1</sup>, istežanje C = N veze na 1609 cm<sup>-1</sup>, istežanje karboksilne grupe na 1557 cm<sup>-1</sup>, na 1388 cm<sup>-1</sup> je deformacija C – O – H, orto- supstitucija benzenskog prstena na 757 cm<sup>-1</sup> i na 668 cm<sup>-1</sup> istežanje metalne veze između nikla i kiseonika.<sup>32</sup>



Slika 11. IR spektar (ksi-antr)<sub>2</sub>Ni

<sup>32</sup> Jovanović M. , Sinteza kompleksnih spojeva s ugljikohidratima ( Završni rad ) , Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju, 12 – 13, 2013.god.

#### 4. ZAKLJUČAK

Kao instrumentalne metode pri karakterizaciji kompleksnih jedinjenja koriste se UV/VIS, IR, MS, NMR i mnoge druge. Uglavnom se zasnivaju na apsorpciji zračenja u odgovarajućoj oblasti elektromagnetnog spektra, nakon čega dolazi do prelaska elektrona u pobuđeno stanje koje se karakteriše većim sadržajem energije što se na spektru uočava odgovarajućim pikom.

Prednost spektroskopskih metoda zasniva se na činjenici da mogu biti analizirani uzorci u sva tri agregatna stanja, zbog toga je neophodno pripremiti reprezentativan uzorak kompleksnog jedinjenja koji će se dalje opisivati, nakon čega se određuje struktura od koje će zavistiti osobine i primjena jednog kompleksnog jedinjenja.

Cilj ovog seminarskog rada bio je pregled instrumentalnih metoda koje se najčešće koriste pri karakterizaciji kompleksnih jedinjenja. Njihovim proučavanjem dolazi se do zaključka da jedna od njih nije dovoljna za pouzdano opisivanje kompleksnog jedinjenja, s obzirom na sve veći broj novosintetisanih jedinjenja, potrebna je njihova kombinacija i stručnost lica koje će povezati dobijene rezultate i dati konačnu sliku tog jedinjenja.

## 5. LITERATURA

1. Mišović J., Ast T., Instrumentalne metode hemijske analize, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 1989. god
2. Nworie F.S. , Nwabue F.I., Oti W.J.O., Comparison of Analytical Techniques in the Characterization of Complex Compounds, American Chemical Science Journal, 9(2): 1-19, 2015. god.
3. P.M.V. Raja I Barron A.R., NMR Spectroscopy ([Home - Chemistry LibreTexts](#))
4. Milosavljević S. M., Strukturne instrumentalne metode, Univerzitet u Beogradu – Hemijski fakultet, Beograd, 2014. god
5. Brown W. H., Iverson B. L. Anslyn E. V., Foote C. S. Organic Chemistry, Seventh Edition
6. Ivić M, Priprava i karakterizacija kompleksnih spojeva s makrocikličkim Schiffovim bazama, (završni rad), Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku, Osijek 2013.god.
7. Mirković M, Sinteza novih alifatičnih diiminodioksima i diamino – dioksima i njihovih helatnih kompleksa sa prelaznim i radioaktivnim metalima: potencijalna primena u medicine (doktorska disertacija), Beograd, Univerzitet u Beogradu, 2014.god.
8. Jović B. - Infracrvena spektroskopija, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad, 2021.god
9. Jarariya Er. Rahul -FTIR Fourier-Transform Infrared Spectroscopy, 2023.god
10. Radičić R. -UV/VIS spektroskopija I njena primjena u analizi fotokatalitičkih svojstava tankih filmova cinkovog oskida, Sveučilište u Rijeci, Rijeka, 2018.god
11. Dragojević M., Popović M., Stević S., Šćepanović V., Opšta hemija, I deo, TMF, Beograd, 1999.god.
12. Electronic Spectra, Ultraviolet ana Visible Spectroscopy- Transition Metal Compounds and Complexes  
([Home - Chemistry LibreTexts](#))
13. Desy G. I Ulianas.A. "Optimization of complex  $\text{NH}_3$  with  $\text{Cu}^{2+}$  ions to determine levels of ammonia by UV-Vis spectrophotometer." *Journal of Physics: Conference Series*. Vol. 1481. No. 1. IOP Publishing, 4 – 5, 2020. god.
14. Nakamoto K., Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds – part B, Marquette University, New Jersey, 2009. g;
15. Solites A.R., Massarotti F., Piresb J.C. , Cicerib M.E.F., Paraboczb C.R.B., Cobalt Complexes: Introduction and Spectra Analysis, The Electronic Journal of Chemistry, Vol 11, No 6, 2019.god.

16. Kazim M.S., Majid K., I Ara T., "Studying the electrical, thermal, and photocatalytic activity of nanocomposite of polypyrrole with the photoadduct of  $K_3[Fe(CN)_6]$  and diethylenetriamine." *Materials Research* 19, 983-990, 2016. god.
17. Jovanović M. , Sinteza kompleksnih spojeva s ugljikohidratima ( Završni rad ) , Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju, 12 – 13, 2013.god.
18. <https://aurigaresearch.com/pharmaceutical-testing/elemental-analysis-chns/>