UNIVERZITET CRNE GORE

Metalurško-tehnološki fakultet

Seminarski rad

Instrumentalne tehnike u karakterizaciji kompleksnih jedinjenja

Mentor: dr Milica Kosović- Perutović

Student: Jelena Krivokapić 4/25

Podgorica, oktobar 2025. godine

Sadržaj

1. Uvod…….3
2. Osobine na kojima se zasnivaju instrumentalne metode 4
3. Instrumentalne metode koje se koriste za identifikaciju i karakterizaciju kompleksnih jedinjenja..... 6
3.1. Masena spektrometrija 7
3.1.1. Maseni spektar..... 8
3.1.2. Primjer masenog spektra 8
3.2. Nuklearna magnetna rezonanca- NMR..... 9
3.2.1. NMR spektar..... 10
3.2.2. Primjer NMR spektra..... 11
3.3. Infracrvena spektroskopija- IR..... 12
3.3.1. Transmisija, apsorpcija i refleksija..... 13
3.3.2. IR spektar..... 14
3.3.3. Primjer IR spektra..... 15
3.3.4. FTIR spektar..... 16
3.3.5. Primjeri FTIR spektra..... 17
3.4. Elementarna CHNS(O) analiza 20
3.5. UV/VIS spektroskopija 22
3.5.1. Teorija iza UV/VIS spektroskopije 24
3.5.2. UV/VIS spektar 26
3.5.3. Primjeri UV/VIS spektra 27
3.6. Rendgenska difrakcija- XRD 28
3.6.1. XRD spektar 29
3.6.2. Primjer XRD spektra 30
4. Zaključak..... 31
Literatura..... 32

1. Uvod

Savremene fizičko-hemijske metode koje služe za određivanje sastava i mikrostrukture moraju odgovarati na sve složenije zahtjeve ispitivanja materijala i moraju zadovoljavati sve strožije tehničke uslove ispitivanja odgovarajućih parametara. U savremenoj tehnologiji zahtjevi su prošireni na znatno veći broj parametara, i sigurno je da ne postoji metoda, a takođe ni pojedinačni instrument, koji bi mogao zadovoljiti sve ove zahtjeve. Upravo zbog toga je potrebna primjena više različitih instrumenata, koji rade po različitim fizičkim i hemijskim principima. Najvažnije grupe metoda koje mogu zadovoljiti najveći broj zahtjeva kada je riječ o kompleksnoj identifikaciji su sledeće četiri grupe: opšte fizičko-hemijske metode, elektrohemijske metode, optičko hemijske i spektrohemijske metode, i na kraju termometrijske metode.[1]

Kada govorimo o karakterizaciji kompleksnih jedinjenja, tu se sve više upotrebljavaju instrumentalne metode analize, koje se zasnivaju na mjerenju fizičkih osobina u cilju određivanja njihovog hemijskog sastava. Osnova za neku hemijsku metodu može biti praktično bilo koja fizička osobina koja je karakteristična za atome, jone ili odgovarajuća hemijska jedinjenja. Tako su na primjer fizičke osobine kao što su: masa, zapremina, apsorpcija svjetlosti, skretanje ravni polarizovane svjetlosti, električna provodljivost, površinski napon i mnoge druge, osnove veoma korištenih metoda instrumentalnih analiza. Zadatak koji neki instrument treba da ispuni jeste da neku fizičku, hemijsku ili fizičko-hemijsku informaciju prevede u oblik koji se može mjeriti. To se uspostavlja pomoću konvertora, dijela instrumenta koji prevodi jedan oblik energije u drugi, najčešće električni oblik energije. U ovom procesu, elektronika datog instrumenta stvara električni signal koji je pogodan za posmatranje i registraciju preko automatskog pisača, štampača ili kompjutera. Karakteristično je za savremene analitičke instrumente da su konstruisani tako da budu što osjetljiviji, jer moraju registrovati i najslabije signale. Kod nekih metoda je neophodno koristiti određenu vrstu stimulansa na hemijski sastav, kao na primjer snop svjetlosnih zraka, i taj stimulans je najčešće izrađen, mjeren i regulisan elektronskim uređajima. Osnova kvalitativne instrumentalne hemijske analize je veza između nekog od navedenih fenomena (fizičke pojave koje se mogu mjeriti instrumentom) i prisutne materije u uzorku koji se ispituje. Zavisno od toga da li su neki elementi prisutni ili ne u nepoznatom uzorku pojaviće se linije elemenata ili ipak odgovarajući signali. Sigurno je da će pojava nekog signala biti u vezi sa osjetljivošću određivanja tog elementa (prema donjoj granici detekcije). Prema tome pojava nekog fenomena (zračenje,

provodljivost, skala potencijala, temperatura fazne promjene i slično) su osnova kvalitativnog ispitivanja odgovarajućih materija. Sa druge strane, intenzitet pojave je u funkciji koncentracije. Prema tome što je neka pojava intenzivnija, odnosno što je intenzitet pojave veći, to znači da je koncentracija prisutnog elementa koji se ispituje u uzorku veća i upravo to je osnova kvantitativnog ispitivanja materijala to jeste odgovarajuće supstance.[1]

U daljem dijelu rada biće detaljnije opisane one instrumentalne metode koje se najčešće upotrebljavaju u karakterizaciji kompleksnih jedinjenja.

2. Osobine na kojima se zasnivaju instrumentalne metode

Da bi što bolje shvatili osnovne principe i podjelu instrumentalnih metoda, moramo dobro poznavati nauke kao što su fizika, hemija, matematika i njihove srodne naučne discipline. Sa druge strane, da bi mogli primjeniti neku instrumentalnu metodu u određenoj industrijskoj grani ili oblasti nauke i tehnike moramo biti dobro upoznati sa principima i problemima oblasti primjene. Samo pod takvim uslovima može se optimalno iskoristi odgovarajuća instrumentalna metoda odnosno tehnika.[1]

Fizičke, hemijske i fizičko-hemijske osobine na kojima se zasnivaju instrumentalne metode se mogu podijeliti u sledeće grupe:

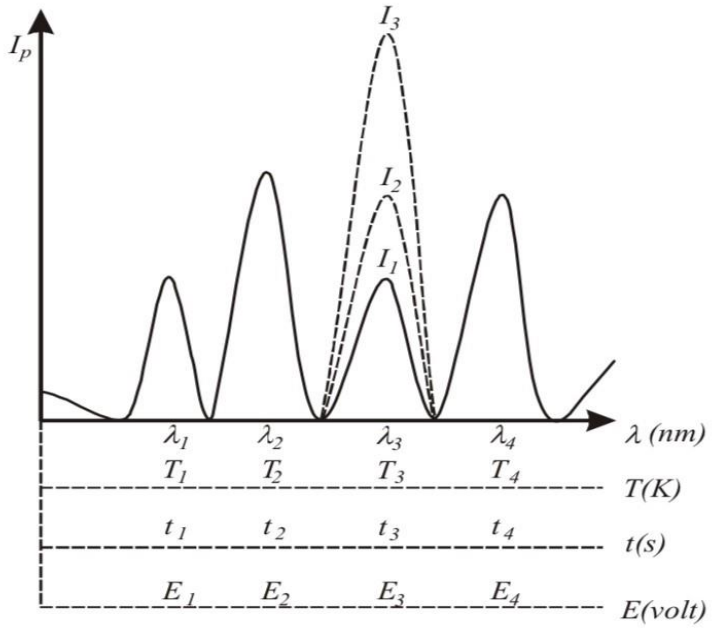
1. Ekstenzivne veličine: masa, zapremina (tečnosti ili gasova, rijeđe čvrstih supstanci);
2. Mehaničke osobine: specifična težina (ili gustina), površinski napon, viskozitet, brzina prostiranja zvuka;
3. Električne osobine: električna provodljivost (konduktometrija), karakteristike struje, potencijali polućelija, dielektrična konstanta;
4. Termičke osobine: termička provodljivost, toplota hemijske reakcije, toplotni efekti faznih prelaza;
5. Nuklearne osobine: radioaktivnost, apsorpcija nuklearnog zračenja, masa izotopa (markiranje odgovarajućim izotopom);
6. Osobine koje uključuju interakciju odgovarajuće supstance i zračenja: emisija zračenja, apsorpcija zračenja, rasipanje zračenja, Ramanov efekat, indeks loma i refrakcija

[1] Tomljanović M., Instrumentalne kemijske metode 1. dio, U. G. Hijatus, Zenica, 2000. godina

(disperzija), skretanje ravni polarizovane svjetlosti, fluorescencija i fosforescencija, pojava difrakcije svjetlosti, nuklearna i elektronska magnetna rezonanca, ostale osobine.[1]

Kako je već ranije pomenuto, osnova kvalitativnog ispitivanja nekog materijala jeste pojava nekog, za taj materijal, karakterističnog fenomena, a intenzitet te pojave je u funkciji koncentracije. To znači da što je neka pojava intenzivnija znači da će i koncentracija supstance koja izaziva tu pojavu biti veća. To je osnova kvantitativnog ispitivanja materijala.

Na slici 1. prikazana su karakteristična mjesta $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ ... koja se odnose na kvalitativnu spektralnu analizu, odnosno mjesta T_1, T_2, T_3 ... koja se odnose na tačke faznih prelaza, odnosno E_1, E_2, E_3 .... tačke koje predstavljaju potencijale depolarizacije u polarografskoj analizi. Veličina vrha (pika) predstavlja najviši (najveći) intenzitet.[1]



Slika 1. *Osnovi kvalitativne analize, tačke identifikacije*

U većini slučajeva intenzitet pojave (Ip) direktno je proporcionalan koncentraciji prisutnog elementa (kompleksa, jedinjenja) tako da se matematički može postaviti relacija:

$$Ip = K \cdot C$$

gdje je:

Ip - intenzitet pojave

C – koncentracija

K - faktor proporcionalnosti.

Ova pojednostavljena formula dobija svoju egzaktnu transformaciju u svakoj metodi zasebno.[1]

3. Instrumentalne metode koje se koriste za identifikaciju i karakterizaciju kompleksnih jedinjenja

Kompleksna jedinjenja se međusobno razlikuju po sastavu, broju atoma i osobinama svojih derivata. Sa porastom broja i raznovrsnosti atoma, kao i prisustvom različitih tipova veza, konjugacija i molekulskih konformacija ili konfiguracija, raste i složenost samog sistema. Upravo zbog toga, za pouzdano ispitivanje takvih jedinjenja neophodno je primijeniti odgovarajuće i često složenije analitičke metode koje mogu obezbijediti tačne i precizne rezultate.[2]

Karakterizacija hemijskih kompleksa obuhvata različite metode koje omogućavaju određivanje fizičkih osobina i strukture jedinjenja. Među savremenim tehnikama posebno se izdvajaju spektroskopske metode, kao što su masena spektrometrija, NMR, IR, Ramanova i UV-VIS spektroskopija. Masena spektrometrija, posebno u kombinaciji sa hromatografijom, omogućava visoku selektivnost, osjetljivost i preciznu identifikaciju komponenti u složenim smješama. NMR (nuklearna magnetna rezonanca) je ključna metoda za strukturno razjašnjenje i određivanje stereohemije jedinjenja, dok IR (infracrvena spektroskopija) i Ramanova spektroskopija daju informacije o vibracionim svojstvima i geometriji molekula. Rendgenska difrakcija omogućava tačno određivanje kristalne strukture i položaja atoma u materijalu. Naravno, postoji još metoda koje se koriste u identifikaciji i karakterizaciji koordinacionih jedinjenja. Svaka od ovih metoda ima svoja ograničenja, ali njihova kombinovana primjena pruža sveobuhvatne podatke o sastavu i strukturi kompleksnih supstanci. Zbog toga su spektroskopske i strukturne metode od suštinskog značaja za savremenu analitičku hemiju i identifikaciju nepoznatih jedinjenja.[2]

[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. godina

3.1. Masena spektrometrija

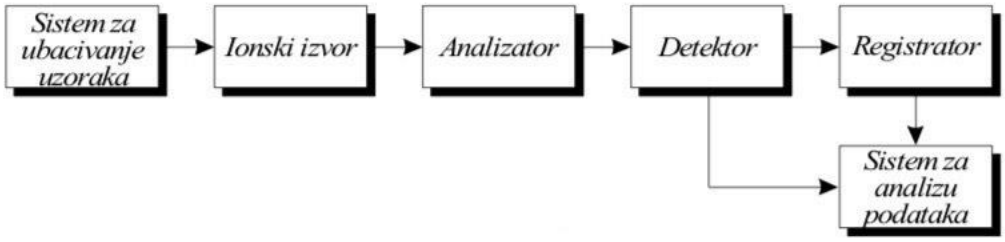
Masena spektrometrija predstavlja fizičko-hemijsku metodu koja se zasniva na pretvaranju uzorka u jonski snop i razdvajanju dobijenih jona prema odnosu mase i naelektrisanja (m/e). Grafički prikaz zavisnosti količine jona od m/e vrijednosti naziva se maseni spektar, koji predstavlja karakteristiku analiziranog uzorka. Instrumenti koji registruju jone pomoću foto ploče nazivaju se maseni spektrografi, dok se za instrumente sa elektronskom detekcijom jona koristi naziv maseni spektrometri. Zbog široke primjene upravo ovih instrumenata, izraz masena spektrometrija obuhvata oba tipa uređaja. Ova metoda nalazi široku primjenu u ispitivanju reaktivnosti molekula, određivanju termodinamičkih i kinetičkih osobina reakcija, proučavanju površina čvrstih materijala, razjašnjavanju strukture nepoznatih supstanci, kao i u kvalitativnom i kvantitativnom određivanju poznatih jedinjenja. Masena spektrometrija je izuzetno pogodna za analitičke svrhe zbog visoke osjetljivosti (granica detekcije oko 10^{-14} g) i mogućnosti dobijanja velikog broja informacija iz vrlo male količine uzorka.[3]

Maseni spektrometar funkcioniše tako što se uzorak jonizuje, dobijeni joni razdvajaju prema odnosu mase i naelektrisanja, a zatim se mjeri njihova relativna obilnost u spektru. Uzorci koji se analiziraju mogu biti u gasovitom, tečnom ili čvrstom stanju, kao i u obliku rastvora, što zahtijeva različite načine njihovog unošenja u izvor jona. Osnovne funkcije masenog spektrometra obuhvataju tri ključna koraka: jonizaciju reprezentativnog dijela molekula iz uzorka, razdvajanje jona prema njihovoj masi, odnosno odnosu mase i naelektrisanja (m/e), i mjerenje njihove relativne obilnosti u spektru. Pošto se procesi jonizacije i razdvajanja jona odvijaju u uslovima visokog vakuuma, obezbjeđivanje stabilnog vakuumskog sistema predstavlja takođe važan dio rada masenog spektrometra. Maseni spektrometar se sastoji od više međusobno povezanih dijelova koji zajedno omogućavaju analizu uzorka (slika 2.).[3]

Osnovne komponente instrumenta su: jonski izvor, u kome se iz uzorka formira snop jona; maseni analizator, koji razdvaja jone prema njihovom odnosu mase i naelektrisanja (m/e); detekcioni sistem, koji registruje razložene jone i mjeri njihov intenzitet; sistem za uvođenje uzorka, koji omogućava pravilno unošenje materijala u izvor jona. Kombinacijom ovih elemenata ostvaruje se precizno mjerenje i pouzdana identifikacija hemijskih jedinjenja. Uloga jonskog izvora je da

[3] Tomljanović M., Instrumentalne kemijske metode 1. dio, U. G. Hijatus, Zenica, 2000. godina

proizvede jone iz atoma i molekula uzorka i da formira i ubrza jonski snop ka masenom analizatoru.[3]



Slika 2. *Shematski prikaz masenospektrometrijskog sistema*

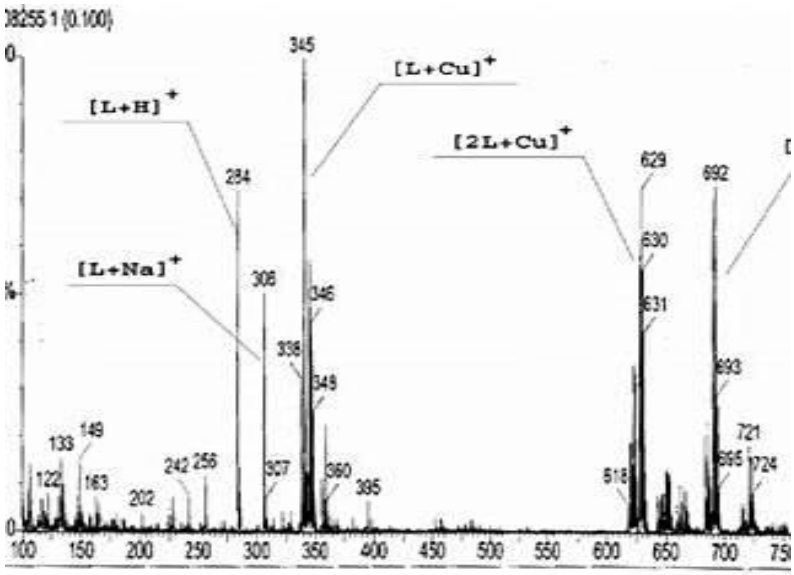
3.1.1. Maseni spektar

Maseni spektar predstavlja analitički prikaz rezultata masenospektrometrijskog mjerenja, koji pokazuje intenzitet pojedinačnih jona u funkciji odnosa mase i naelektrisanja (m/e). Spektar se dobija u grafičkom obliku, a zatim se normalizacijom, odnosno proračunavanjem relativnih intenziteta svih pikova u odnosu na najintenzivniji, može prikazati u linijskom obliku ili u formi tabele. Svako hemijsko jedinjenje daje jedinstven maseni spektar, koji služi kao „otisak prsta" supstance i omogućava njenu pouzdanu identifikaciju.[3]

3.1.2. Primjer masenog spektra

Na slici 3. prikazan je maseni spektar bakar(II)-kompleksa sa N-benzimidazolil-2-tion ligandom. Ovaj spektar pokazuje jasno izražen molekulski jon $[M]^+$, što potvrđuje formiranje stabilnog koordinacionog kompleksa. Prisustvo dodatnih fragmentacionih pikova ukazuje na razgradnju liganda tokom jonizacije i potvrđuje vezivanje atoma bakra za azot i sumpor, tipično za kvadratno-planarnu geometriju Cu(II) kompleksa.[4]

[4] Vasilchenko I., Kuz'menko A. D., et al., Novel N-benzimidazolyl-2-thione o-tosylamino(hydroxy)azomethinic ligand systems and their metallochelates, ResearchGate, 2020. godina



Slika 3. *Maseni spektar bakar(II)-kompleksa sa N-benzimidazolil-2-tion ligandom*

3.2. Nuklearna magnetna rezonanca- NMR

Nuklearna magnetna rezonanca (NMR) spektroskopija je informativna i nedestruktivna analitička tehnika koja koristi magnetna svojstva određenih atomskih jezgara za određivanje strukture, identiteta, koncentracije i ponašanja molekula u čvrstim ili tečnim uzorcima. Ova metoda se široko primjenjuje u istraživačkim i kontrolnim laboratorijama za karakterizaciju molekulskih struktura, praćenje sastava smješa, proučavanje molekulskih interakcija i određivanje količine poznatih i nepoznatih komponenti. NMR spektroskopija ne zahtijeva posebnu pripremu uzorka, pa se analiza može sprovoditi i u složenim matricama, uz mogućnost poređenja dobijenih spektara sa postojećim bazama podataka. Tehnološki napredak učinio je NMR uređaje kompaktnijim i pristupačnijim, od laboratorijskih sistema do uređaja visokog magnetnog polja, koji omogućavaju maksimalnu osjetljivost i rezoluciju. NMR se zasniva na svojstvu određenih atomskih jezgara, kao što su ^{1}H i ^{13}C, da apsorbuju i ponovo emituju elektromagnetnu energiju pri karakterističnim frekvencijama, čime se otkrivaju informacije o njihovom hemijskom okruženju i strukturi molekula. Ova tehnika omogućava detaljno ispitivanje molekulske građe bez potrebe za

kristalizacijom ili drugim destruktivnim postupcima, pri čemu uzorak ostaje netaknut za dalju analizu.[5]

U NMR spektrometru rezonatorska zavojnica emituje jedan ili više radiofrekventnih impulsa koji djeluju na određena atomska jezgra i remete njihovu orijentaciju u magnetnom polju. Nakon prestanka pobude, jezgra oslobađaju apsorbovanu energiju dok se vraćaju u početni položaj, u procesu poznatom kao slobodno indukovano raspadanje (FID). Pošto je FID signal obično vrlo slab u odnosu na pozadinsku buku, najčešće se vrši prosječno snimanje više mjerenja radi dobijanja stabilnog signala. Dobijeni signal se zatim matematički transformiše pomoću Furijeove transformacije u NMR spektar, koji prikazuje frekvencije na kojima su jezgra reagovala. Male promjene u tim frekvencijama predstavljaju hemijski pomak, koji odražava uticaj okolnih elektrona, dok cijepanje signala na više pikova ukazuje na magnetne interakcije sa susjednim jezgrima, poznate kao spin-splitting ili spin-sprezanje. Prilagođene sekvence radiofrekventnih impulsa omogućavaju detaljnije ispitivanje uzorka i detekciju različitih tipova jezgara, dok savremeni softver automatizuje prikupljanje i obradu podataka, čineći analizu bržom i mnogo preciznijom.[5]

3.2.1. 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 kao što su:

- Hemijsko pomjeranje koje identifikuje vrstu protona u odnosu na njegovu elektronsku okolinu;
- Spin-spin sprezanje, sa karakterističnim multipletima što nam omogućava donošenje zaključaka o susjednim protonima;
- Površine pikova, koje su proporcionalne broju protona koji rezoniraju pri zadatim uslovima.[6]

[5] Bruker, NMR 101: How NMR Works, Bruker, 2025. godina. Dostupno na: https://www.bruker.com/en/resources/library/application-notes-mr/nmr-101.html

Jedan NMR spektar često nije dovoljan za potpuno određivanje strukture ispitivanog jedinjenja. Kod složenijih molekula sa većim brojem protona, dobijene informacije imaju punu vrijednost tek kada se uporede sa rezultatima drugih spektroskopskih metoda. Posebna prednost NMR tehnike je mogućnost razlikovanja strukturnih izomera koje je teško identifikovati drugim analitičkim postupcima.[6]

Za dobijanje tačnih i pouzdanih NMR spektara neophodno je obezbijediti homogeno magnetno polje i stabilnu temperaturu tokom mjerenja. U kvantitativnoj NMR analizi najčešće se koristi puls od 90°, jer obezbjeđuje najveći intenzitet signala u odnosu na vrijeme snimanja. Ugao pulsa mora biti precizno određen, ručno ili automatski, radi postizanja tačnih rezultata. Prilikom integracije signala potrebno je izbjeći preklapanje signala analita i referentne supstance, a širina integrala mora biti jednaka za oba signala. Ručna korekcija integracije obično nije potrebna ako je bazna linija pravilno podešena.[7]

3.2.2. Primjer NMR spektra

Na slici 4. prikazan je spektar snimljen za kompleks tris(acetilacetonato)kobalt(III), formule $Co(C_5H_7O_2)_3$, koji služi kao primjer NMR analize u karakterizaciji kompleksnih jedinjenja. Ovo je neutralno koordinaciono jedinjenje.

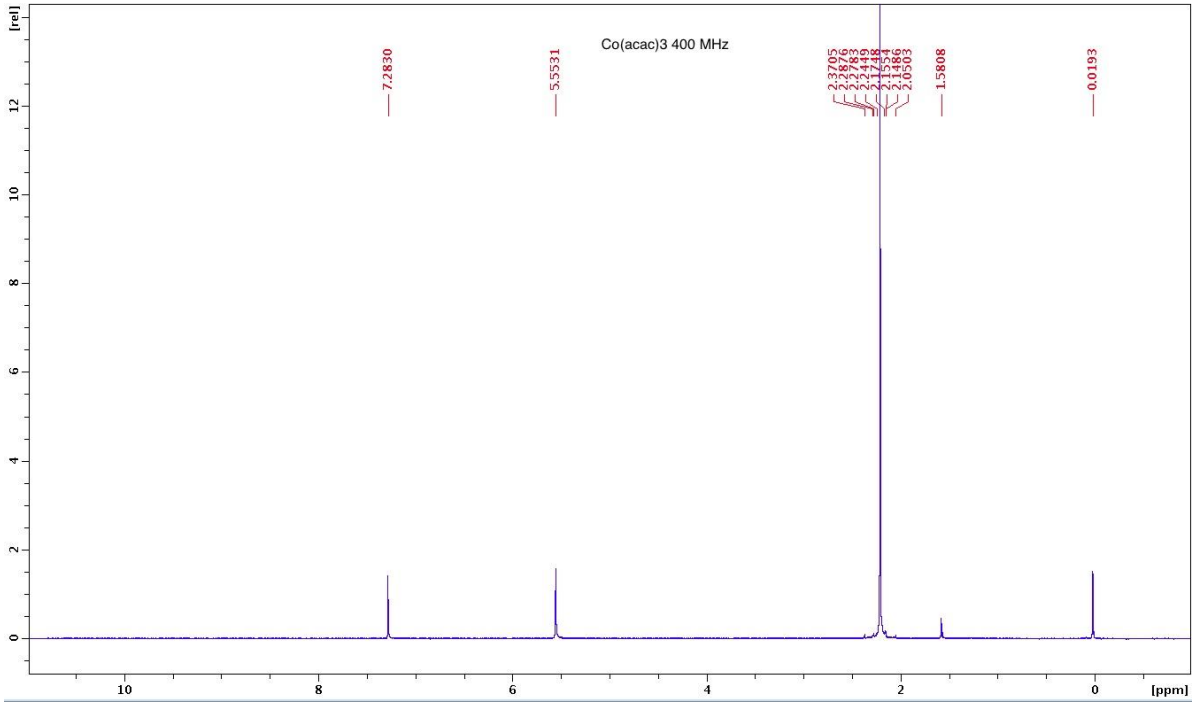
Spektar je ^1H NMR, snimljen za kompleks kobalt(III)-acetilacetonat $Co(C_5H_7O_2)_3$ ili $Co(acac)_3$. U spektru se vide dva dominantna signala:

- Pik u području oko $\delta \approx 5{,}5$ ppm koji pripada protonu u CH grupi liganda acetilacetonata;
- Pik u području oko $\delta \approx 1{,}9–2{,}2$ ppm koji odgovara šesticama protona (dvije CH_3 grupe u ligandu).[8]

Intenzitet signala pokazuje odnos 1 : 6, što ukazuje da jedan proton (CH) rezonuje na jednoj frekvenciji, a šest protona (dvije metil grupe) rezonuje na drugoj. Jednostavan obrazac spektra potvrđuje da je kompleks diamagnetski i da su ligandi simetrični oko metalnog centra. Ovo je

[6] Mišović J., Ast T., Instrumentalne metode hemijske analize, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 1989. godina
[7] EUROLAB-D., Guide to NMR Method Development and Validation – Part I: Identification and Quantification, EUROLAB, Brisel, 2014. godina

dobar primjer kako u koordinacionim i metalnim kompleksima NMR može jasno pokazati raspodjelu protona čak i kod relativno jednostavnih struktura.[8]



Slika 4. *^{1}H NMR spektar kompleksa tris(acetilacetonato)kobalt(III), $Co(C_5H_7O_2)_3$*

3.3. Infracrvena spektroskopija- IR

Svaka funkcionalna grupa apsorbuje na karakterističnoj frekvenciji infracrvenog zračenja, pa je infracrvena spektroskopija instrumentalna metoda koja se veoma često koristi u ispitivanju kompleksnih jedinjenja, jer se koristi za identifikaciju funkcionalnih grupa u ispitivanom uzorku. Za uspješnu primjenu infracrvene spektroskopije u kvalitativnoj i kvantitativnoj analizi, neophodno je poznavanje osnovnih teorijskih principa koji se odnose na molekulske vibracije i karakteristike zračenja u infracrvenom području. Prema kvantno-mehaničkom objašnjenju, apsorpcija infracrvenog zračenja odvija se u diskretnim energetskim nivoima, jer molekuli mogu

[8] VIPEr – Virtual Inorganic Pedagogical Electronic Resource, Magnetism by Evans Method, ^{1}H NMR spectrum of $Co(acac)_3$, SAD, 2016. godina. Dostupno na: https://www.ionicviper.org

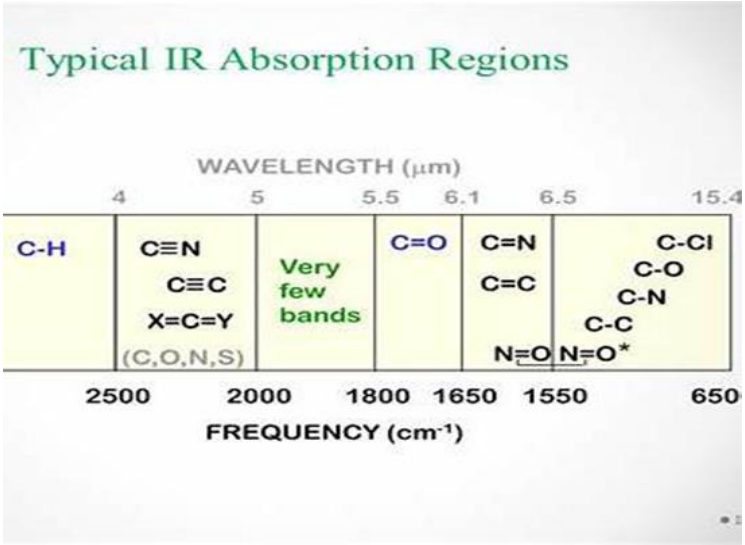
da apsorbuju samo one frekvencije zračenja koje se poklapaju sa vibracionim frekvencijama unutar molekula. Infracrveni spektri nastaju kao rezultat interakcije između zračenja i vibracija molekula, a njihov oblik i položaj traka zavise od energetskih nivoa, raspodjele molekula po tim nivoima, temperature i drugih uslova. Za analizu se mogu koristiti uzorci u tečnom, čvrstom i gasovitom agregatnom stanju. Prvobitni infra-crveni spektrometri bili su disperzionog tipa, takozvani disperzioni spektrometri. Ovakvi instrumenti su razlagali pojedinačne frekvencije emitovane od strane izvora svjetlosti. Moderni infracrveni spektrometri koji predstavljaju nezaobilazan dio svake kvalitetnije istraživačke ili kontrolne laboratorije su infra crveni spektrometri sa Furijeovom transformacijom (Fourier Transform InfraRed – FTIR).[9]

3.3.1. Transmisija, apsorpcija i refleksija

Generalno se osnovne metode infracrvene spektroskopije mogu podijeliti na transmisione i refleksione. Da bi se bolje razumjele i uspješnije primjenjivale metode infracrvene spektroskopije, od ključnog je značaja prethodno definisati i objasniti pojave transmisije, refleksije i apsorpcije.

Transmisija zračenja predstavlja pojavu pri kojoj elektromagnetno zračenje prolazi kroz neku optički aktivnu sredinu. Refleksija zračenja predstavlja pojavu pri kojoj se elektromagnetno zračenje odbija na granici između dvije optički aktivne sredine (površinska refleksija) ili unutar jedne iste sredine (zapreminska refleksija). Apsorpcija zračenja je pojava pri kojoj se energija zračenja pri interakciji sa materijom transformiše (materija upija energiju zračenja) u neki drugi vid energije, najčešće toplotu. Apsorbovano zračenje dovodi do energetskih promjena u atomima, molekulima i jonima ispitivane supstance. Apsorpcija infracrvenog zračenja pobuđuje molekulske vibracije. Bitno je naglasiti da sve tri pojave: transmisija, refleksija i apsorpcija zavise od talasne dužine zračenja. [9]

[9] Jović B., Infracrvena spektroskopija, Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad, 2021. godina



Slika 5. *Tipične IR apsorpcione regije za različite veze (funkcionalne grupe)*

U infracrvenom spektru postoje četiri karakteristične oblasti:[10]

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

3.3.2. IR spektar

Postoji veliki broj značajnih parametara pri snimanju IR spektara, a neki od njih su: rezolucija, vrijeme skeniranja (broj skenova), SNR odnos (odnos signal/ šum), redukcija dužine interferograma i apodizacija. 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. Da bi

[10] Mirković M., Sinteza novih alifatičnih diiminodioksima i diamino-dioksima i njihovih helatnih kompleksa sa prelaznim i radioaktivnim metalima – potencijalna primjena u medicini (doktorska disertacija), Univerzitet u Beogradu, Beograd, 2014. godina

molekul pokazivao infracrveni spektar, neophodno je da posjeduje dipolni momenat. Samo one vibracije koje uzrokuju promjenu dipolnog momenta mogu dati apsorpcione trake u infracrvenom spektru. Najčešća razmjena energije između molekula i infracrvenog zračenja dešava se između susjednih vibracionih nivoa, najčešće između osnovnog i prvog pobuđenog stanja. Ovi prelazi daju najintenzivnije apsorpcione trake, poznate kao osnovne trake, koje se javljaju u srednjem infracrvenom području, između 400 i 4000 cm^{-1}.[9]

Infracrveni spektri molekula u gasovitoj fazi daju rotaciono vibracione spektre. U gasovitom stanju molekul posjeduje slobodnu rotaciju koju je moguće pobuditi energijom infracrvenog zračenja. Kod molekula u čvrstom i tečnom agregatnom stanju to jeste u kondenzovnom stanju, slobodna rotacija je jednim dijelom ili potpuno onemogućena tako da nemaju jasno definisane rotacione nivoe. Infracrveni spektri snimljeni u tečnom i čvrstom agregatnom stanju imaju mnogo širu primjenu od spektara gasovitih supstanci.[9]

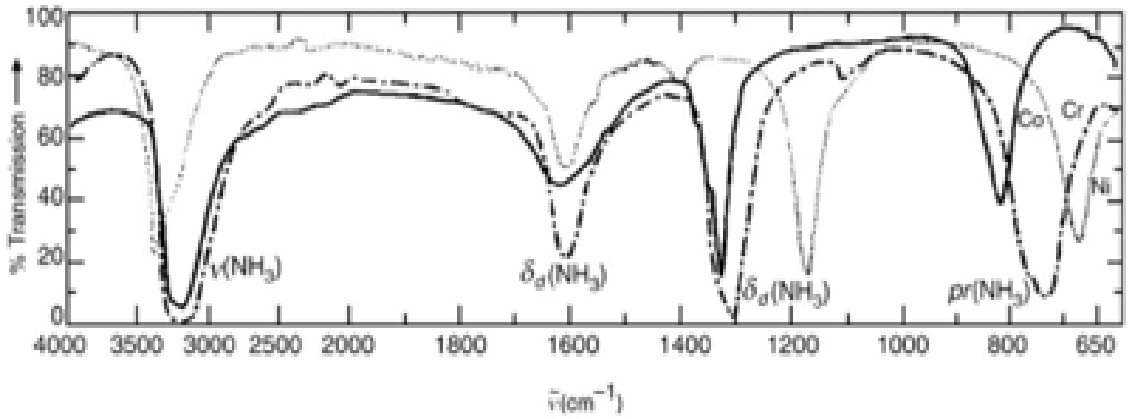
Mnoge trake se javljaju u istim opsezima talasnih brojeva tako da je teško utvrditi od koje funkcionalne grupe potiču. Za identifikaciju traka, odnosno funkcionalnih grupa, pored položaja od značaja će biti i oblik trake. Ova činjenica je veoma bitna kod primjene infracrvene spektroskopije u kvalitativnoj analizi. Oblici traka u infracrvenoj spektroskopiji se obilježavaju na sledeći način:

- Veoma jaka i oštra traka – very strong (vs);
- Jaka traka – strong (s);
- Srednja traka – medium (m);
- Slaba traka – weak (w). [9]

3.3.3. Primjer IR spektra

Na slici 6. su prikazani infracrveni spektri tipičnih heksaammin kompleksa u visokofrekventnom području. U ovom slučaju to su kompleksi heksaamminkobalt(III)-hlorid [Co(NH3)6]Cl3, heksaamminhrom(III)-hlorid [Cr(NH3)6]Cl3 i heksaamminnikl(II)-hlorid [Ni(NH3)6]Cl2. Uočavaju se trake koje odgovaraju asimetričnom i simetričnom istezanju NH_3 grupe, njenoj degenerisanoj i simetričnoj deformaciji, kao i ljuljajućim vibracijama, u oblastima

3400–3000, 1650–1550, 1370–1000 i 950–590 cm^{-1}. Frekvencije rastezanja u ammin kompleksima niže su nego kod slobodnih NH_3 molekula zbog efekta koordinacije, pri čemu dolazi do slabljenja NH veze i smanjenja frekvencije vibracija.[11]



Slika 6. *IR spektri kompleksa [Co(NH3)6]Cl3, [Cr(NH3)6]Cl3 i [Ni(NH3)6]Cl2*

3.3.4. FTIR spektar

U savremenoj analitičkoj praksi, disperzioni infracrveni spektrometri su gotovo u potpunosti zamijenjeni modernijim instrumentima zasnovanim na Furijeovoj transformaciji (FTIR). FTIR spektrometri danas predstavljaju standardni i neizostavni dio opreme u istraživačkim i kontrolnim laboratorijama zbog svoje visoke tačnosti, brzine i osjetljivosti.[9]

Prednosti FTIR-a su:

- Metoda je veoma osjetljiva i može da detektuje komponente koje se nalaze u tragovima u nekom uzorku;

[11] Nakamoto K., Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds – Part B, John Wiley & Sons, New Jersey, 2009. godina

- Znatno brže snimanje spektra, svega nekoliko sekundi;
- Nedestruktivna tehnika, što znači da se uzorak ne mijenja tokom analize;
- Postoji mogućnost naknadne popravke spektara odnosno njihovo sabiranje i oduzimanje.

Neki nedostaci bi bili:

- Ne može da se koristi za određivanje kompletne hemijske strukture nekog jedinjenja;
- U složenim uzorcima postoji problem pri identifikaciji 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.[12]

3.3.5. Primjeri FTIR spektra

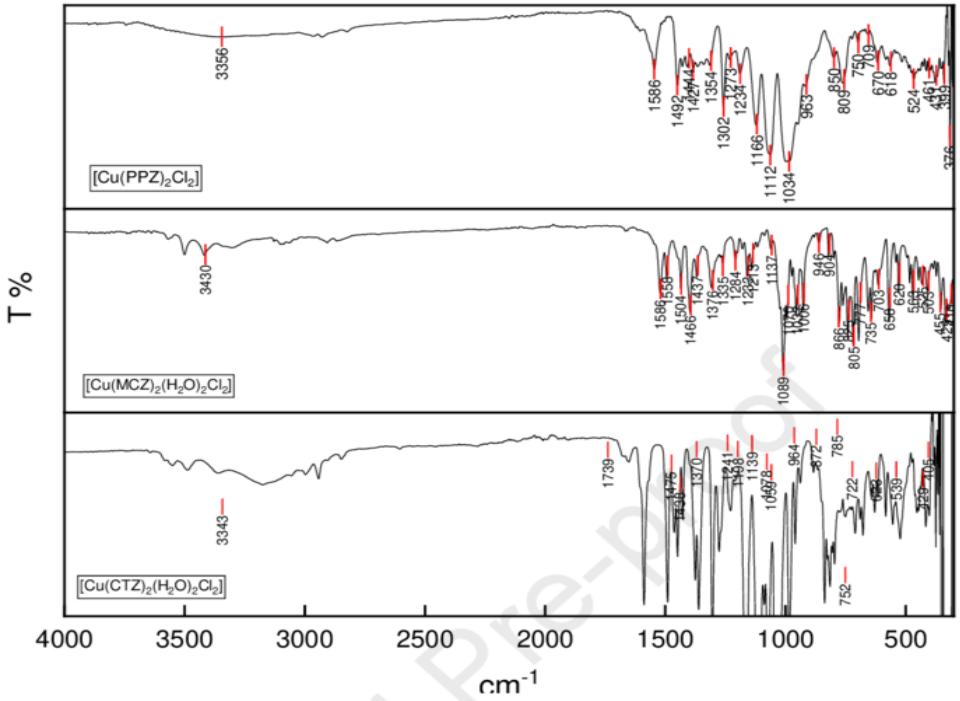
Na slici 7. spektar prikazuje nekoliko karakterističnih vrsta apsorpcionih traka za bakar(II) komplekse sa derivatima imidazola, posebno u područjima ν(C=N), ν(C–O), ν(C–N) i niskofrekventnim modovima metal-ligand veza (500-300 cm^{-1}). U poređenju sa spektrom slobodnog liganda, vidi se pomjeranje traka (pomjeranje prema nižim frekvencijama) zbog koordinacije metala.[13]

U spektru se jasno uočavaju:

- Traka oko 1600 cm^{-1}, koja odgovara vibraciji C=N grupe imidazolnog prstena, pomjerena prema nižim talasnim brojevima u odnosu na slobodan ligand, što ukazuje na učestvovanje azota u koordinaciji sa Cu(II) jonom;
- Trake u području 1300–1200 cm^{-1} pripisuju se C–O i C–N vibracijama koje su takođe pomjerene, potvrđujući promjenu elektronske gustine nakon vezivanja za metal;
- Slabe trake u niskofrekventnom području (500–300 cm^{-1}) predstavljaju metal–ligand veze (Cu–N i Cu–O), što dodatno potvrđuje formiranje koordinacionog kompleksa.

[12] Jarariya R., FTIR – Fourier Transform Infrared Spectroscopy, ResearchGate, India, 2023. godina
[13] Alshehri N. S., Sharfalddin A., Domyati D., Experiment versus theory of copper(II) complexes based imidazole derivatives as anti-cancer agents, Journal of the Indian Chemical Society, 2022. godina

Takvi pomaci traka u odnosu na spektar slobodnog liganda potvrđuju da su imidazolski atomi azota i oksigeni iz funkcionalnih grupa učestvovali u vezivanju za bakar(II) jon.[13]



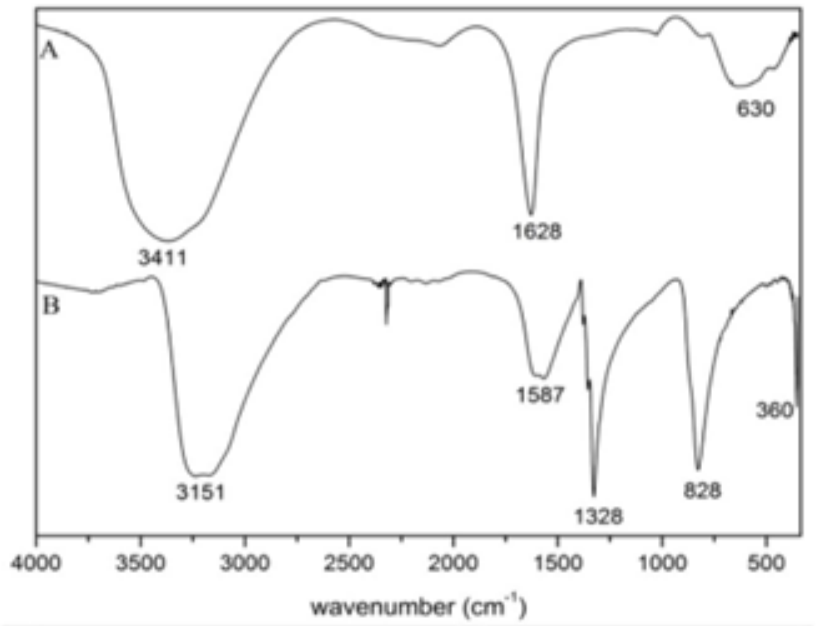
Slika 7. *FTIR spektar bakar(II) kompleksa imidazol-derivata*

Urađena je infracrvena (IR) spektroskopija za proizvod $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ i početni reagens $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, kako bi se uporedile interakcije i vibracije koje se javljaju u obje supstance. Rezultati su prikazani na slici 8. Spektar reagensa (A) pokazuje tri karakteristične trake. Signali na 3411 cm^{-1} i 1628 cm^{-1} pripisuju se istezanju i deformaciji O–H veze, što ukazuje na prisustvo vode u jedinjenju. Traka pri 630 cm^{-1} ukazuje na moguću interakciju između metala i kiseonika.[14]

FTIR spektar dobijenog kompleksa (B) potvrđuje formiranje heksaamminkobalt(III)-hlorida, jer su zapažene trake koje odgovaraju istezanju molekula NH_3 (3151–828 cm^{-1}), asimetričnoj

[14] 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. godina.

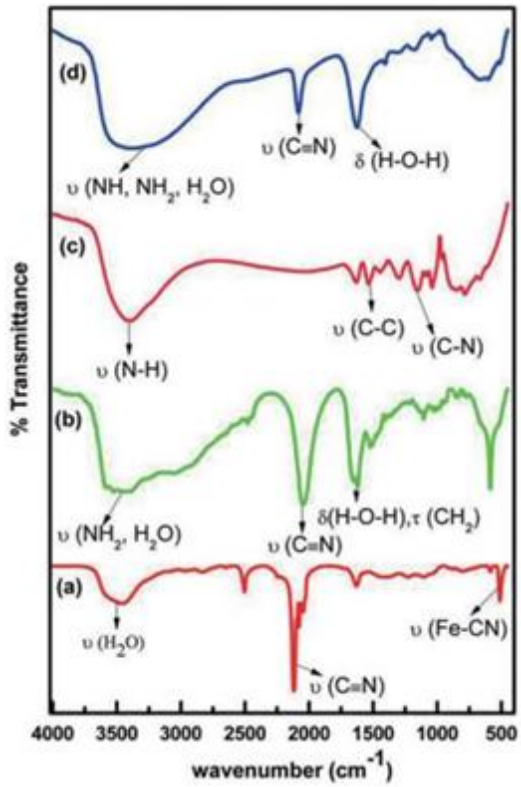
deformaciji N–H pri 1587 cm^{-1}, te simetričnoj deformaciji NH_3 na 1328 cm^{-1}. Pored toga, prisutna je i traka koja se odnosi na rastezanje Co–N veze u području oko 360 cm^{-1}.[14]



Slika 8. *FTIR spektri kompleksa $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ i reagensa $CoCl_2 \cdot 6H_2O$*

Na slici 9. je prikazan FTIR spektar vodenog rastvora K3 [Fe(CN)6], jasno su izraženi pikovi na talasnim brojevima (3464 cm-1), (2118 cm-1,2076 cm-1 I 2043 cm-1) i 511 cm-1, koji restriktivno pripadaju vibracionim istezanjima H2O, C≡N I Fe-CN.[15]

[15] Kazim M.S., Majid K., Ara T., Studying the electrical, thermal, and photocatalytic activity of nanocomposite of polypyrrole with the photoadduct of K3[Fe(CN)6] and diethylenetriamine, Materials Research 19, 983-990, 2016. godina.



Slika 9. *FTIR spektar kompleksa K3 [Fe(CN)6]*

3.4. Elementarna CHNS(O) analiza

CHNSO elementarna analiza, poznata i kao organska elementarna analiza ili mikroanaliza, koristi se za određivanje količine ugljenika (C), vodonika (H), azota (N), sumpora (S) i kiseonika (O) prisutnih u uzorku. Ova tehnika je pouzdana, precizna i ekonomična, pa se koristi za procjenu čistoće i hemijskog sastava različitih jedinjenja. Primjenjiva je na širok spektar uzoraka, uključujući čvrste, tečne, viskozne i isparljive supstance. Poznavanje sadržaja osnovnih elemenata pomaže u određivanju hemijske strukture jedinjenja, što je od posebnog značaja u istraživanju i kontroli kvaliteta.[16]

Najčešće se elementarna analiza zasniva na metodi sagorijevanja uzorka u specijalizovanom instrumentu – elementarnom analizatoru. Tokom sagorijevanja nastaju gasoviti proizvodi kao što su CO_2, H_2O i NO_2, koji se zatim analiziraju gasnom hromatografijom radi određivanja odnosa elemenata u uzorku. Na taj način se istovremeno mogu odrediti sadržaji ugljenika, vodonika, azota i sumpora, dok se kiseonik obično određuje dodatnim postupkom pirolize.[16]

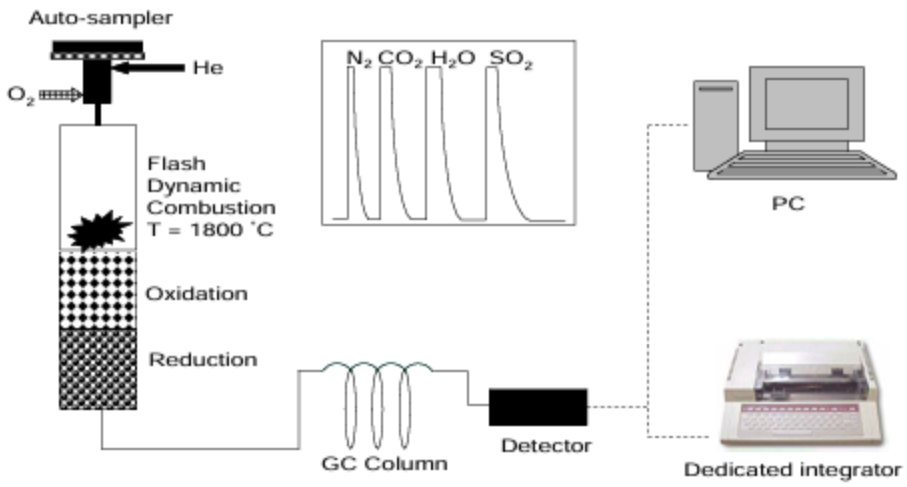
Ova metoda zahtijeva vrlo male količine uzorka, i samim tim precizno vaganje je od ključnog značaja, jer se rezultati izražavaju kao procentualni udio elemenata u odnosu na ukupnu masu uzorka. Zbog toga se za vaganje koriste izuzetno tačne mikrovage. Elementarna analiza je danas nezaobilazna metoda u hemijskim i farmaceutskim laboratorijama, kao i u kontroli kvaliteta materijala i proizvoda u različitim industrijama.[16]

Tokom CHNS analize, produkti sagorijevanja se iz komore prenose inertnim gasom-nosačem, najčešće helijumom, preko zagrijanog bakra visoke čistoće na temperaturi od oko 600 °C. Bakar ima važnu ulogu u uklanjanju viška kiseonika koji nije potrošen tokom sagorijevanja i u pretvaranju azotnih oksida u gasoviti azot. Dobijeni gasovi zatim prolaze kroz apsorpcionu zamku, pri čemu ostaju samo ugljen-dioksid, voda, azot i sumpor-dioksid. Gasni produkti se potom razdvajaju u GC koloni (gasnoj hromatografskoj koloni) i detektuju pomoću detektora toplotne provodljivosti (TCD), čime se određuju količine prisutnih elemenata.[17]

Kvantifikacija pojedinačnih elemenata zahtijeva prethodnu kalibraciju instrumenata pomoću standardnih jedinjenja poznatog sastava, kao što su acetanilid ($C_6H_5NHCOCH_3$) ili benzojeva kiselina. [17]

Na slici 10. je prikazan proces sagorijevanja uzorka u atmosferi kiseonika i helijuma, nakon čega se gasoviti produkti razdvajaju u GC koloni i detektuju pomoću detektora, čime se određuje sadržaj C, H, N i S elemenata.[17]

[16] Mettler Toledo, CHNSO Elemental Analysis, Mettler Toledo, 2025. godina. Dostupno na: https://www.mt.com/dk/da/home/applications/Laboratory_weighing/chnso_elemental_analysis.html
[17] Royal Society of Chemistry, CHNS Elemental Analysers – Technical Brief No. 29, Royal Society of Chemistry, London, 2009. godina



Slika 10. *Shematski prikaz rada CHNS analizatora*

3.5. UV/VIS spektroskopija

Ultraljubičasta i vidljiva (UV/VIS) molekulska apsorpciona spektroskopija predstavlja analitičku metodu zasnovanu na upotrebi elektromagnetnog zračenja u oblasti talasnih dužina između 160 i 780 nm. Ova metoda je veoma korisna za kvantitativno određivanje širokog spektra neorganskih i organskih supstanci. Najznačajnija primjena UV/VIS spektroskopije je u određivanju koncentracije analita, ali se metoda koristi i za identifikaciju supstanci pa i za određivanje odnosa metala i liganda u kompleksima, što omogućava uvid u njihovu strukturu. Ograničenja metode odnose se na moguće smetnje u mjerama i ograničenja instrumenata koja mogu uticati na tačnost rezultata.[18]

UV/VIS spektroskopija zasniva se na apsorpciji određenih talasnih dužina ultraljubičastog i vidljivog svjetla od strane molekula u uzorku. Kada UV/VIS zračenje stupi u interakciju sa molekulom, dolazi do apsorpcije fotona ukoliko njegova energija odgovara razlici između elektronskih energetskih nivoa molekula. Ovaj proces izaziva prelazak elektrona u više energetsko

[18] 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. godina

stanje. Talasne dužine koje se ne apsorbuju prolaze kroz uzorak i bivaju registrovane na detektoru.[19]

Pri prolasku UV/VIS svjetlosti kroz uzorak, dio zračenja se apsorbuje, dok se ostatak prenosi. Apsorbanca (A) predstavlja količinu svjetlosti koju uzorak apsorbuje na određenoj talasnoj dužini i pokazuje koliko se svjetlosti zadržava, dok propusnost ($T = I/I_0$) označava udio svjetlosti koji prolazi kroz uzorak. Razumijevanje odnosa između apsorbance i propusnosti ključno je za analizu interakcije materije sa svjetlošću. Apsorbanca je bezdimenziona veličina, koja se iz praktičnih razloga izražava u jedinicama apsorbance (AU), a matematički je povezana sa propusnošću kroz jednačinu:[19]

$$\boldsymbol{A = -log_{10}(T) = -log_{10}\frac{I}{I_0} = log_{10}\frac{I_0}{I}}$$

Intenzitet apsorpije zračenja definisan je pomoću dva empirijska zakona, to su Beer-ov zakon i Lambert-ov zakon. Imamo sledeći izraz:[20]

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

gdje su odgovarajući parametri:

I_0 - intenzitet upadnog zračenja;

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

c - koncentracija (mol/l);

ε - molarna apsorptivnost;

A - apsorbanca (optička gustina);

d - dužina optičke putanje.

[19] Mettler Toledo, UV/Vis spektroskopija objašnjena, Mettler Toledo, 2025. godina. Dostupno na: https://www.mt.com/hr/hr/home/applications/Application_Browse_Laboratory_Analytics/uv-vis-spectroscopy/uvvis-spectroscopy-explained.html

[20] Milosavljević S. M., Strukturne instrumentalne metode, Univerzitet u Beogradu, Hemijski fakultet, Beograd, 2014. godina

Ovaj zakon neće važiti u određenim slučajevima, i to kada:

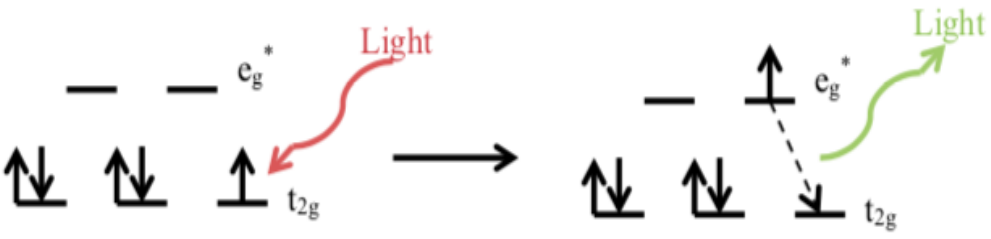
- rastvorak postoji u više oblika koji su u međusobnoj ravnoteži;
- rastvorak i rastvarač grade asocijat;
- postoji termička ravnoteža između nižeg i višeg energetskog stanja;
- jedinjenja flurescirаju ili se hemijski mijenjanju prilikom apsorpcije.[20]

3.5.1. Teorija iza UV/VIS spektroskopije

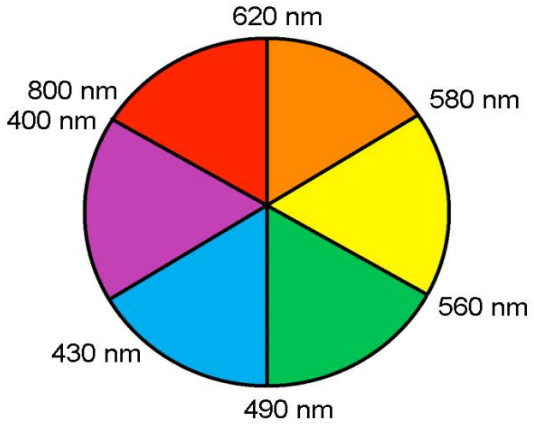
Poznato je da d-orbitala sadrži pet podorbitala: dxy, dyz, dxz, $dx^2–y^2$ i dz^2. Kada ne postoji prisustvo elektrona ili spoljašnjeg magnetnog polja, sve ove podorbitale su degenerisane, odnosno imaju istu energiju i zajedno formiraju sferno simetričnu orbitalu. Međutim, kada se u sistem uvedu elektroni ili kada prelazni metal stupa u vezu sa ligandima, dolazi do razdvajanja ovih podorbitala na različite energetske nivoe. Boja prelaznih metalnih kompleksa potiče upravo od pobuđivanja elektrona između različitih d-orbitala. Na primjer, elektron iz niže energetske t_{2g} (dxy, dyz ili dxz) orbitale može apsorbovati energiju svjetlosti i preći u višu e_g^* ($dx^2–y^2$ ili dz^2) orbitalu. Kada se elektron vrati nazad u osnovno stanje, oslobađa se energija u vidu svjetlosti (slika 11.).[21]

Talasna dužina svjetlosti potrebna za pobuđivanje elektrona direktno određuje boju kompleksa koja se vidi. Ako kompleks, na primjer, apsorbuje crvenu svjetlost (talasne dužine od približno 630–750 nm), on će emitovati zelenu, boju koja je komplementarna apsorbovanoj (slika 12.).[21]

[21] LibreTexts, Electronic Spectra – Ultraviolet and Visible Spectroscopy: Transition Metal Compounds and Complexes, LibreTexts, 2025. godina. Dostupno na: https://chem.libretexts.org/Courses/Providence_College/CHM_331_Advanced_Analytical_Chemistry_1/09%3A_Applications_of_Ultraviolet-Visable_Molecular_Absorption_Spectrometry/9.02%3A_Absorbing_Species/9.2.02%3A_Electronic_Spectra_-_Ultraviolet_and_Visible_Spectroscopy_-_Transition_Metal_Compounds_and_Complexes



Slika 11. *Elektronska pobuda između t_{2g} i e_g^* orbitala u prelaznim metalnim kompleksima*



Slika 12. *Krug komplementarnih boja sa prikazanim talasnim dužinama svjetlosti*

Vrsta atoma i liganada vezanih za prelazni metal značajno utiče na talasnu dužinu svjetlosti koju kompleks apsorbuje, a time i na njegovu boju. Ovaj fenomen objašnjava se pomoću teorije ligandskog polja (ligand field theory). Iako različiti prelazni metali mogu apsorbovati različite talasne dužine, presudnu ulogu u određivanju energije potrebne za elektronsku pobudu ima upravo vrsta liganda. Pojmovi niski spin i visoki spin odnose se na razliku u energijama između t_{2g} i e_g^* orbitala u kompleksima prelaznih metala. Kod kompleksa niskog spina, ligandi jako djeluju na centralni metalni jon, pa je razlika u energiji između orbitala veća. Zbog toga su potrebne svjetlosti veće energije (ljubičasta, plava, zelena) za pobuđivanje elektrona, a kompleks će tada imati žutu,

narandžastu ili crvenu boju. Kod kompleksa visokog spina, ligandi slabije utiču na metal, pa je energetska razlika između orbitala manja i elektron se može pobuditi svjetlošću niže energije (crvena, narandžasta, žuta). U slučaju kompleksa visokog spina, moguće je da on emituje gotovo bilo koju boju.[21]

Ligandi prikazani na slici 13. poređani su od onih koji stvaraju komplekse niskog spina (sa najvećom energetskom razlikom između t_{2g} i e_g^* orbitale) do onih koji stvaraju komplekse visokog spina (sa najmanjom energetskom razlikom između tih orbitala).[21]

$$\underbrace{CO > CN^- > PR_3 >}_{\text{Low spin}} \underbrace{\text{ethylene diamine (en)} > NH_3 > H_2O}_{\text{Neither high nor low spin}} \underbrace{> F^- > Cl^- > Br^- > I^-}_{\text{High Spin}}$$

Slika 13. *Spektrohemijski niz liganada prema jačini polja*

Za ilustraciju ovog koncepta mogu se posmatrati sledeći kompleksi: $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ i $[Ni(CN)_4]^{2-}$. Oba kompleksa sadrže nikl u istom oksidacionom stanju (2^+), pa samim tim imaju i isti broj d-elektrona. U prvom kompleksu, jon nikla teži formiranju visokospinskog kompleksa, dok amonijak ne pokazuje izraženu sklonost ni ka visokom ni ka niskom spinu. Zbog toga je kompleks visokog spina i emituje plavu svjetlost, što znači da apsorbuje narandžastu svjetlost (svjetlost niže energije). Kod drugog kompleksa, $[Ni(CN)_4]^{2-}$, nikl takođe teži visokom spinu, ali cijanid (CN^-) je ligand snažnog polja i favorizuje niski spin. Kao rezultat toga, kompleks postaje niskospinski i emituje žutu svjetlost, odnosno apsorbuje ljubičastu svjetlost, koja ima višu energiju.[21]

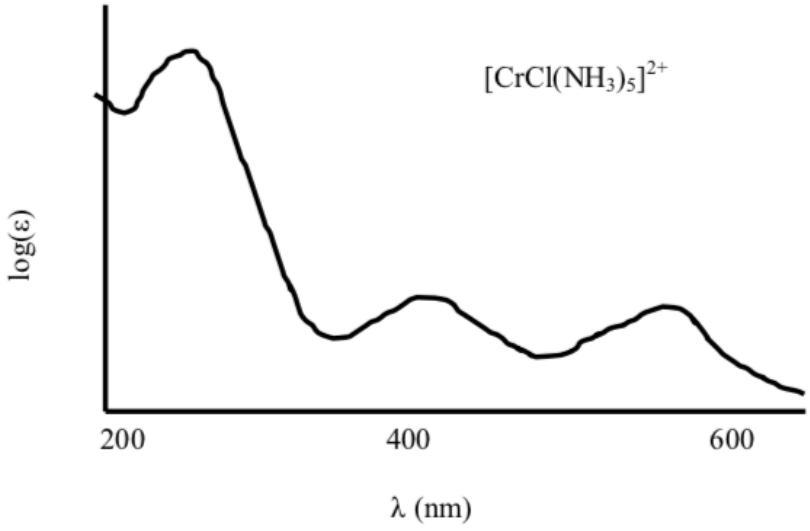
3.5.2. UV/VIS spektar

Rezultati UV/VIS spektroskopije prikazuju se u obliku UV/VIS spektra, koji predstavlja grafički prikaz apsorbance ili propusnosti u zavisnosti od talasne dužine zračenja (obično u opsegu od 190 do 780 nm). Ovaj spektar otkriva koje talasne dužine svjetlosti su apsorbovane i u kojoj mjeri. Vrhovi u spektru označavaju talasne dužine maksimalne apsorpcije (λmax), koje su karakteristične za strukturu molekula i predstavljaju svojevrsni „molekulski otisak prsta“

analizirane supstance. Intenzitet vrhova, odnosno intenzitet apsorpcije, direktno je povezan sa koncentracijom apsorbujućih komponenti u uzorku, u skladu sa Beer–Lambertovim zakonom.[19]

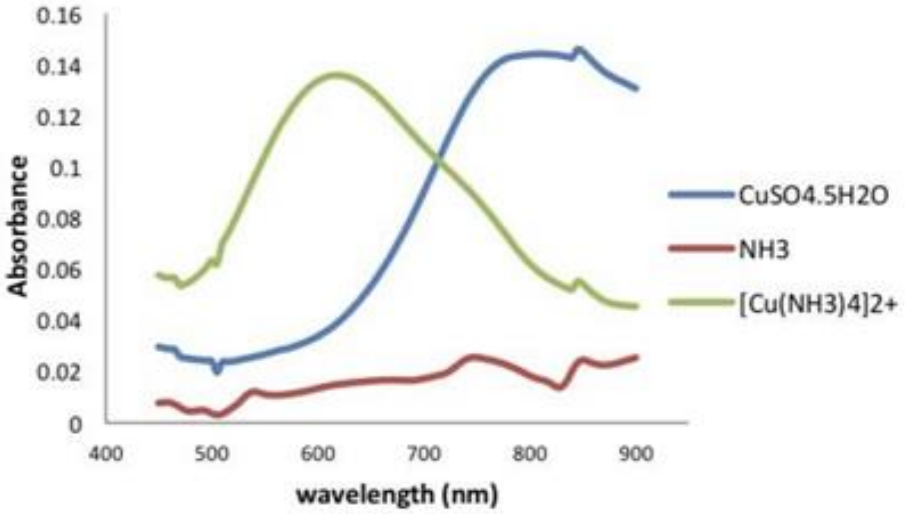
3.5.3. Primjeri UV/VIS spektra

Na slici 14. je prikazan primjer apsorpcionog UV/VIS spektra. Na y-osi se nalazi apsorbancija, a na x-osi talasne dužine svjetlosti koje se analiziraju. Ispitivano kompleksno jedinjenje, $[CrCl(NH_3)_5]^{2+}$ odnosno pentaamminhloridohrom(III) kompleks, pokazuje najveću apsorpciju u UV oblasti, između 250 i 275 nm, dok se manji apsorpcioni maksimumi javljaju i oko 400 nm i 575 nm. Ovi vrhovi su znatno slabiji.[21]



Slika 14. *UV/VIS spektar pentaamminhloridohrom(III) kompleksa*

Na slici 15. je zelenom krivom prikazan UV/VIS spektar kompleksnog jedinjenja [Cu(NH3)4]SO4. Maksimum apsorpcije javlja se pri talasnoj dužini od 615 nm.[22]



Slika 15. *UV/VIS spektar kompleksnog jedinjenja [Cu(NH3)4]SO4.*

3.6. Rendgenska difrakcija- XRD

Rendgenska difrakcija (XRD) ili rendgenska kristalografija predstavlja nezamjenljivu metodu karakterizacije koja se koristi za identifikaciju kristalnih faza i određivanje strukture neorganskih i organskih čvrstih materija. Ova tehnika omogućava precizno određivanje položaja atoma u kristalnoj rešetki na osnovu tačnog mjerenja intenziteta i uglova pod kojima se rendgenski zraci difraktuju od kristala. Rendgenska difrakcija je najčešće korišćena metoda za ispitivanje molekularne strukture, jer se zasniva na rasipanju rendgenskih zraka na elektronskoj gustini atoma i molekula.[23]

[22] Desy G. I Ulianas.A., Optimization of complex NH3 with Cu2+ ions to determine levels of ammonia by UV-Vis spectrophotometer, Journal of Physics: Conference Series. Vol. 1481. No. 1. IOP Publishing, 4 – 5, 2020. godina.
[23] 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. godina

Pored rendgenske difrakcije, značajnu primjenu ima i rendgenska fluorescencija (XRF). Ova metoda se zasniva na ozračivanju uzorka snopom rendgenskih zraka, čime dolazi do pobude atoma i emisije karakteristične fluorescencije svakog elementa. XRF je veoma rasprostranjena analitička metoda za kvalitativno i kvantitativno određivanje elemenata sa atomskim brojem većim od 8 (kiseonik), a posebna prednost je što je neinvazivna i ne oštećuje uzorak. Ova metoda se često koristi za analizu atmosferskih zagađivača, određivanje elemenata u stijenama i zemljištu, kao i za kontrolu kvaliteta u proizvodnji metala i legura. XRF omogućava istovremenu analizu više elemenata, a njena preciznost i tačnost su jednake ili čak veće od mnogih drugih analitičkih metoda.[23]

Rendgenska difrakcija (XRD) ima izuzetno važnu ulogu u analizi kristalnih materijala. Danas se koristi za strukturno razjašnjenje složenih materijala, kao i za kvalitativnu i kvantitativnu analizu čvrstih uzoraka. Ova metoda omogućava identifikaciju kristalnih faza i određivanje strukture neorganskih i organskih jedinjenja upoređivanjem izmjerenih intenziteta i položaja difrakcionih maksimuma sa poznatim uzorcima iz baze (biblioteke) kristalnih supstanci. Prednosti rendgenske difrakcije su brojne:

- Za razliku od drugih spektroskopskih metoda koje opisuju strukturu molekula u rastvoru, XRD omogućava direktan uvid u raspored molekula u čvrstom stanju.
- Ova metoda daje detaljne informacije o međumolekulskim interakcijama i pakovanju molekula u kristalnoj rešetki.
- Razvoj tehnike rendgenske difrakcije praha (XRPD) pružio je alternativu klasičnoj difrakciji na monokristalima, omogućavajući analizu supramolekulskih i kristalnih struktura čvrstih materijala.[23]

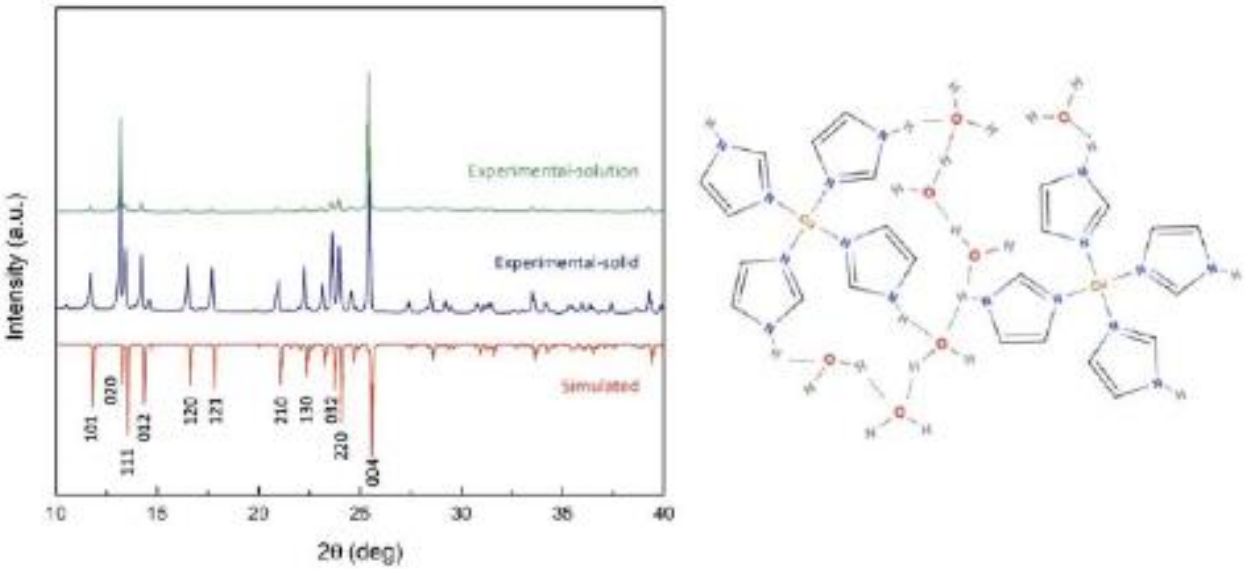
3.6.1. XRD spektar

Spektar XRF-a je relativno jednostavan, bez značajnih spektralnih smetnji, što omogućava primjenu u analizi umjetničkih slika, nakita, novčića i arheoloških uzoraka bez oštećenja. Ipak, glavna ograničenja metode su niža osjetljivost u odnosu na optičke tehnike i smanjena efikasnost

pri detekciji elemenata sa manjim atomskim brojem (od vanadijuma naniže). Dodatni nedostatak predstavlja i visoka cijena instrumenata, što ograničava njihovu široku primjenu.[23]

3.6.2. Primjer XRD spektra

Eksperimentalni i simulirani XRD obrasci pokazuju slične karakteristične difrakcione pikove, što je prikazano na slici 16. Na osnovu toga se potvrđuje da sintetisani koordinacioni kompleksi posjeduju jednu kristalnu fazu. XRD obrasci vodenog rastvora kompleksa $[Cu(C_3N_2H_4)_4Cl]Cl$ hlorido(tetraimidazol)bakar(II)- hlorid, pokazuju isti obrazac kao i kod čvrstog uzorka. Ovo ukazuje da su kompleksi $[Cu(C_3N_2H_4)_4Cl]Cl$ stabilni u vodenom okruženju, zahvaljujući intermolekulskim vodoničnim vezama koje se formiraju između molekula vode i HN-imidazolskih prstenova.[24]



Slika 16. *Eksperimentalni i simulirani XRD spektar kompleksa hlorido(tetraimidazol)bakar(II)-hlorida i interakcije putem vodoničnih veza između koordinacionih kompleksa i molekula vode*

[24] Charoensuk S., Tan J., Sain M., Manuspiya H., A Single Crystal Hybrid Ligand Framework of Copper(II) with Stable Intrinsic Blue-Light Luminescence in Aqueous Solution, Nanomaterials, 2021. godina

4. Zaključak

Instrumentalne metode kao što su MS, NMR, IR, FTIR i UV/VIS spektroskopija predstavljaju osnovne tehnike u karakterizaciji kompleksnih jedinjenja. One se zasnivaju na apsorpciji elektromagnetnog zračenja u određenim oblastima spektra, čime dolazi do prelaska elektrona u pobuđeno stanje sa većim sadržajem energije, što se na spektru prikazuje karakterističnim pikovima. Prednost ovih metoda je što omogućavaju analizu uzoraka u čvrstom, tečnom i gasovitom stanju, uz minimalnu pripremu materijala. Nakon toga se pristupa određivanju strukture kompleksa, od koje zavise njegove hemijske i fizičke osobine, kao i potencijalna primjena u industriji, medicini ili naučnim istraživanjima. Takođe, veoma značajna metoda je i XRD metoda, jer može dati detaljne informacije o koordinacionom jedinjenju koje se analizira. Pored ovih, spektroskopskih metoda, koriste se i druge metode u karakterizaciji koordinacionih jedinjenja, jedna od njih je elementarna CHNS(O) analiza, ali postoje i mnoge druge tehnike koje se koriste u ove svrhe.

Zaključuje se da nijedna instrumentalna metoda pojedinačno nije dovoljna za potpuno i pouzdano opisivanje strukture kompleksnog jedinjenja. Zbog složenosti ovih supstanci, često je potrebno kombinovati više spektroskopskih i analitičkih metoda radi dobijanja potpunih informacija. Pravilan odabir metoda i stručna interpretacija rezultata ključni su za tačno tumačenje dobijenih podataka i razumijevanje ponašanja jedinjenja. Savremeni razvoj instrumenata i kompjuterske obrade podataka dodatno unapređuje preciznost i efikasnost ovih metoda, čime se proširuju mogućnosti njihove primjene u modernoj hemiji.

U ovom radu dat je pregled osnovnih instrumentalnih metoda koje se koriste za karakterizaciju kompleksnih jedinjenja, sa ciljem da se istakne njihova uloga u savremenim hemijskim istraživanjima.

Literatura

- Alshehri N. S., Sharfalddin A., Domyati D., Experiment versus theory of copper(II) complexes based imidazole derivatives as anti-cancer agents, Journal of the Indian Chemical Society, 2022. godina.
- Bruker, NMR 101: How NMR Works, Bruker, 2025. godina. Dostupno na: https://www.bruker.com/en/resources/library/application-notes-mr/nmr-101.html
- Charoensuk S., Tan J., Sain M., Manuspiya H., A Single Crystal Hybrid Ligand Framework of Copper(II) with Stable Intrinsic Blue-Light Luminescence in Aqueous Solution, Nanomaterials, 2021. godina.
- Desy G., Ulianas A., Optimization of complex NH3 with Cu2+ ions to determine levels of ammonia by UV-Vis spectrophotometer, Journal of Physics: Conference Series, Vol. 1481, No. 1, IOP Publishing, 4–5, 2020. godina.
- EUROLAB-D., Guide to NMR Method Development and Validation – Part I: Identification and Quantification, EUROLAB, Brisel, 2014. godina.
- Jarariya R., FTIR – Fourier Transform Infrared Spectroscopy, ResearchGate, India, 2023. godina.
- Jović B., Infracrvena spektroskopija, Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad, 2021. godina.
- Kazim M. S., Majid K., Ara T., Studying the electrical, thermal, and photocatalytic activity of nanocomposite of polypyrrole with the photoadduct of K3[Fe(CN)6] and diethylenetriamine, Materials Research, 19, 983–990, 2016. godina.
- LibreTexts, Electronic Spectra – Ultraviolet and Visible Spectroscopy: Transition Metal Compounds and Complexes, LibreTexts, 2025. godina. Dostupno na: https://chem.libretexts.org/Courses/Providence_College/CHM_331_Advanced_Analytical_Chemistry_1/09%3A_Applications_of_Ultraviolet-Visable_Molecular_Absorption_Spectrometry/9.02%3A_Absorbing_Species/9.2.02%3A_Electronic_Spectra_-_Ultraviolet_and_Visible_Spectroscopy_-_Transition_Metal_Compounds_and_Complexes

- Mettler Toledo, CHNSO Elemental Analysis, Mettler Toledo, 2025. godina. Dostupno na: https://www.mt.com/dk/da/home/applications/Laboratory_weighing/chnso_elemental_analysis.html
- Mettler Toledo, UV/Vis spektroskopija objašnjena, Mettler Toledo, 2025. Godina. Dostupno na: https://www.mt.com/hr/hr/home/applications/Application_Browse_Laboratory_Analytics/uv-vis-spectroscopy/uvvis-spectroscopy-explained.html
- Milosavljević S. M., Strukturne instrumentalne metode, Univerzitet u Beogradu, Hemijski fakultet, Beograd, 2014. godina.
- Mišović J., Ast T., Instrumentalne metode hemijske analize, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 1989. godina.
- Mirković M., Sinteza novih alifatičnih diiminodioksima i diamino-dioksima i njihovih helatnih kompleksa sa prelaznim i radioaktivnim metalima – potencijalna primjena u medicini (doktorska disertacija), Univerzitet u Beogradu, Beograd, 2014. godina.
- Nakamoto K., Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds – Part B, John Wiley & Sons, New Jersey, 2009. godina.
- 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. godina.
- Royal Society of Chemistry, CHNS Elemental Analysers – Technical Brief No. 29, Royal Society of Chemistry, London, 2009. godina.
- Solites A. R., Massarotti F., Pires J. C., Ciceri M. E. F., Parabocz C. R. B., Cobalt Complexes: Introduction and Spectra Analysis, The Electronic Journal of Chemistry, Vol. 11, No. 6, 2019. godina.
- Tomljanović M., Instrumentalne kemijske metode 1. dio, U. G. Hijatus, Zenica, 2000. godina.
- Vasilchenko I., Kuz'menko A. D., et al., Novel N-benzimidazolyl-2-thione o-tosylamino(hydroxy)azomethinic ligand systems and their metallochelates, ResearchGate, 2020. godina.

- VIPEr – Virtual Inorganic Pedagogical Electronic Resource, Magnetism by Evans Method, ^{1}H NMR spectrum of $Co(acac)_3$, SAD, 2016. godina. Dostupno na: https://www.ionicviper.org