



Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijски odsjek

Andrea Usenik

**TERMODINAMIKA KOMPLEKSIRANJA  
KATIONA ZEMNOALKALIJSKIH METALA  
S FLUORESCENTNIM DERIVATOM  
KALIKS[4]ARENA**

**Diplomski rad**

predložen Kemijском odsjeku

Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

radi stjecanja akademskog zvanja

magistre kemije

Zagreb, 2019.

Ovaj diplomski rad izrađen je u Zavodu za fizikalnu kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom prof. dr. sc. Vladislava Tomišića i neposrednim voditeljstvom Katarine Leko, mag. chem.

Diplomski rad izrađen je u okviru projekta koji financira Hrvatska naklada za znanost pod nazivom SupraCAR (IP-2014-09-7309).

## Zahvale

Možda nismo zatvorili pokoji termodinamički ciklus, ali ovaj petogodišnji – sasvim uspješno (...napiše ona samouvjereno par dana prije obrane)! 2014. godina, jesen, predavaonica A2, uvodno predavanje za brucoše. 2019. godina, jesen, predavaonica A2, obrana diplomskog rada. Prošlo je dok kažeš kaliks... Ovaj... Keks, keks mislim. Ali kakvo mnoštvo prekrasnih ljudi mi je uljepšalo taj period u životu – znate da bih vam osobno mogla pisati eseje i eseje zahvala, koji bi vrlo vjerojatno zasjenili diplomski, a kažu mi da to nije baš pametno? Hmmm... Zato, svima vama koji ste bili sa mnom na ovom osvajanju Mt. Everesta (ili barem Učke) – jedno veliko, *caps lock*, *boldano*, najiskrenije:

# HVALA.

Ali ipak, imam čudne zahvale... Kad već pričam o meni tako važnim ljudima, za razliku od ove naše problematike, tu nema neke veličine koja bi opisala koliko je nečiji doprinos bio dominantan, ili tko je ovo sve inicirao. Znam samo tko me je dovukao u ovu fizikalno-kemijsku priču, tko me upoznao s njom i tko me (je) inspirira(o) sa svim svojim predavanjima, višesatnim razgovorima i brojnim zanimljivim pričama, jer tko bi drugi povezao maneštru s kinetikom? Prof. Tomišić. Zato, dragi mentore, hvala na svemu. Točkama, zarezima, strelicama, antenama, izosbesticima, lekcijama, razgovorima, pričama... Na ovom polivalentnom mentorstvu! :)

S druge strane, ipak je ovo neki diplomski rad iza kojeg stoji mnoštvo eksperimenata, a samo je jedna ona koja me svemu tome naučila, uvijek bila tu za mene i to ne samo u kemiji. Od onih prvih *deder da vidim* do fino proslavljenih brojki u tablicama, ovaj naš zajednički posao je bio užitak, ali i sva ona druženja i razgovori van njega. Ne volim kliše i ne želim završiti s *Katica za sve*, daleko mi je draže ono naše: *šef najbolji, najbolji šef!* <3

“Ovaj diplomski rad izrađen je u Zavodu za fizikalnu kemiju (...).” Uf, kako šturo! Ovaj diplomski rad izrađen je na najljepšem Zavodu, u najljepšem okruženju, s najboljim ljudima, ali počelo je to daleko prije ovog rada. Zbog takve atmosfere zaista nije teško više vremena provesti na tom našem drugom katu nego doma. Važno mi je da znate koliko mi je lijepo bilo, jest, a nadam se da će i biti s vama. Svakome bih zasebno mogla napisati roman, ali posebno hvala mojim zavodskim mamama na brizi i pomoći te ljudima kraj kojih sam pustila korijenje na *peronu 205*. Docente Cimi, na neku čudnu foru i Švedi © je diplomirala! A znate što posebno volim na ZFK? Ma, znate ono...? *Šta da?*

Nije sve kemija, a nije ni krv voda, možda prije vodena otopina? :) Ništa bez Usenikovih. Ništa bez vaše ljubavi i podrške. Pa sad vi recite, kad smo kod vode, tko bi rekao da će *Mala Neću* ovim vodama? Katja moja, koliko god mi bile nebo i zemlja, dan i noć, Morčići i tetovaže, vežu nas naše jednako “posebne” glave (tješimo se, tješimo). Hvala ti što pregrizeš moja cjepidlačenja i tvrdoglavost i što znam da uvijek mogu računati na tebe. Tata, ej, hvala ti na svim onim žicama za eksperimente koje si mi pospajao u glavi i vrlo efikasnom #SlavicEngineering pristupu. Zнала sam da će jednom biti koristi od rastavljanja i sastavljanja svega što vijke ima u sebi. Ali mama... Jer 24 godine, 4 mjeseca i 7 dana zbilja nije malo vremena ako si svakim danom u svakom trenutku nekome podrška. Hvala ti što si barem u mislima uvijek sa mnom, što si me naučila životu i življenju, što si mi nastojala pomoći u svemu, ali hvala ti i što me nisi uvijek branila, što si me često bacila u vatru, pustila da se snađem, izborim sama za sebe i naučim plivati (i doslovno, i s navodnicima). Ovo je premalo riječi da ti zahvalim, ali znaš ono *acta, non verba* – ispunilo ti se ono *još samo da nam ti diplomiraš i mirna sam*. Evo, hvala ti. Beskonačno mnogo puta.

Obratite pažnju na posljednju stvar. One meni prekrasne 2014. godine, kada je ova petogodišnja putešestvija započela, rekla sam “ovu će godinu biti teško nadmašiti”. Sa zadovoljstvom priznajem: kako sam samo bila u krivu – o da, da, da...

I zato još jednom – **HVALA VAM.**

# Sadržaj

<b>SAŽETAK.....</b>	<b>VI</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>VII</b>
<b>§ 1. UVOD.....</b>	<b>1</b>
1.1. Kaliksareni.....	1
1.2. Cilj i opseg rada.....	3
<b>§ 2. LITERATURNI PREGLED .....</b>	<b>4</b>
2.1. Kaliksareni.....	4
2.1.1. Kaliksareni kao kationski receptori .....	4
2.1.2. Kaliksareni kao fluorescentni senzori.....	7
2.2. Konstante stabilnosti kompleksa .....	8
2.3. Spektrofotometrija.....	10
2.4. Fluorimetrija .....	12
2.5. Izotermna mikrokolorimetrija.....	13
2.6. Kompeticijske titracije .....	16
2.7. Utjecaj otapala na ravnotežu kompleksiranja .....	17
2.7.1. Solvatacija.....	17
<b>§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>	<b>18</b>
3.1. Materijali .....	18
3.2. Spektrofotometrijske titracije.....	18
3.3. Fluorimetrijske titracije .....	19
3.4. Mikrokolorimetrijske titracije.....	20
<b>§ 4. REZULTATI I RASPRAVA .....</b>	<b>21</b>
4.1. Kompleksiranje zemnoalkalijskih kationa s ligandom L .....	21
4.1.1. Otapalo: acetonitril.....	21
4.1.2. Otapalo: metanol .....	37
4.1.3. Otapalo: etanol .....	44
4.1.4. Utjecaj otapala na kompleksiranje liganda L s kationima zemnoalkalijskih metala.....	50
<b>§ 5. ZAKLJUČAK .....</b>	<b>56</b>
<b>§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA (PREMA POTREBI) .....</b>	<b>57</b>
<b>§ 7. LITERATURNI IZVORI.....</b>	<b>58</b>
<b>§ 8. ŽIVOTOPIS .....</b>	<b>LXI</b>



Sveučilište u Zagrebu  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
**Kemijski odsjek**

Diplomski rad

## SAŽETAK

### TERMODINAMIKA KOMPLEKSIRANJA KATIONA ZEMNOALKALIJSKIH METALA S FLUORESCENTNIM DERIVATOM KALIKS[4]ARENA

Andrea Usenik

Sustavno je istraženo kompleksiranje kationa zemnoalkalijskih metala s derivatom kaliks[4]arena koji na donjem obodu posjeduje dvije fluorescentne fenantridinske podjedinice i dva supstituenta s tercijarnim amidnim skupinama, koji zajedno čine efikasno vezno mjesto za katione. U svrhu detaljnijeg proučavanja utjecaja otapala na ravnoteže procesa kompleksiranja, provedena su istraživanja reakcija u acetonitrilu, metanolu i etanolu. Kompleksiranje je istraženo spektrofotometrijskim, fluorimetrijskim te izotermnim mikrokalometrijskim izravnim i kompeticijskim titracijama. Određene su konstante stabilnosti nastalih kompleksa (i iz njih izračunane odgovarajuće standardne reakcijske Gibbsove energije) te standardne reakcijske entalpije i entropije.

Proučavani kaliksaren pokazuje iznimno velik afinitet prema zemnoalkalijskim kationima u acetonitrilu, daleko manji u etanolu te još manji u metanolu. U acetonitrilu termodinamički je najstabilniji kompleks s  $\text{Ca}^{2+}$ , dok u metanolu i etanolu najveća konstanta stabilnosti odgovara kompleksu sa  $\text{Sr}^{2+}$ . Razlike u afinitetima za vezanje kationa uglavnom su posljedica različite solvatacije vrsta prisutnih u otopini i kompatibilnosti veličine kationa i veznog mjesta liganda. U acetonitrilu su u svim slučajevima i entalpijski i entropijski doprinos standardnoj reakcijskoj Gibbsovoj energiji povoljni, dok su u metanolu i etanolu reakcije kompleksiranja endotermne i entropijski kontrolirane. Istraživani ligand pokazao se vrlo efikasnim i osjetljivim fluorescentnim receptorom za  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Sr}^{2+}$  u acetonitrilu.

(60 stranica, 40 slika, 6 tablica, 52 literaturna navoda, jezik izvornika: hrvatski)

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Horvatovac 102a, Zagreb i Repozitoriju Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

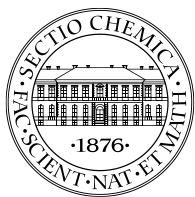
Ključne riječi: fluorescencija, kaliksareni, receptori kationa, solvatacija, termodinamika

Mentor: prof. dr. sc. Vladislav Tomišić  
Neposredni voditelj: Katarina Leko, mag. chem.

Ocjenitelji:

1. prof. dr. sc. Vladislav Tomišić
  2. prof. dr. sc. Predrag Novak
  3. doc. dr. sc. Vladimir Stilinović
- Zamjena: izv. prof. dr. sc. Branimir Bertoša

Datum diplomskog ispita: 27. rujna 2019



University of Zagreb  
Faculty of Science  
**Department of Chemistry**

Diploma Thesis

## ABSTRACT

### THERMODYNAMICS OF COMPLEXATION OF ALKALINE-EARTH METAL CATIONS BY A FLUORESCENT PHENANTHRIDINE-BASED CALIX[4]ARENE DERIVATIVE

Andrea Usenik

The complexation of alkaline-earth metal cations with tertiary-amide lower-rim fluorescent calix[4]arene derivative comprising two phenanthridine moieties was studied by means of spectrophotometric, fluorimetric, and microcalorimetric direct and competitive titrations. In order to investigate the solvent effect on cation-binding processes, the complexation reactions were studied in acetonitrile, methanol, and ethanol, whereby the complex stability constants (and derived standard reaction Gibbs energies) as well as standard reaction enthalpies and entropies of complexation reactions were determined. The investigated calixarene exhibited high affinity towards alkaline-earth metal cations in acetonitrile, with low selectivity and peak affinity corresponding to  $\text{Ca}^{2+}$ , whereas the complex stabilities were significantly lower in ethanol and methanol, in which the affinity for  $\text{Sr}^{2+}$  was highest. The differences in cation-binding abilities were a consequence of the differences in solvation of the species present in solution as well in compatibility of the cation and binding-site sizes. The extensive solvent effect could be, at least partially, rationalized by much more favourable cation solvation in methanol and ethanol, as compared to acetonitrile. The binding reactions were enthalpically controlled in acetonitrile, as opposed to methanol and ethanol in which the reactions were endothermic and entropically driven. The investigated ligand was proven to be very effective and rather sensitive fluorescent receptor for  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Sr}^{2+}$  in acetonitrile.

(60 pages, 40 figures, 6 tables, 52 references, original in Croatian)

Thesis deposited in Central Chemical Library, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, Zagreb, Croatia and in Repository of the Faculty of Science, University of Zagreb

Keywords: calixarenes, cation receptors, fluorescence, solvation, thermodynamics

Mentor: Dr. Vladislav Tomišić, Full Professor  
Assistant mentor: Katarina Leko, mag. chem.

Reviewers:

1. Professor Vladislav Tomišić
  2. Professor Predrag Novak
  3. Assistant Professor Vladimir Stilinović
- Substitute: Associate Professor Branimir Bertoša

Date of exam: 27 September 2019

## § 1. UVOD

### 1.1. Kaliksareni

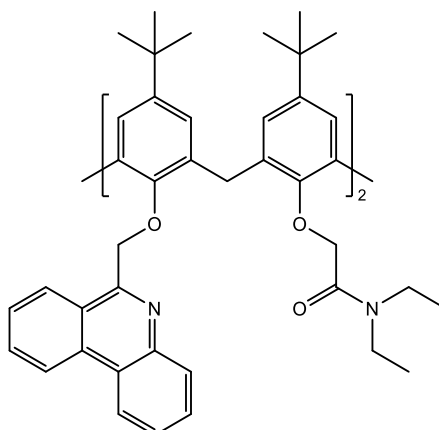
Kaliksareni su klasa supramolekulskih receptora koji su izgrađeni od fenolnih podjedinica međusobno povezanih metilenskim mostovima.<sup>1</sup> Prisustvo fenolnih hidroksilnih skupina na donjem obodu kaliksarena čini njihovu funkcionalizaciju razmjerno jednostavnom, zbog čega mogu poslužiti kao dobri sustavi za dizajn sintetskih makrocikličkih receptora za niz kemijskih vrsta. Osim na donjem obodu, gdje se najčešće funkcionaliziraju donorskim skupinama pogodnima za vezanje gosta (ioni, molekule), kaliksareni se mogu funkcionalizirati i na gornjem obodu, najčešće voluminoznim alifatskim skupinama koje izravno sudjeluju u preorganizaciji veznog mjesta za navedene vrste i utječu na rigidnost takvog sustava. Na taj se način mogu dobiti kaliksarenski derivati koji su efikasni, a nerijetko i selektivni makrociklički receptori za niz ionskih i molekulskih vrsta. Zbog toga je potencijal funkcionaliziranih kaliksarenskih derivata istaknut ne samo u kemiji (detekcija i ekstrakcija iona,<sup>2</sup> katalizatori<sup>3</sup>), već i u medicini (biomimetici,<sup>4,5</sup> sustavi za dostavu lijekova<sup>6</sup>), a svoju primjenu pronalaze i u kemiji materijala (komponente nanomaterijala).<sup>7,8</sup>

U nizu kaliksarena sposobnih za vezanje ionskih vrsta, derivati koji su na donjem obodu funkcionalizirani elektron-donirajućim skupinama, kao što su karbonilne (amidi, esteri, ketoni), predmet su intenzivnog istraživanja zbog njihove sposobnosti stvaranja vrlo stabilnih kompleksa s nizom različitih kationa, ovisno o njihovoj veličini i funkcionalizaciji.<sup>4,9,10</sup> Razlog tome je dobro definirano vezno mjesto, u kojem donorski atomi mogu biti izravno usmjereni prema kationu. Tome najčešće pogoduje konformacija stošca, kod koje su sve fenolne podjedinice orijentirane u istom smjeru. Kod nefunkcionaliziranih kaliksarena moguće je izvrtnje fenolnih skupina, što rezultira izmjenom konformacije makrocikla, no to se lako onemogućava uvođenjem većih funkcionalnih skupina na donji obod, čime se konformacija takvog derivata “zaključava”. Vezno mjesto je samim time preorganizirano za kompleksiranje, zbog čega je ono termodinamički povoljnije, a nastali kompleksi stabilniji. Još značajniji utjecaj na stabilnost kompleksa zasigurno imaju funkcionalne skupine uvedene na donji obod, pri čemu je ustanovljeno da upravo tercijarni amidni derivati imaju najveći afinitet spram alkalijskih kationa u nizu organskih otapala, dok je stabilnost kompleksa s esterskim, ketonskim i



sekundarnim amidnim derivatima manja.<sup>11-14</sup> Veličina kaliksarenske šupljine, a samim time i veznog mjesta za katione, određena je brojem fenolnih podjedinica u makrociklu. Kompatibilnost veličine veznog mjesta i kationa izravno utječe na selektivnost vezanja u nizu kationa istog naboja, a različitih veličina, kao što su primjerice alkalijski i zemnoalkalijski kationi. Tako je vezno mjesto kaliks[4]arena, gdje broj 4 označava da su izgrađeni od četiri fenolne podjedinice, veličinom najkompatibilnije s Na<sup>+</sup> (ref. 15, 16), dok su nešto veći kaliks[6]areni pogodniji receptori za veće katione.<sup>17</sup> Značajan utjecaj na stabilnost nastalih kompleksa ima i otapalo, budući da razlike u solvataciji svih sudionika reakcije (ligand, kation, kompleks) također doprinose stabilnosti navedenih vrsta u otopini i samim time utječu na termodinamičke parametre kompleksiranja. Primjerice, uočeno je da je afinitet kaliksarenskih derivata prema kationima znatno manji u metanolu u usporedbi s acetonitrilom, što je pripisano ostvarivanju jakih međumolekulskih vodikovih veza s molekulama metanola, zbog čega je desolvatacija reaktanata, a samim time i ukupan proces kompleksiranja, termodinamički nepovoljniji proces.<sup>11-13,15,18-21</sup>

Zbog razmjerno jednostavne modifikacije kaliksareni mogu poslužiti kao dobri sustavi za dizajn kemosenzora, odnosno kemijskih vrsta koje signaliziraju prisustvo nekog analita u otopini uslijed ostvarivanja interakcije s istim.<sup>22</sup> Da bi neki makrociklički sustav bio pogodan kemosenzor, mora zadovoljavati nekoliko uvjeta. Prije svega, mora biti dovoljno osjetljiv kako bi željeni analit bilo moguće detektirati u što nižim koncentracijama. U tu se svrhu, zbog osjetljivosti fluorimetrije kao pogodne instrumentne metode za kvalitativnu i kvantitativnu analizu otopinskih uzoraka, u strukturu senzora najčešće uvode fluorescentne vrste (fluorofori) poput antracena, naftalena, triptofana ili fenantridina. Prednost fluorescentnih senzora je upravo činjenica da je pomoću njih moguće detektirati vrste u 2 do 3 reda nižim koncentracijama nego što je slučaj kod spektrofotometrije.<sup>23</sup> U slučaju kationskih senzora, uloga fluorofora ne mora biti nužno samo signalizacija neke kemijske promjene poput vezanja kationa, već i sami mogu sudjelovati u istoj, ako je u strukturi fluorofora prisutna elektron-donirajuća skupina i ako je ona povoljno pozicionirana u samom veznom mjestu za katione. Primjer takve skupine je fenantridinska, no uočeno je da kaliks[4]areni koji su na donjem obodu tetrasupstituirani fenantridinskim skupinama nemaju posebno izražen afinitet za vezanje kationa, a njihova je topljivost u relativno polarnim otapalima ograničena.<sup>24</sup> Kako bi se njihov afinitet spram kationa i topljivost povećali, sintetiziran je i ligand **L** (slika 1) koji, osim dvije nasuprotno supstituirane fenantridinske podjedinice, na donjem obodu sadržava i dvije tercijarne amidne skupine.



**Slika 1.** Molekulska struktura fluorescentnog derivata kaliks[4]arena (**L**)

## 1.2. Cilj i opseg rada

Glavni cilj ovoga rada bio je istražiti kompleksacijska svojstva fluorescentnog derivata kaliksarena **L** (slika 1) u različitim organskim otapalima s naglaskom na proučavanje utjecaja otapala na termodinamiku reakcija kompleksiranja zemnoalkalijskih kationa i potencijalnu primjenu liganda **L** kao fluorescentnog senzora. U tu svrhu istražene su odgovarajuće reakcije u acetonitrilu (MeCN), metanolu (MeOH) i etanolu (EtOH).

Otapala su odabrana na temelju topljivosti spoja **L** i različite sposobnosti solvatacije sudionika reakcije kompleksiranja. Metanol i etanol izabrani su zbog izraženijih kation-solvatirajućih sposobnosti od acetonitrila, ali i zbog strukturiranosti koja je posljedica vodikovih veza među molekulama otapala. Vezanje kationa zemnoalkalijskih metala proučavano je spektrofotometrijskim, fluorimetrijskim i mikrokalorimetrijskim titracijama. Fluorimetrijskim mjerenjima željelo se istražiti postoji li mogućnost primjene spoja **L** kao potencijalnog senzora za zemnoalkalijske katione.

## § 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Kaliksareni

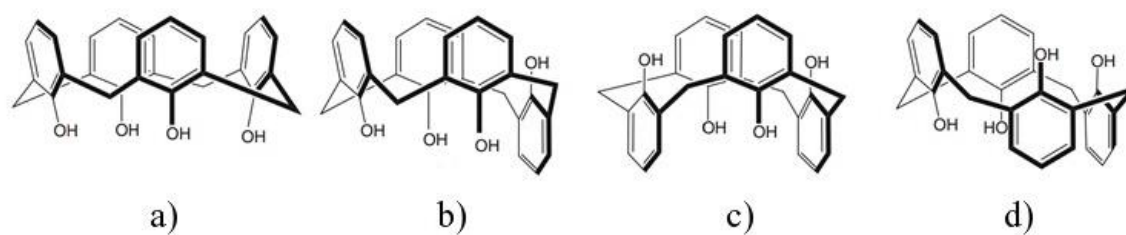
#### 2.1.1. Kaliksareni kao kationski receptori

Kaliks[*n*]areni nastaju kondenzacijom *p*-*tert*-butilfenola i formaldehida uz natrijev hidroksid u katalitičkim količinama. Reakcijska se smjesa potom zagrijava uz refluks u difenil-eteru pri čemu nastaje ciljani spoj. Broj fenolnih podjedinica (*n*) može se regulirati kontrolom reakcijskih uvjeta, pri čemu se najčešće dobivaju kaliksareni s parnim brojem podjedinica (*n* = 4, 6, 8), dok je analoge s većim brojem podjedinica nešto teže pripremiti.<sup>1</sup>

Kompleksacijska svojstva derivata kaliksarena uočena su tek krajem prošlog stoljeća te je ustanovljeno da oni, ovisno o njihovoj funkcionalizaciji, mogu kompleksirati metalne katione.<sup>1,11,13,15–17,25,26</sup> Stabilnost tako nastalih kompleksa ovisi o mnoštvu faktora poput naboja kationa, odnosu veličine kationa i kaliksarenske šupljine, strukturi i svojstvima veznog mjesta za katione, funkcionalnim skupinama koje ga sačinjavaju, ali i otapalu u kojem se reakcija kompleksiranja zbiva.<sup>16</sup> Upravo solvatacija liganda, kationa i kompleksa ima značajnu ulogu u reakciji kompleksiranja.<sup>14,19–21,27,28</sup> Pritom je zanimljivo istaknuti i moguću inkluziju molekule otapala u hidrofobnu kaliksarensku šupljinu.<sup>14,27,29,30</sup> Nefunkcionalizirani kaliksareni relativno su loši receptori za katione budući da se jedine funkcionalne skupine sposobne vezati katione, fenolne skupine na donjem obodu kaliksarena, međusobno povezuju intramolekulskim vodikovim vezama. Također, njihova kompleksacijska svojstva ovise o stupnju protonacije donorskih skupina, odnosno o pH vrijednosti otopine.<sup>31,32</sup> Fenolne se skupine, u sintetskom smislu, relativno lako funkcionaliziraju, zbog čega je moguće pripremiti derivate kaliksarena znatno poboljšanih kationskih receptorskih svojstava. Najčešći primjeri uvedenih elektron-donorskih skupina su amidne i esterske skupine koje su prvi put u strukturu kaliks[4]arena uvedene sredinom prošlog stoljeća Williamsonovom sintezom, pri čemu je sintetiziran kaliks[4]aren s ukupno četiri esterske skupine.<sup>33</sup> Prema tome, za očekivati bi bilo da u kompleksiranju kationa sudjeluje ukupno osam atoma kisika, no u većini slučajeva taj je broj nešto manji. Za razliku od atoma kisika u esterskim skupinama, atomi kisika u karbonilnim i eterskim skupinama tvore pogodno vezno mjesto za katione. Iako su kompleksacijska svojstva

esterskih derivata puno izraženija nego kod nefunkcionaliziranih kaliksarena, za očekivati je da se prevođenjem esterskog derivata u sekundarni ili tercijarni amid mogu dobiti još bolji kationski receptori. Ipak, ta pretpostavka vrijedi gotovo isključivo samo za tercijarne amidne derivate, budući da kod sekundarnih amida dolazi do povezivanja amidnih skupina vodikovim vezama, što je već spomenuto kao razlog slabog afiniteta nefunkcionaliziranih kaliksarena spram kationa. U tom slučaju, da bi došlo do kompleksiranja, prethodno mora doći do pucanja velikog broja vodikovih veza i reorijentacije karbonilnih skupina kako bi se formiralo pogodno vezno mjesto za kation. Takav je proces energijski izrazito zahtjevan zbog čega je reakcija kompleksiranja ukupno nepovoljnija u usporedbi s tercijarnim amidnim analogima, a konstante stabilnosti kompleksa sa sekundarnih amidnim derivatima uglavnom niže. Osim funkcionalnih skupina koje čine vezno mjesto za katione i izravno utječu na stabilnost kompleksa, na selektivnost vezanja utječe i broj fenolnih podjedinica ( $n$ ) u kaliks[ $n$ ]arenu. Pritom su, najstabilniji kompleksi kaliks[4]arena s manjim kationima ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ), dok kaliks[6]areni tvore najstabilnije komplekse s većim kationima ( $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ).<sup>15,16,34</sup>

Iako je makrociklički utjecaj jedan od najznačajnijih utjecaja na stabilnost supramolekulskih kompleksa, kaliksarenski se receptori izdvajaju iz skupine supramolekulskih receptora zbog svoje konformacijske fleksibilnosti koja izravno utječe na njihova kompleksacijska svojstva. Naime, za razliku od rigidnijih supramolekulskih sustava, kao što su kukurbiturili ili ciklodekstrini, fenolne podjedinice kaliksarena mogu se slobodno rotirati oko metilenskih skupina. Ako u strukturi kaliks[4]arena ne postoje steričke smetnje koje bi takvu rotaciju onemogućile, poput većih skupina na donjem obodu kaliksarena, u otopini može postojati više različitih konformacija koje rotacijom kroz donji obod prelaze jedne u druge, poput konformacije stošca, djelomičnog stošca te 1,2- odnosno 1,3-alternirajućeg stošca (slika 2). Između njih je, u slučaju derivata funkcionaliziranog na donjem obodu, konformacija stošca zbog povoljno pozicioniranih funkcionalnih skupina koje sačinjavaju vezno mjesto najpovoljnija za kompleksiranje kationa.



**Slika 2.** Konformacije kaliks[4]arena u otopini: a) stožac, b) djelomičan stožac, c) 1,3-djelomičan stožac, d) 1,2-djelomičan stožac (prilagođeno prema ref. 35)

### 2.1.2. Kaliksareni kao fluorescentni senzori

Kationi imaju važnu ulogu u širokom rasponu kemijskih reakcija te je njihovo kvalitativno i kvantitativno određivanje od iznimne važnosti. Upravo zbog detekcije i ekstrakcije kationa u otopini, u posljednje su vrijeme od posebnog interesa u istraživanju upravo pogodni kationski kemosenzori i ekstraktanti.<sup>36</sup> U dizajnu takvih vrsta posebna se pozornost obraća na njihovu selektivnost u nizu kationa, stabilnost nastalih kompleksa te osjetljivost prilikom vezanja kationa. Selektivnost je važna kako bi u realnim uzorcima, kao što su otpadne vode, bilo moguće vezati samo određene katione s visokom efikasnošću ekstrakcije. Primjerice, iz otpadnih voda koje dolaze iz nuklearnih elektrana često je poželjno otkloniti jedino radioaktivne vrste poput  $^{137}\text{Cs}^+$  i aktinoidnih kationa, zbog čega je potrebno dizajnirati ekstraktant koji po svojoj veličini, strukturi i funkcionalnostima odgovara upravo tim kationima.<sup>37,38</sup> Istraživanja kompleksacijskih svojstava potencijalnih ekstraktanata za takve katione se pritom baziraju na njihovim neradioaktivnim analogima, kao što su  $^{136}\text{Cs}^+$  i lantanoidni kationi.<sup>39</sup> U slučaju ekstraktanata, nastali kompleksi s kationima nužno moraju biti dovoljno stabilni kako bi se postigla što veća učinkovitost ekstrakcije, no s druge strane potrebno je imati na umu da se nakon ekstrakcije ti kompleksi moraju moći i razoriti, kako bi se uspješno izolirao željeni kation i regenerirao ekstraktant. Takvi sustavi mogu poslužiti i kao senzori, za koje je možda i najvažnija karakteristika upravo njihova osjetljivost, odnosno granica detekcije određenog kationa.

Glavno svojstvo dobrog supramolekulskog kemosenzora za katione je promjena nekog mjerljivog signala uslijed vezanja kationa. Najčešće promjene se mogu opaziti u apsorpciji ili emisiji svjetla ako u strukturi senzora postoje kromofori ili fluorofori, pri čemu se kao najpraktičnije i najčešće korištene metode detekcije koriste spektrofotometrija i fluorimetrija. Iako su obje metode brze, pouzdane, nedestruktivne i dobiveni se podaci mogu vrlo jednostavno obraditi, fluorimetrija je u vidu kemosenzora daleko superiornija metoda. Razlog tome je veća osjetljivost fluorimetrije koja omogućuje detekciju i kvantifikaciju vrsta u daleko nižim koncentracijskim rasponima. Također, budući da intenzitet fluorescencije neke vrste ovisi o vremenu relaksacije iz pobuđenog elektronskog stanja, fluorescentne vrste prisutne u otopini nekad je moguće razlikovati i pomoću vremenski razlučenih mjerenja.<sup>40,41</sup>

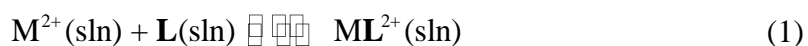
Fluorescentni ionski kemosenzori u svojoj strukturi nužno moraju imati dvije funkcionalnosti: ionofor i fluorofor.<sup>42</sup> Ionofori su funkcionalne skupine zaslužne za vezanje

iona, pri čemu najčešće nekolicina njih sačinjava vezno mjesto za ion, dok su fluorofori funkcionalne skupine zaslužne za fluorescenciju spoja. U nekim slučajevima jedna funkcionalna skupina može istovremeno biti i ionofor i fluorofor. Položaj fluorofora u strukturi senzora iznimno je važan, budući da je poželjno da uslijed vezanja kationa dolazi do što većih promjena u emisijskom spektru. Promjene signala, kao i sama fluorescencija spoja, ovisi o razlikama energija elektronskih stanja, koje se izravno mijenjaju uslijed kompleksiranja kationa, budući da pritom dolazi do steričkih promjena i preraspodjele elektronske gustoće. Uslijed takvih promjena, osim vidljivih promjena u intenzitetu fluorescencije, koji može rasti (pojačavanje fluorescencije) ili padati (gašenje fluorescencije), može doći i do zamjetnih promjena čak i u obliku spektra. Samim time, očigledno je da fluorofor ima ulogu signalizacije promjena u strukturi i elektronskoj gustoći receptora te služi kao “indikator” za vezanje iona u kompleksacijskim reakcijama. Ako receptor prije kompleksiranja nije fluorescirao može doći do pojave fluorescencije (*OFF-ON* senzori), odnosno u suprotnom slučaju do gašenja fluorescencije (*ON-OFF* senzori).<sup>41</sup> Ako su takvi receptori selektivni spram jednog u niza kationa (njega preferencijalno vežu), oni su potencijalno i izvrsni fluorescentni kemosenzori za taj kation.

Kako bi vezanje kationa pomoću kaliksarenskih receptora bilo što uspješnije (termodinamički povoljnije i analitički osjetljivije) te kako bi se takav proces mogao istraživati fluorimetrijski, sustav kaliksaren-kation mora zadovoljavati određene uvjete. Primjerice, u svrhu kvalitativnog ili kvantitativnog određivanja kationske vrste u otopini, vezanje mora biti popraćeno brzom i, u usporedbi s pogreškom mjerenja, dovoljno velikom promjenom intenziteta fluorescencije. Fluorimetrijske metode zbog svoje osjetljivosti pogodne su za određivanje izrazito malih koncentracija kationa u otopini (obično  $10^{-6}$ – $10^{-7}$  mol dm<sup>-3</sup>), zbog čega fluorescentni receptori mogu ujedno biti i vrlo osjetljivi kemosenzori za određene vrste u otopini.

## 2.2. Konstante stabilnosti kompleksa

Reakcije kompleksiranja metalnih iona, u ovom slučaju zemnoalkalijskih kationa ( $M^{2+}$ ) s kationskim receptorom (**L**), pri čemu nastaju kompleksi stehiometrije 1:1 (kation:ligand), mogu se prikazati sljedećom jednadžbom:



Standardna konstanta stabilnosti kompleksa definirana je sljedećim izrazom:

$$K^\circ = \prod_i a_i^{v_i} \quad (2)$$

gdje je  $a_i$  relativni aktivitet  $i$ -te vrste prisutne u otopini. U slučaju reakcije (1) vrijedi  $i = M^{2+}$ ,  $L$ ,  $ML^{2+}$  pa termodinamička (standardna) konstanta stabilnosti kompleksa  $ML^{2+}$  glasi:

$$K^\circ = \frac{a_{ML^{2+}}}{a_{M^{2+}} a_L} = \frac{[ML^{2+}] \gamma_{ML^{2+}} c^\circ}{[M^{2+}] \gamma_{M^{2+}} [L] \gamma_L} \quad (3)$$

gdje je  $\gamma_i$  koeficijent aktiviteta  $i$ -te vrste prisutne u otopini. Ako pretpostavimo da su otopine vrsta u ravnoteži razrijeđene i da je ligand neutralna vrsta, tada je koeficijent aktiviteta liganda  $L$  približno jednak 1, a koeficijenti aktiviteta kationa i kompleksa su približno jednaki pa je termodinamičku konstantu moguće približno zapisati i kao:

$$K^\circ \approx \frac{[ML^{2+}] c^\circ}{[M^{2+}] [L]} = Kc^\circ \quad (4)$$

što očito ne vrijedi u slučaju kompleksiranja s nabijenim ligandom. U tim će uvjetima koncentracijska i standardna konstanta ravnoteže iznosom biti bliske. Osim mikrokalorimetrijskih, spektrofotometrijskih i fluorimetrijskih titracija za određivanje konstanti stabilnosti kompleksa koriste se i, primjerice, potenciometrijske i NMR titracije.

Za određivanje konstante ravnoteže za navedeni proces kompleksiranja potrebno je poznavati ravnotežne koncentracije sudionika reakcije u otopini. Njihovo izravno mjerenje najčešće nije moguće, stoga se njihove koncentracije određuju neizravno, mjerenjem neke koncentracijski ovisne fizikalne veličine čija je ovisnost o sastavu eksplicitno poznata. Primjer takve veličine je apsorbancija, no u istu se svrhu koristi više različitih fizikalnih veličina s različitim odzivima i mjerenim signalima, kao što su provodnost, kemijski pomak, promjena topline, relativni intenzitet fluorescencije, i drugi. Kako bi se ravnotežne koncentracije odredile pri više različitih sastava, najčešće se provode titracijski eksperimenti u kojima se otopine različitih koncentracija sudionika reakcije miješaju pri različitim omjerima te se pritom mjeri željena fizikalna veličina. U analizi tako dobivenih podataka koriste se matematički modeli izvedeni na temelju bilance mase i stehiometrije reakcije kompleksiranja, a rezultat matematičke analize (nelinearne regresije) i utočnjavanja željene su fizikalne veličine.



### 2.3. Spektrofotometrija

Spektrofotometrijska mjerenja zasnivaju se na proučavanju interakcije tvari s elektromagnetskim zračenjem u ultraljubičastom i vidljivom području. U slučaju otopina, transmitirana zraka svjetlosti koja prolazi kroz otopinu koja sadrži spektralno aktivne vrste manjeg je intenziteta od one koja dolazi s izvora zračenja. Pad intenziteta moguće je i kvantitativno opisati transmitancijom  $T$  koja je definirana kao omjer intenziteta transmitiranog ( $I$ ) i upadnog zračenja ( $I_0$ ):

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (5)$$

Transmitancija je, prema tome, bezdimenzijska veličina čije su vrijednosti u rasponu od 0 do 1. Češće korištena fizikalna veličina je apsorbancija ( $A$ ) koja je definirana kao negativan logaritam transmitancije i prema Lambert-Beerovom zakonu proporcionalna je koncentraciji spektralno aktivne (apsorbirajuće) vrste  $i$  ( $c_i$ ), duljini optičkog puta ( $l$ ) te molarnom apsorpcijskom koeficijentu vrste  $i$  ( $\varepsilon_i(\lambda)$ ):

$$A(\lambda) = -\log T = \varepsilon(\lambda)cl \quad (6)$$

Lambert-Beerov zakon moguće je poopćiti za slučaj  $n$  spektralno aktivnih vrsta, pri čemu je ukupna apsorbancija otopine pri nekoj valnoj duljini jednaka sumi njihovih apsorbancija:

$$A(\lambda) = l \sum_{i=1}^n c_i \varepsilon_i(\lambda) \quad (7)$$

Iz apsorbancije je izravno moguće odrediti koncentraciju prisutnih (spektralno aktivnih) vrsta u ravnoteži. Prema tome, za određivanje konstanti stabilnosti kompleksa nužan, no ne i dovoljan uvjet je da u sustavu postoji barem jedna spektralno aktivna vrsta. U slučaju kada su ligand i kompleks spektralno aktivne vrste, apsorbancija otopine može se izraziti jednadžbom (8), pri čemu su  $[L]$  i  $[ML^{2+}]$  ravnotežne koncentracije liganda i kompleksa, a  $\varepsilon_L$  i  $\varepsilon_{ML^{2+}}$  njihovi molarni apsorpcijski koeficijenti.

$$A = (\varepsilon_L [L] + \varepsilon_{ML^{2+}} [ML^{2+}])l \quad (8)$$

Pomoću bilance mase moguće je  $[M^{2+}]$  i  $[L]$  u izrazu (8) izraziti preko poznatih analitičkih koncentracija i  $[ML^{2+}]$  pa je apsorbanciju otopine i konstantu ravnoteže za reakciju kompleksiranja moguće napisati isključivo preko  $[ML^{2+}]$ :

$$A = (\varepsilon_L (c_L - [\text{ML}^{2+}]) + \varepsilon_{\text{ML}^{2+}} [\text{ML}^{2+}]) l = (\varepsilon_L c_L - (\varepsilon_L - \varepsilon_{\text{ML}^{2+}}) [\text{ML}^{2+}]) l \quad (9)$$

$$K = \frac{[\text{ML}^{2+}]}{(c_{\text{M}^{2+}} - [\text{ML}^{2+}])(c_L - [\text{ML}^{2+}])} \quad (10)$$

Prema izrazu (10) slijedi da je koncentracija kompleksa  $\text{ML}^{2+}$  jednaka:

$$[\text{ML}^{2+}] = \frac{(Kc_{\text{M}^{2+}} + Kc_L + 1) - \sqrt{(Kc_{\text{M}^{2+}} + Kc_L + 1)^2 - 4K^2c_{\text{M}^{2+}}c_L}}{2K} \quad (11)$$

pa se uvrštavanjem u jednadžbu (9) i dijeljenjem s duljinom optičkog puta dobiva relacija koja izravno povezuje vrijednost konstante stabilnosti i izmjerenih apsorbancija:

$$a = \frac{A}{l} = \varepsilon_L c_L - (\varepsilon_L - \varepsilon_{\text{ML}^{2+}}) \frac{(Kc_{\text{M}^{2+}} + Kc_L + 1) - \sqrt{(Kc_{\text{M}^{2+}} + Kc_L + 1)^2 - 4K^2c_{\text{M}^{2+}}c_L}}{2K} \quad (12)$$

Iznos konstante stabilnosti kompleksa i molarne apsorpcijske koeficijente liganda i kompleksa moguće je odrediti nelinearnom regresijskom analizom ovisnosti  $a$  o  $c_L$  i  $c_{\text{M}^{2+}}$ . To vrijedi u slučaju kada su spektri liganda i kompleksa dovoljno različiti, budući da u suprotnom spektralne promjene uslijed titracijskog eksperimenta često nisu dovoljne da se dobili zadovoljavajući rezultati.

Ograničenje spektrofotometrije kao metode određivanja konstante stabilnosti kompleksa je da za prethodno opisani sustav u kojem nastaje kompleks  $\text{ML}^{2+}$  nije moguće pouzdano odrediti konstantu stabilnosti veću od približno  $10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$ . U tom se slučaju pribježe kompeticijskim titracijama, gdje se otopina kompleksa liganda s kationom za koji je određena konstanta stabilnosti titrira otopinom soli kationa za koji je konstanta kompleksiranja uglavnom veća, pri čemu dolazi do "istiskivanja" kationa iz kompleksa te nastajanja novog kompleksa. Kvantitativniji opis kompeticijskih titracija bit će dan u poglavlju 2.6.

## 2.4. Fluorimetrija

Fluorimetrijsko određivanje konstante stabilnosti kompleksa  $ML^{2+}$  izvedbom je analogno prethodno opisanom kod spektrofotometrije. Veća osjetljivost fluorimetrije posljedica je razlike u izvedbi uređaja i mjerenju signala, budući da se za razliku od spektrofotometrije intenzitet svjetlosti mjeri izravno.<sup>43</sup> Zbog toga je moguće detektirati vrlo niske vrijednosti intenziteta fluorescencije i samim time fluorescentne vrste u vrlo niskim koncentracijama.<sup>44</sup> Osim u analitičkom smislu, prednost fluorimetrije kao metode određivanja konstanti stabilnosti je upravo činjenica da su zbog znatno veće osjetljivosti metode granice detekcije fluorescirajućih vrsta niže te su koncentracije otopina potrebnih za fluorimetrijska mjerenja i do tri reda veličine manje nego što je slučaj kod spektrofotometrijskih mjerenja. To može biti posebno povoljno u slučaju slabe topljivosti ispitivanih tvari ili njihove ograničene količine, ali je i zbog tako niskih granica detekcije moguće odrediti i veće konstante stabilnosti ( $\log K \lesssim 6$ ) nego što je slučaj kod spektrofotometrije ( $\log K \lesssim 5$ ). Razlog tome je i činjenica da su udjeli vrsta koje sudjeluju u reakciji pri nižim koncentracijama drugačiji. Pritom je nužno osigurati uvjete u kojima pobudno zračenje ne uzrokuje raspad vrsta u otopini, odnosno njihov se emisijski spektar ne mijenja s vremenom. Titracija se mora provoditi u rasponu koncentracija u kojem relativni intenzitet fluorescencije linearno ovisi o koncentraciji fluorescirajuće vrste. Pri većim koncentracijama može doći do odstupanja od očekivane linearnosti budući da je apsorbanacija uzorka tek pri niskim koncentracijama, kada je udio apsorbiranog zračenja malen ( $A < 0,05$ ), gotovo zanemariva i intenzitet fluorescencije proporcionalan koncentraciji fluorescentne vrste u otopini.<sup>45</sup>

Obrada podataka dobivenih fluorimetrijskom titracijom analogna je onoj kod spektrofotometrijske titracije. Pri niskim koncentracijama opažena fluorescencija  $F$  vrste X može se opisati sljedećom jednačinom<sup>44</sup>

$$F = I_0 \phi \varepsilon_X l [X] \quad (13)$$

gdje je  $I_0$  intenzitet pobudnog (upadnog) zračenja,  $\phi$  kvantno iskorištenje fluorescencije (omjer broja molekula koje fluoresciraju i ukupnog broja pobuđenih molekula),  $\varepsilon_X$  molarni apsorpcijski koeficijent vrste X i  $l$  duljina optičkog puta.

## 2.5. Izotermna mikrokalorimetrija

Kod prethodno opisanih metoda rezultat titracijskog eksperimenta bila je konstanta stabilnosti nastalog kompleksa. Upravo se u kontekstu dobivenih termodinamičkih parametara ističe glavna prednost titracijske kalorimetrije, odnosno činjenica da je jedina eksperimentalna metoda za određivanje konstanti stabilnosti kompleksa kod koje je često moguće izravno i simultano moguće odrediti ne samo konstantu stabilnosti, već i entalpiju reakcije kompleksiranja, a zatim pomoću relacija (14) i (15) i Gibbsovu energiju i entropiju kompleksiranja.

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ \quad (14)$$

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \quad (15)$$

Time se u jednom eksperimentu dobiva niz standardnih termodinamičkih reakcijskih parametara kojima je moguće bolje okarakterizirati reakciju kompleksiranja, a za koje bi korištenjem prethodno opisanih metoda bilo potrebno određivati konstante stabilnosti pri više različitih temperatura te korištenjem van't Hoffove jednadžbe (16) doći do istih parametara.

$$\ln K^\circ = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R} \quad (16)$$

U slučaju kalorimetrijskih titracija potrebno je osigurati da reakcija napreduje do što većeg dosega i da je popraćena detektabilnom promjenom topline, zbog čega su koncentracije titranda i titransa nerijetko veće nego što je slučaj kod spektrofotometrijskih, odnosno posebice fluorimetrijskih titracija. S druge strane, to može rezultirati velikim toplinama razrjeđenja i time značajnije utjecati na određenu toplinu reakcije i pouzdanost mjerenja. Uz uvjet da je reakcija kompleksiranja popraćena dovoljno velikom reakcijskom entalpijom, izravnom titracijom liganda kalorimetrijski je moguće odrediti  $\log K \lesssim 6$ . U slučaju većih konstanti pribježe se kompeticijskim titracijama opisanim u nastavku.

Određivanje konstanti ravnoteže ovom metodom zasniva se na praćenju oslobođene ili vezane topline uslijed reakcije koja se odvija u kalorimetru. Stoga se, za kvantitativan opis kalorimetrijskog eksperimenta, uglavnom polazi od pretpostavke da se reakcija odvija pri stalnom tlaku, pri čemu oslobođena ili vezana toplina odgovara promjeni entalpije ( $H$ ) promatranog sustava. Općenito je entalpija zatvorenog sustava funkcija triju varijabli: tlaka  $p$ , temperature  $T$  i dosega  $\zeta$ :

$$H = H(p, T, \xi) \quad (17)$$

Totalni diferencijal te funkcije glasi:

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_{T, \xi} dp + \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p, \xi} dT + \left( \frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{p, T} d\xi \quad (18)$$

odnosno u slučaju izoternnog kalorimetra ( $T = \text{konst.}$ ) i pri izobarnim uvjetima ( $p = \text{konst.}$ ) jednadžba (18) postaje:

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{p, T} d\xi \quad (19)$$

Budući da derivacija entalpije po dosegu pri konstantnom tlaku i temperaturi odgovara reakcijskoj entalpiji  $\Delta_r H$ , dijeljenjem jednadžbe (19) s  $d\xi$  dobiva se sljedeći izraz:

$$\Delta_r H = \left( \frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{p, T} \quad (20)$$

Obzirom na to da se reakcijska entalpija tijekom reakcije uglavnom ne mijenja, izraz (20) može se zapisati i na sljedeći način:

$$\Delta H = \Delta_r H \xi \quad (21)$$

Jednadžba (21) temelj je kalorimetrijskog određivanja konstanti stabilnosti kompleksa. Doseg reakcije definiran je kao množina kemijskih pretvorbi, što u slučaju opisanog kompleksiranja odgovara ravnotežnoj množini kompleksa  $ML^{2+}$  u nekom trenutku titracije, koja se uz poznavanje volumena reakcijske ćelije kalorimetra  $V$  može izraziti na sljedeći način:

$$\xi = [ML^{2+}]V \quad (22)$$

Uvrštavanjem prethodno izvedene relacije (11) u izraz za doseg dobiva se sljedeći izraz:

$$\xi = \left[ \frac{(Kc_{M^{2+}} + Kc_L + 1) - \sqrt{(Kc_{M^{2+}} + Kc_L + 1)^2 - 4K^2c_{M^{2+}}c_L}}{2K} \right] V \quad (23)$$

čijim se uvrštavanjem u jednadžbu (21) dobiva ovisnost ukupne (kumulativne) promjene entalpije o analitičkim koncentracijama kationa i liganda:

$$\Delta H = \Delta_r H \left[ \frac{(Kc_{M^{2+}} + Kc_L + 1) - \sqrt{(Kc_{M^{2+}} + Kc_L + 1)^2 - 4K^2c_{M^{2+}}c_L}}{2K} \right] V \quad (24)$$

Često se umjesto kumulativnih promjena koriste sukcesivne promjene entalpije  $\Delta(\Delta H)$ :

$$\Delta(\Delta H) = (\Delta H_n - \Delta H_{n-1}) = \Delta_r H (\xi_n - \xi_{n-1}) \quad (25)$$

gdje je  $n$  redni broj dodatka titransa, a  $\xi_n$  i  $\xi_{n-1}$  reakcijski dosezi pojedinih dodataka.

## 2.6. Kompeticijske titracije

Kao što je već spomenuto, kompeticijskim titracijama pribježe se u slučaju kada je konstanta stabilnosti kompleksa veća od one koju je moguće odrediti izravnom titracijom liganda. Ovdje će metodologija kompeticijskih titracija biti opisana na općenitom primjeru titracije kompleksa  $ML^+$  otopinom kationa  $M^+$ . U tom se slučaju kompleks  $ML^+$ , za koji je konstanta stabilnosti poznata (odnosno  $\Delta_r H$  u slučaju kompeticijskih kalorimetrijskih titracija), titrira otopinom soli kationa  $M^+$ , pri čemu dolazi do istiskivanja  $M^+$  iz kompleksa:



Toj reakciji odgovaraju reakcijska entalpija  $\Delta_r H^*$  i konstanta ravnoteže  $K^*$ :

$$K^* = \frac{[ML^+][M^+]}{[ML^+][M^+]} \quad (27)$$

odnosno zapisano preko konstanti stabilnosti kompleksa  $ML^+$  ( $K'$ ) i  $ML^+$  ( $K$ ):

$$K^* = \frac{K}{K'} \quad (28)$$

Poznavanjem  $K$ ,  $c_L$  i  $c_{M^+}$  moguće je izračunati  $c_{ML^+}$  te se korištenjem bilance mase izraz (27) svodi na:

$$K^* = \frac{[ML^+](c_{M^+} - c_{ML^+} + [ML^+])}{(c_{ML^+} - [ML^+])(c_{M^+} - [ML^+])} \quad (29)$$

temeljem kojeg je, na način analogan opisanom kod izravnih kalorimetrijskih titracija moguće odrediti  $\Delta_r H'$  i  $K'$ . Poznavanjem  $K^*$  i  $K'$  moguće je iz izraza (28) odrediti vrijednost konstante ravnoteže  $K$ .

## 2.7. Utjecaj otapala na ravnotežu kompleksiranja

### 2.7.1. Solvatacija

Prije detaljnijeg razmatranja bilo kakvih procesa koji se odvijaju u otopini, potrebno je razmotriti neupitno važne interakcije otopljene tvari i otapala. Naime, prilikom otapanja neke (čvrste) tvari dolazi do prodiranja otapala u kristalnu strukturu tvari te njenog narušavanja, ostvarivanja interakcija s otapalom te strukturiranja molekula otapala oko otopljene vrste. Ti se procesi podrazumijevaju pod pojmom solvatacije, koja može (više ili manje) stabilizirati vrste prisutne u otopini. Solvatacija se može opisati i kvantitativnije, pomoću termodinamičkih funkcija otapanja,  $\Delta_{\text{sol}} X^\circ$  ( $X = H, S, G$ ), čije određivanje u nizu otapala može dati konkretne informacije o razlici u solvataciji vrsta prisutnih u različitim otapalima, a samim time i dodatno pojasniti termodinamičke podatke kompleksiranja u istom nizu otapala.

Kako bi bilo moguće detaljnije komentirati utjecaj otapala na ravnotežu reakcija kompleksiranja, potrebno je razmotriti razlike u solvataciji svih sudionika reakcije (kation, ligand, kompleks) u odabranom otapalu, a zatim i u nizu promatranih otapala. U tu svrhu potrebno je odrediti standardne termodinamičke funkcije transfera kationa, liganda i nastalog kompleksa iz jednog otapala u drugo. Podaci dobiveni za različita otapala mogu se povezati termodinamičkim ciklusom koji daje detaljan uvid u razliku u afinitetu vezanja između odabrana dva otapala. Standardna konstanta ravnoteže otapanja, a zatim i standardna Gibbsova energija otapanja može se odrediti primjerice spektrofotometrijski ili gravimetrijski, dok se ostale termodinamičke funkcije otapanja mogu odrediti izravno kalorimetrijski, ili na temelju temperaturne ovisnosti topljivosti spoja prema van't Hoffovoj jednadžbi (16).



## § 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. Materijali

Za pripremu otopina korišten je acetonitril (J. T. Baker, HPLC Gradient Grade) bez dodatnog pročišćavanja, dok su metanol (J. T. Baker, HPLC Gradient Grade) i etanol (Sigma-Aldrich, Spectranal) prethodno destilirani. Otopine kationa pripremljene su korištenjem sljedećih soli: natrijev perklorat (Sigma-Aldrich 98+ %), magnezijev perklorat heksahidrat (Sigma-Aldrich, 99%), magnezijev triflat (Sigma-Aldrich, 97%), kalcijev perklorat tetrahidrat (Sigma-Aldrich, 99%), kalcijev triflat (Sigma-Aldrich, 99,9%), stroncijev perklorat trihidrat (Alfa Aesar, 98%), barijev perklorat (Fluka,  $\geq 98\%$ ) i barijev triflat (Sigma-Aldrich, 98%). Perklorati i triflati su korišteni zbog inertnosti tih aniona s obzirom na ionsko sparivanje.

### 3.2. Spektrofotometrijske titracije

Spektrofotometrijske titracije provedene su pomoću UV-Vis spektrofotometara Cary 50 i Cary 60 tvrtke Agilent. Titracije su provedene dodavanjem titransa izravno u kvarcnu kivetu duljine optičkog puta 1 cm. Spektri su snimani s korakom od 1 nm i integracijskim vremenom od 0,2 s uz korekciju osnovne linije, pri konstantnoj temperaturi od  $(25,0 \pm 0,1)$  °C. Za titracije liganda s  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  i  $\text{Ba}^{2+}$  u acetonitrilu korištene su otopine liganda u rasponu koncentracija od  $1,11 \times 10^{-4}$  mol dm<sup>-3</sup> do  $1,62 \times 10^{-4}$  mol dm<sup>-3</sup>, otopine magnezijeva perklorata heksahidrata koncentracije  $9,20 \times 10^{-4}$  mol dm<sup>-3</sup>, kalcijeva perklorata tetrahidrata koncentracije  $1,50 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup>, kalcijeva triflata koncentracije  $2,10 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup>, stroncijeva perklorata trihidrata koncentracije  $1,12 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup>, barijeva perklorata koncentracije  $1,31 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup> i barijeva triflata koncentracije  $2,05 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup>. Za kompeticijske titracije u acetonitrilu otopina liganda u rasponu koncentracija od  $9,99 \times 10^{-5}$  mol dm<sup>-3</sup> do  $1,10 \times 10^{-4}$  mol dm<sup>-3</sup> uz natrijev perklorat u rasponu koncentracija  $1,04 \times 10^{-4}$  mol dm<sup>-3</sup> do  $1,12 \times 10^{-4}$  mol dm<sup>-3</sup> titrirana je otopinom magnezijeva perklorata heksahidrata koncentracije  $4,23 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup>, kalcijeva perklorata tetrahidrata koncentracije  $1,60 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup>, stroncijeva perklorata trihidrata koncentracije  $1,46 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup> i barijeva perklorata koncentracije  $4,37 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup>. Za titracije liganda s  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  i  $\text{Ba}^{2+}$  u metanolu

korištene su otopine liganda koncentracije  $1,04 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  i  $1,06 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ , otopine magnezijeva perklorata heksahidrata koncentracije  $1,05 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ , kalcijeva perklorata tetrahidrata koncentracije  $1,07 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ , stroncijeva perklorata trihidrata koncentracije  $9,80 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  i barijeva perklorata koncentracije  $1,04 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ . Za titracije liganda s  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  i  $\text{Ba}^{2+}$  u etanolu korištene su otopine liganda koncentracija  $1,20 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  i  $1,26 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ , otopine magnezijeva perklorata heksahidrata koncentracije  $2,88 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ , kalcijeva perklorata tetrahidrata koncentracije  $1,75 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ , stroncijeva perklorata trihidrata koncentracije  $1,96 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  te barijeva triflata koncentracije  $2,08 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ .

Ekperimenti su provedeni na način da su otopine liganda **L** volumena  $2,2 \text{ cm}^3$  titrirane otopinama soli. U slučajevima kada konstantu ravnoteže nije bilo moguće odrediti ona je procijenjena i titracije su provedene jednom ili dva puta, dok su u slučajevima kada je konstanta određena titracije ponovljene tri puta. Dobiveni spektrofotometrijski podaci obrađeni su pomoću programskog paketa HYPERQUAD.<sup>46</sup>

### 3.3. Fluorimetrijske titracije

Fluorimetrijske titracije provedene su pomoću spektrofluorimetra Cary Eclipse tvrtke Agilent. Titracije su provedene dodavanjem titransa izravno u kvarcnu kivetu. Spektri su snimani s korakom od  $2 \text{ nm}$  i integracijskim vremenom od  $0,4 \text{ s}$  pri konstantnoj temperaturi od  $(25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ . Za titracije liganda s  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  i  $\text{Ba}^{2+}$  u acetonitrilu korištena je otopina liganda koncentracije  $4,67 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ , otopine magnezijeva perklorata heksahidrata koncentracije  $6,30 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ , magnezijeva triflata koncentracije  $4,66 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ , kalcijeva perklorata tetrahidrata koncentracije  $7,27 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ , stroncijeva perklorata trihidrata koncentracije  $4,11 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  i barijeva perklorata koncentracije  $5,65 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ . Za titracije liganda s  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  i  $\text{Ba}^{2+}$  u metanolu korištene su otopine liganda koncentracija  $4,16 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$  i  $4,25 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ , otopine kalcijeva perklorata tetrahidrata koncentracije  $3,30 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ , stroncijeva perklorata trihidrata koncentracije  $9,79 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  i barijeva perklorata koncentracije  $3,10 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ . Za titracije liganda s  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  i  $\text{Ba}^{2+}$  u etanolu korištene su otopine liganda koncentracije  $4,77 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ , otopine kalcijeva perklorata tetrahidrata koncentracije

$1,75 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ , stroncijeva perklorata trihidrata koncentracije  $1,28 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  i barijeva perklorata koncentracije  $1,31 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ .

Ekperimenti su provedeni na način da su otopine liganda **L** volumena  $2,5 \text{ cm}^3$  titrirane otopinama soli. U slučajevima kada konstantu ravnoteže nije bilo moguće odrediti ona je procijenjena i titracije su provedene jednom ili dva puta, dok su u slučajevima kada je konstanta određena titracije ponovljene tri ili četiri puta. Dobiveni fluorimetrijski podaci obrađeni su pomoću programskog paketa HYPERQUAD.<sup>46</sup>

### 3.4. Mikrokolorimetrijske titracije

Mikrokolorimetrijske titracije provedene su pomoću izotermnog mikrokolorimetra MicroCal VP-ITC tvrtke Malvern volumena reakcijske ćelije  $1,42 \text{ cm}^3$ .

Za titracije liganda s  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  i  $\text{Ba}^{2+}$  u acetonitrilu korištene su otopine liganda u koncentracijskom području od  $1,09 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  do  $1,62 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ , otopina kalcijeva perklorata tetrahidrata koncentracije  $1,32 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ , kalcijeva triflata koncentracije  $1,79 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ , stroncijeva perklorata trihidrata koncentracije  $1,12 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ , barijeva perklorata koncentracije  $1,19 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  te barijeva triflata koncentracije  $2,05 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ . Za titracije liganda sa  $\text{Sr}^{2+}$  i  $\text{Ba}^{2+}$  u metanolu korištena je otopina liganda koncentracije  $1,53 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ , otopine stroncijeva perklorata trihidrata koncentracije  $8,06 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  i barijeva perklorata koncentracije  $1,64 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ . Za titracije liganda s  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Ba}^{2+}$  u etanolu korištene su otopine liganda koncentracija  $1,09 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  i  $1,61 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ , otopine kalcijeva perklorata tetrahidrata koncentracije  $1,75 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  i barijeva perklorata koncentracije  $1,85 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ .

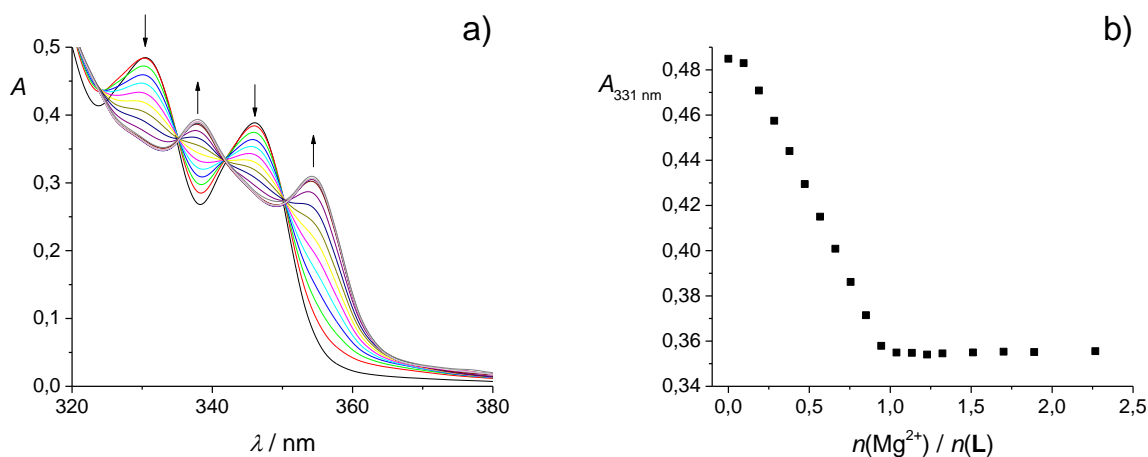
Ekperimenti su provedeni pri konstantnoj temperaturi od  $(25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$  na način da je u otopinu liganda **L** ili  $\text{NaL}^+$  postupno dodavana otopina soli odgovarajućeg zemnoalkalijskog metala pomoću birete volumena  $300 \text{ }\mu\text{L}$  te su mjerene promjene entalpije, koje su kasnije korigirane za entalpije razrjeđenja titransa. U slučajevima kada konstantu ravnoteže nije bilo moguće odrediti, ona je procijenjena i titracije su provedene jednom ili dva puta, dok su u slučajevima kada je konstanta određena titracije provedene tri ili četiri puta. Dobiveni mikrokolorimetrijski podaci obrađeni su pomoću programa Microcal OriginPro 7.0 i OriginPro 7.5.<sup>47</sup>

## § 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Kompleksiranje zemnoalkalijskih kationa s ligandom L

#### 4.1.1. Otopalo: acetonitril

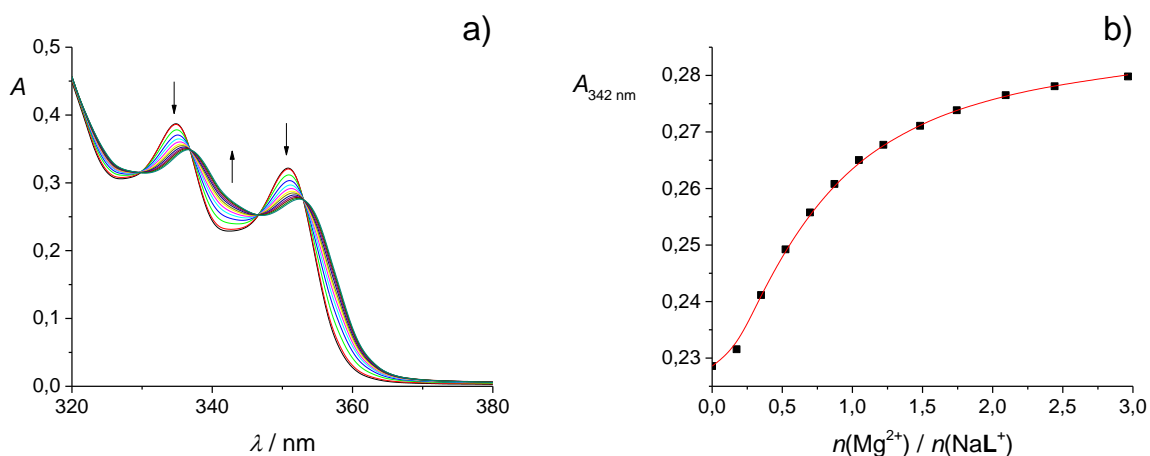
Primjer spektrofotometrijske titracije liganda **L** s magnezijevim perkloratom heksahidratom prikazan je na slici 3. Iz prikaza ovisnosti apsorbancije pri 331 nm o omjeru množina dodanog kationa i liganda vidljivo je da se apsorbancija smanjuje sve do ekvimolarnog omjera, nakon čega je gotovo konstantna. Takav nalaz je u skladu s činjenicom da nastaje kompleks stehiometrije 1:1 (kation:ligand) pri čemu se promjene u spektru uočavaju sve do tog omjera, nakon čega ih praktički nema. Nadalje, rezultati prikazane spektrofotometrijske titracije upućuju na zaključak da ligand **L** prilično jako veže magnezijev kation u acetonitrilu ( $\log K > 5$ ) te da konstantu stabilnosti kompleksa  $\text{MgL}^{2+}$  nije bilo moguće odrediti spektrofotometrijski.



**Slika 3.** a) Spektrofotometrijska titracija spoja **L** ( $c = 1,11 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) s  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$  ( $c = 9,20 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u acetonitrilu;  $\mathcal{G} = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $V_0(\text{L}) = 2,2 \text{ cm}^3$ ;  $l = 1 \text{ cm}$ . Spektri su korigirani za razrjeđenje. b) Ovisnost apsorbancije otopine spoja **L** pri 331 nm o omjeru množina dodanog  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$  i spoja **L**.

Zbog relativno velikih toplina razrjeđenja magnezijevih soli u acetonitrilu i znatno manje entalpije reakcije kompleksiranja  $\text{Mg}^{2+}$ , podaci dobiveni nakon korekcije za razrjeđenje bili su

suviše nereproducibilni pa reakcijsku entalpiju i konstantu stabilnosti  $MgL^{2+}$  nije bilo moguće odrediti kalorimetrijski. Samim time, konstantu stabilnosti kompleksa  $MgL^{2+}$  nije bilo moguće odrediti uobičajenim kompeticijskim mikrokalometrijskim titracijama s kompleksom dovoljno bliske konstante stabilnosti. U tom se slučaju može pribjeći određivanju konstante stabilnosti spektrofotometrijski, pri čemu se svojstveni spektri titriranog i nastalog kompleksa moraju dovoljno razlikovati, a njihove konstante stabilnosti biti ne previše različite kako bi u titracijskom eksperimentu, uzevši u obzir topljivost soli i liganda te njegova spektralna svojstva, bilo moguće postići zadovoljavajuću distribuciju vrsta prisutnih u otopini. Budući da bi zbog jačih elektrostatskih interakcija između liganda i zemnoalkalijskih kationa očekivani afiniteti kompleksiranja u acetonitrilu trebali biti veći nego kod alkalijskih kationa, a razlika u konstantama ravnoteža reakcija vezanja dvaju kationa u kompeticijskom eksperimentu ne bi smjela biti prevelika, razuman je odabir titriranog kompleksa onaj čija je konstanta stabilnosti prilično velika, kao što je slučaj onog s  $Na^+$ . Iz tog je razloga kompleks  $NaL^+$ , za koji je konstanta stabilnosti prethodno određena,<sup>48</sup> titriran otopinom magnezijeva perklorata (slika 4). Na taj način određena konstanta stabilnosti kompleksa (tablica 1) u skladu je s pretpostavkom da će konstante stabilnosti kompleksa  $ML^{2+}$  ( $M = Mg, Ca, Sr, Ba$ ) biti veće nego što je slučaj kod kompleksa  $ML^+$  ( $M = Li, Na, K, Rb, Cs$ ), no ta je razlika u slučaju  $Mg^{2+}$  i  $Na^+$  svega polovica reda veličine. Tijekom titracije uočena je vremenska ovisnost spektara, zbog čega su spektri po svakom dodatku snimani 15 minuta s vremenskim koracima od 1 minutu. Nakon tog vremena, promjene u apsorbanciji postale su zanemarive te je kao spektar koji odgovara ravnotežnoj reakcijskoj smjesi uzet onaj snimljen nakon 15 minuta. Takva vremenska ovisnost spektara može se pripisati nešto sporijoj reakciji supstitucije kationa  $Na^+$  s  $Mg^{2+}$ , i to je manje izraženo što je veći suvišak  $Mg^{2+}$  dodan u otopinu kompleksa.



**Slika 4. a)** Spektrofotometrijska titracija kompleksa  $\text{NaL}^+$  ( $c = 1,10 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) s  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$  ( $c = 4,23 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u acetonitrilu;  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$ ;  $V(\text{NaL}^+) = 2,2 \text{ cm}^3$ ;  $l = 1 \text{ cm}$ . Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost apsorbancije otopine spoja **L** pri 342 nm o omjeru množina dodanog  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$  i kompleksa  $\text{NaL}^+$ . ■ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.

Budući da su zbog velikih entalpija razrjeđenja soli kationa zemnoalkalijskih metala kalorimetrijske titracije nereproducibilne, a UV spektri natrijevog kompleksa i kompleksa  $\text{ML}^{2+}$  ( $\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) dovoljno se razlikuju, konstante ravnoteže reakcije vezanja svih zemnoalkalijskih kationa određene su spektrofotometrijskim kompeticijskim titracijama (tablica 1), dok su entropije reakcija kompleksiranja dobivene kombinacijom na taj način određenih konstanti stabilnosti, odnosno reakcijskih Gibbsovih energija i reakcijskih entalpija kompleksiranja određenih iz izravnih kalorimetrijskih titracijskih eksperimenata (gdje god je to bilo moguće).

**Tablica 1.** Termodinamičke veličine kompleksiranja spoja **L** s kationima zemnoalkalijskih metala u acetonitrilu pri 25 °C.

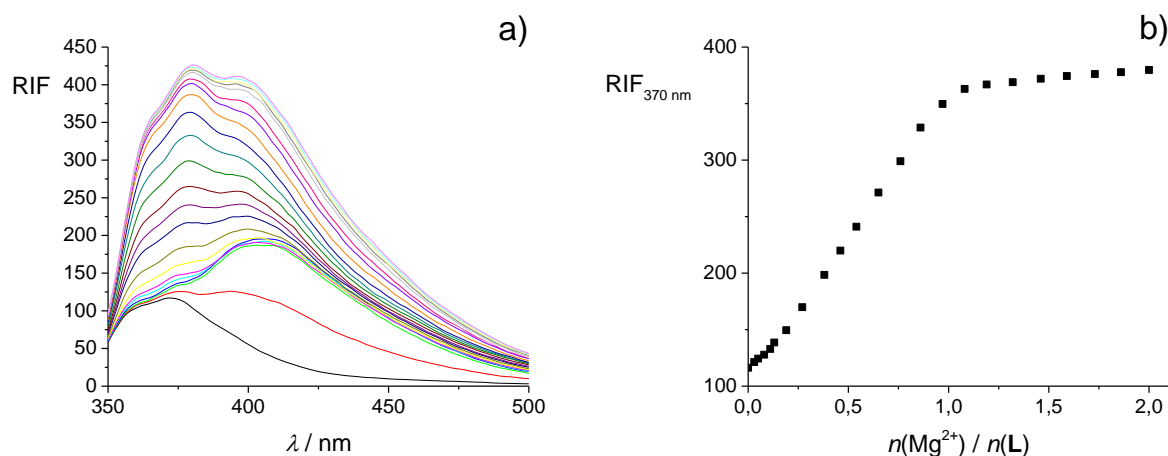
kation	$\log K^\circ(\text{ML}^{2+}) \pm \text{SE}$			$\frac{\Delta_r G^\circ \pm \text{SE}}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_r H^\circ \pm \text{SE}}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_r S^\circ \pm \text{SE}}{\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}$
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>			
$\text{Mg}^{2+}$	$10,99 \pm 0,03$	>6	>5	$-62,7 \pm 0,2$ <sup>a,p</sup>		
$\text{Ca}^{2+}$	$11,65 \pm 0,05$	>6	>5	$-66,5 \pm 0,3$ <sup>a,p</sup>	$-49,4 \pm 0,7$ <sup>p</sup> $-47,28 \pm 0,04$ <sup>t</sup>	$59,1 \pm 2,9$
$\text{Sr}^{2+}$	$11,17 \pm 0,02$	>6	>5	$-63,7 \pm 0,1$ <sup>a,p</sup>	$-37,3 \pm 0,5$ <sup>p</sup>	$91,3 \pm 1,7$
$\text{Ba}^{2+}$	$9,66 \pm 0,02$	>6	>5	$-55,2 \pm 0,1$ <sup>a,p</sup>	$-28,0 \pm 0,4$ <sup>p</sup> $-28,5 \pm 0,5$ <sup>t</sup>	$94,1 \pm 1,4$

SE = standardna pogreška aritmetičke sredine ( $N = 3$ )

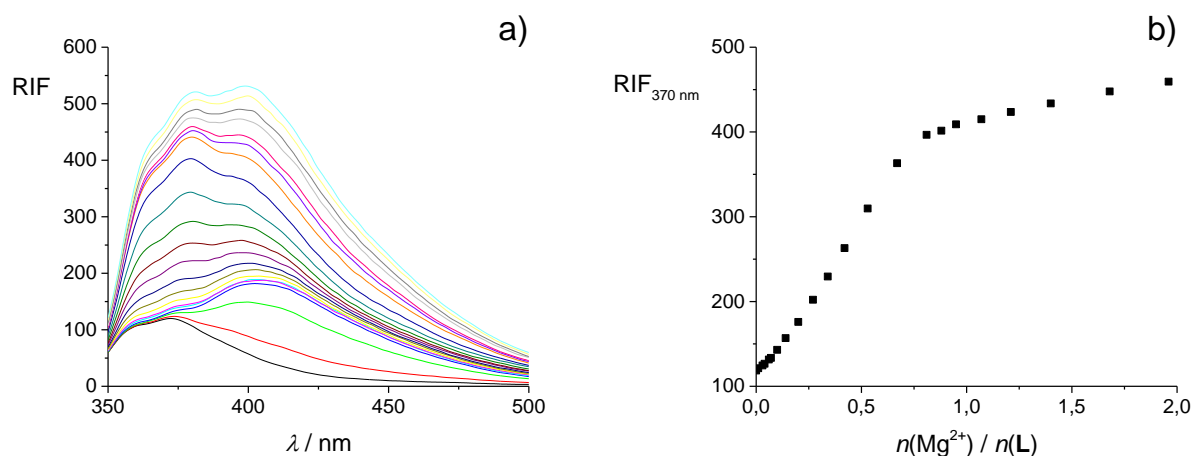
*a* spektrofotometrija, *b* fluorimetrija, *c* mikrokalorimetrija

*p* perklorat, *t* triflat

Rezultati fluorimetrijske titracije kaliksarena **L** s magnezijevim perkloratom heksahidratom prikazani su na slici 5, odnosno s magnezijevim triflatom na slici 6.



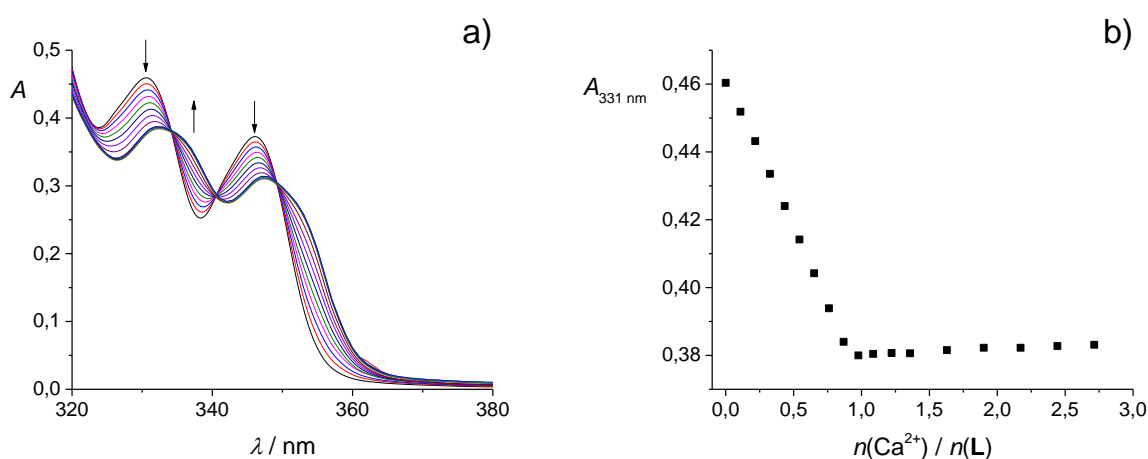
**Slika 5. a)** Fluorimetrijska titracija spoja **L** ( $c = 4,67 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ) s  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$  ( $c = 6,30 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u acetonitrilu;  $\mathcal{G} = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $V_0(\text{L}) = 2,5 \text{ cm}^3$ ;  $\lambda_{\text{ex}} = 330 \text{ nm}$ ; širine pukotina: ulazna 10 nm, izlazna 10 nm. Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost relativnog intenziteta fluorescencije otopine spoja **L** pri 370 nm o omjeru množina dodanog  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$  i spoja **L**.



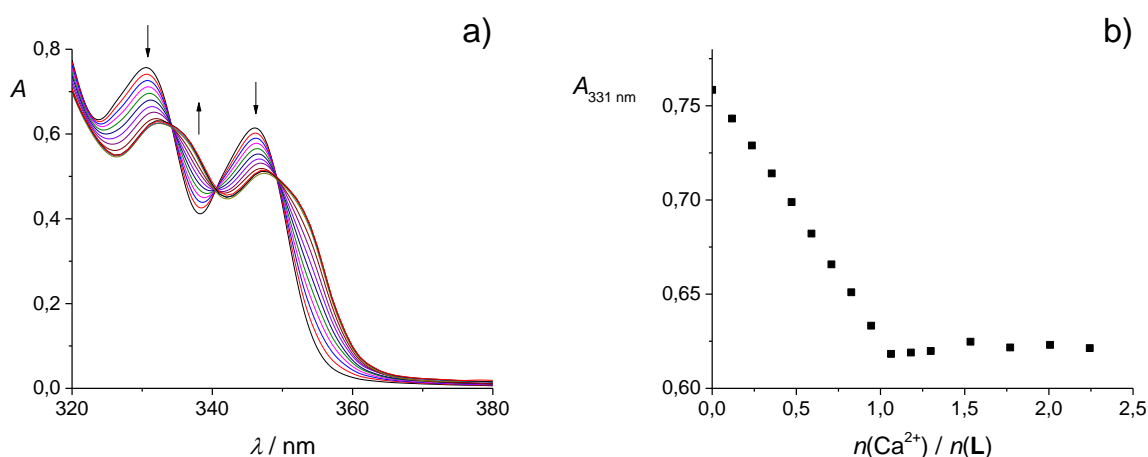
**Slika 6. a)** Fluorimetrijska titracija spoja **L** ( $c = 4,67 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ) s  $\text{Mg}(\text{trf})_2$  ( $c = 4,66 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u acetonitrilu;  $\mathcal{G} = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $V_0(\mathbf{L}) = 2,5 \text{ cm}^3$ ;  $\lambda_{\text{ex}} = 330 \text{ nm}$ ; širine pukotina: ulazna 10 nm, izlazna 10 nm. Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost relativnog intenziteta fluorescencije otopine spoja **L** pri 370 nm o omjeru množina dodanog  $\text{Mg}(\text{trf})_2$  i spoja **L**.

Osim s  $\text{Mg}^{2+}$ , ligand **L** stvara izrazito stabilne komplekse i s  $\text{Ca}^{2+}$  u acetonitrilu, što je vidljivo iz spektrofotometrijskih titracija spoja **L** s kalcijevim perkloratom tetrahidratom (slika 7) i kalcijevim triflatom (slika 8). Konstanta stabilnosti kompleksa  $\text{CaL}^{2+}$  određena je kompeticijski (tablica 1, slika 9) pri čemu je uočeno nešto jače vezanje  $\text{Ca}^{2+}$  od  $\text{Mg}^{2+}$  ( $K(\text{CaL}^{2+}) / K(\text{MgL}^{2+}) = 4,6$ ), što je u skladu s očekivanjem temeljenim na kompatibilnosti veličine veznog mjesta kaliks[4]arena i  $\text{Ca}^{2+}$ , iako bi na temelju isključivo tog faktora bilo razumno očekivati veću selektivnost **L** prema  $\text{Ca}^{2+}$ .

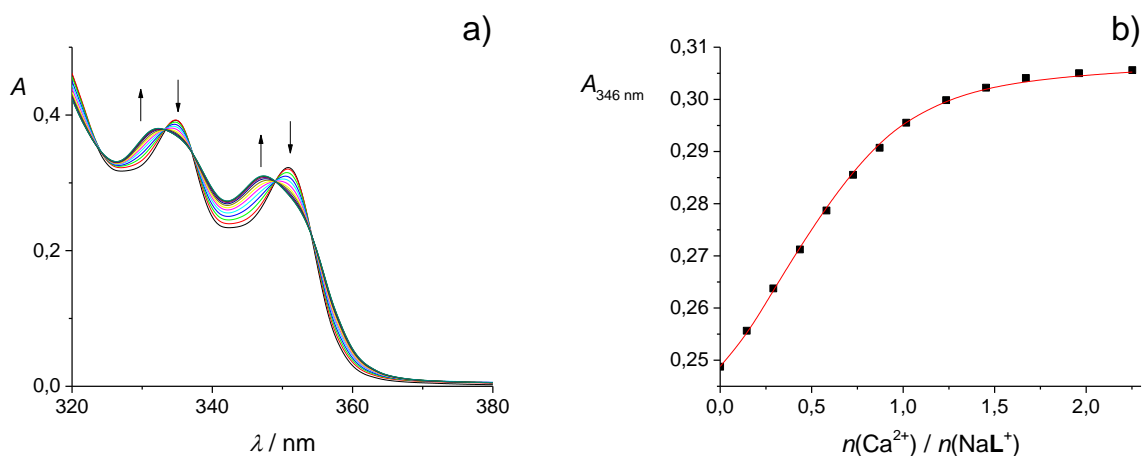




**Slika 7. a)** Spektrofotometrijska titracija spoja **L** ( $c = 1,11 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) s  $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $c = 1,50 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u acetonitrilu;  $\mathcal{G} = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $V_0(\mathbf{L}) = 2,2 \text{ cm}^3$ ;  $l = 1 \text{ cm}$ . Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost apsorbancije otopine spoja **L** pri 331 nm o omjeru množina dodanog  $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  i spoja **L**.

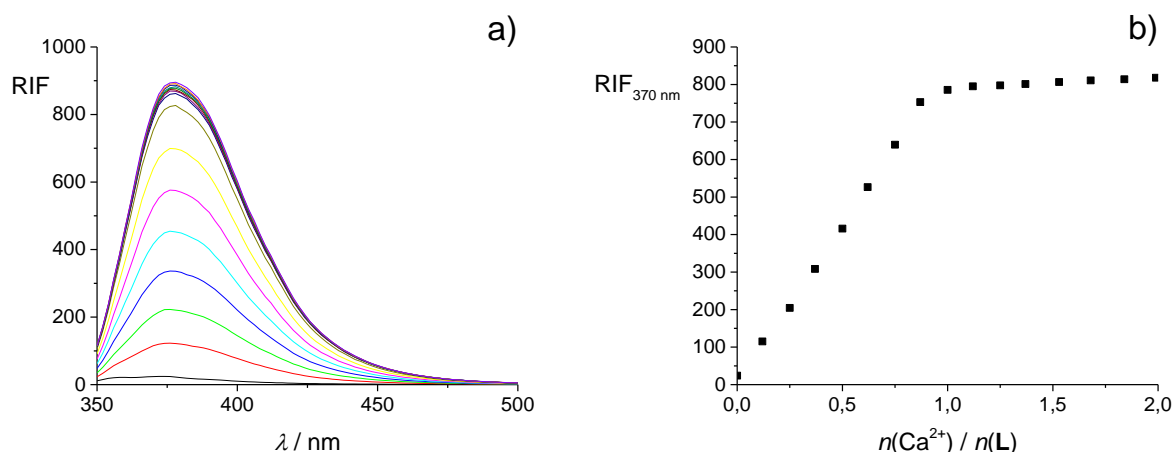


**Slika 8. a)** Spektrofotometrijska titracija spoja **L** ( $c = 1,61 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) s  $\text{Ca}(\text{trf})_2$  ( $c = 2,10 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u acetonitrilu;  $\mathcal{G} = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $V_0(\mathbf{L}) = 2,2 \text{ cm}^3$ ;  $l = 1 \text{ cm}$ . Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost apsorbancije otopine spoja **L** pri 331 nm o omjeru množina dodanog  $\text{Ca}(\text{trf})_2$  i spoja **L**.



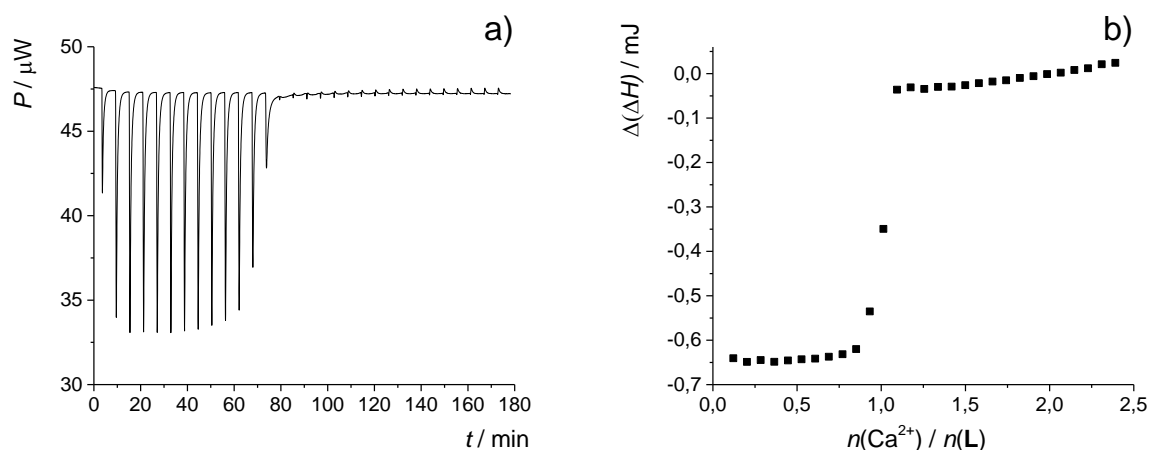
**Slika 9.** a) Spektrofotometrijska kompeticijska titracija kompleksa  $\text{NaL}^+$  ( $c = 1,00 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) s  $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $c = 1,60 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u acetonitrilu;  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $V(\text{NaL}^+) = 2,2 \text{ cm}^3$ ;  $l = 1 \text{ cm}$ . Spektri su korigirani za razrjeđenje. b) Ovisnost apsorbancije otopine spoja **L** pri 346 nm o omjeru množina dodanog  $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  i kompleksa  $\text{NaL}^+$ . ■ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.

Fluorimetrijska titracija spoja **L** s kalcijevim perkloratom trihidratom prikazana je na slici 10. Činjenica da ligand **L** u acetonitrilu izrazito jako veže  $\text{Ca}^{2+}$  te da je takva promjena popraćena izrazito velikim i linearnim porastom intenziteta fluorescencije sugerira da bi spoj **L** mogao biti vrlo osjetljiv fluorimetrijski senzor za  $\text{Ca}^{2+}$ .

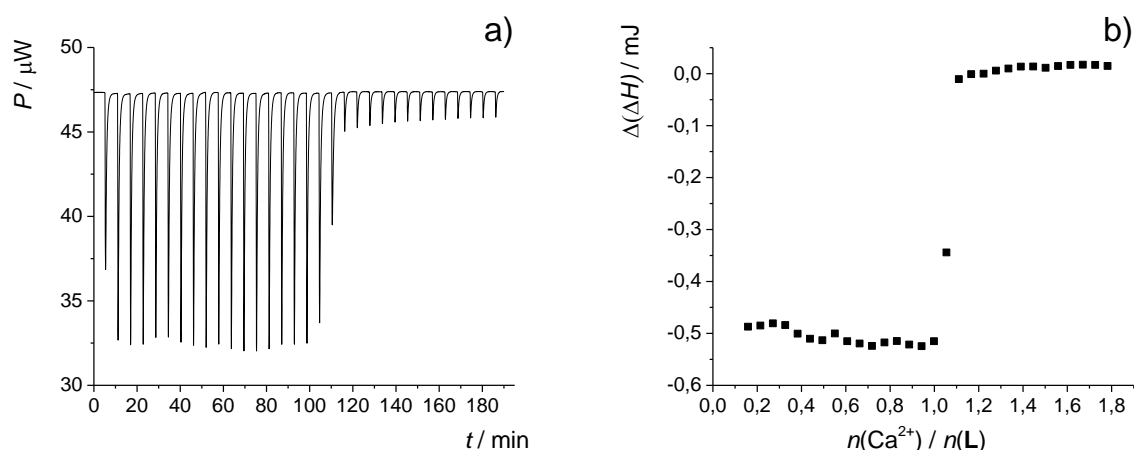


**Slika 10. a)** Fluorimetrijska titracija spoja **L** ( $c = 4,67 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ) s  $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $c = 7,27 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u acetonitrilu;  $\mathcal{G} = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $V_0(\text{L}) = 2,5 \text{ cm}^3$ ;  $\lambda_{\text{ex}} = 330 \text{ nm}$ ; širine pukotina: ulazna 10 nm, izlazna 5 nm. Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost relativnog intenziteta fluorescencije otopine spoja **L** pri 370 nm o omjeru množina dodanog  $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  i spoja **L**.

Za razliku od  $\text{Mg}^{2+}$ , kompleksiranje  $\text{Ca}^{2+}$  u MeCN bilo je moguće kvantitativno istražiti i kalorimetrijski, pri čemu je zbog prevelike konstante vezanja  $\text{Ca}^{2+}$  bilo moguće odrediti samo odgovarajuću reakcijsku entalpiju (tablica 1, slike 11–12). Budući da je konstanta ravnoteže reakcije vezanja prethodno određena kompeticijskim spektrofotometrijskim eksperimentima, kombinacijom tih podataka i kalorimetrijski određene reakcijske entalpije, prema jednadžbi (15) izračunana je entropija reakcije kompleksiranja  $\text{Ca}^{2+}$  (tablica 1). Nastajanje kompleksa  $\text{CaL}^{2+}$  je entalpijski i entropijski povoljno, pri čemu je entalpijski doprinos ( $\Delta_r H^\circ = -49,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) znatno veći od entropijskog ( $T\Delta_r S^\circ = 17,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).

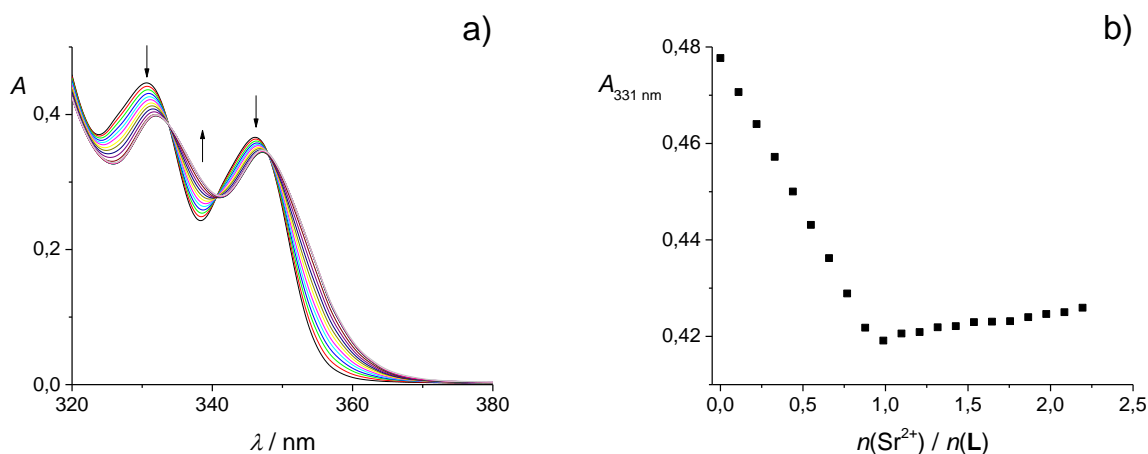


**Slika 11. a)** Termogram mikrokalorimetrijske titracije spoja **L** ( $c = 1,15 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) s  $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $c = 1,32 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u acetonitrilu;  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $V(\text{L}) = 1,42 \text{ cm}^3$ . **b)** Ovisnost sukcesivne promjene entalpije o omjeru množina dodanog  $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  i spoja **L**.



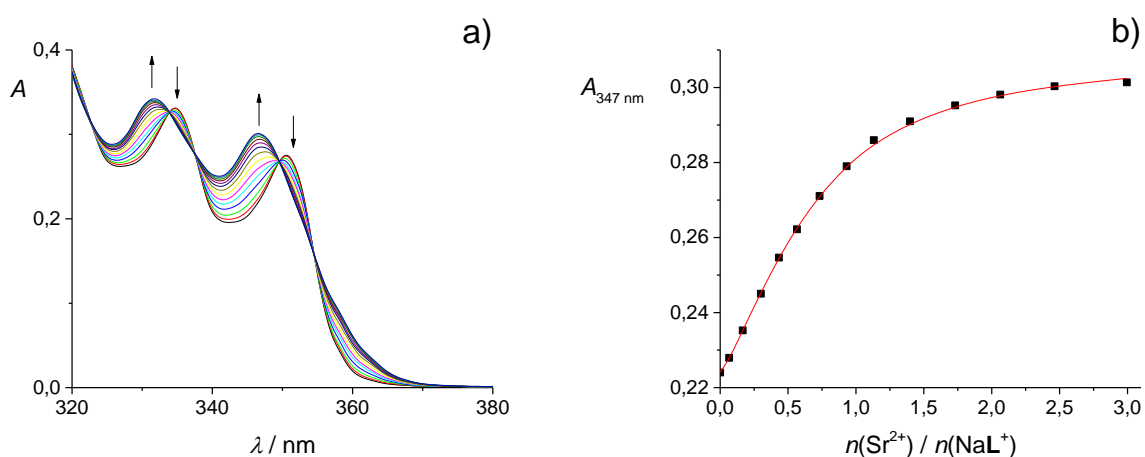
**Slika 12. a)** Termogram mikrokalorimetrijske titracije spoja **L** ( $c = 1,35 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) s  $\text{Ca}(\text{trf})_2$  ( $c = 1,79 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u acetonitrilu;  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $V(\text{L}) = 1,42 \text{ cm}^3$ . **b)** Ovisnost sukcesivne promjene entalpije o omjeru množina dodanog  $\text{Ca}(\text{trf})_2$  i spoja **L**. ■ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.

Titracija liganda **L** sa stroncijevim perkloratom trihidratom prikazana je na slici 13. U tom je slučaju uočen porast apsorbancije do jednog ekvivalenta dodanog kationa, nakon čega je apsorbancija približno stalna.



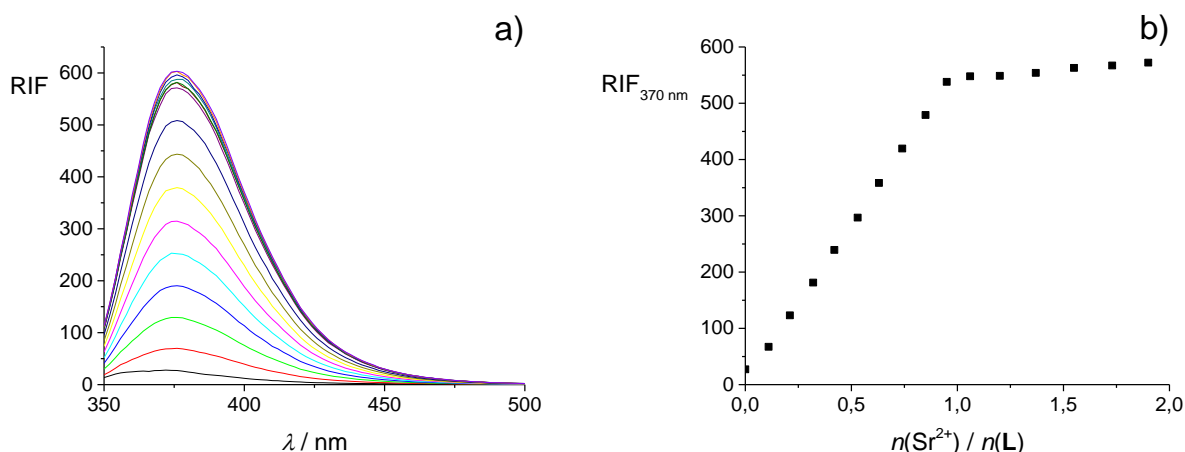
**Slika 13. a)** Spektrofotometrijska titracija spoja **L** ( $c = 1,16 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) sa  $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$  ( $c = 1,12 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u acetonitrilu;  $\mathcal{G} = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $V_0(\mathbf{L}) = 2,2 \text{ cm}^3$ ;  $l = 1 \text{ cm}$ . Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost apsorbancije otopine spoja **L** pri 331 nm o omjeru množina dodanog  $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$  i spoja **L**.

Jedna od kompeticijskih spektrofotometrijskih titracija na temelju kojih je određena konstanta stabilnosti kompleksa  $\text{SrL}^{2+}$  (tablica 1) prikazana je na slici 14. Stabilnost kompleksa  $\text{SrL}^{2+}$  nešto je manja od  $\text{CaL}^{2+}$  ( $K(\text{SrL}^{2+}) / K(\text{CaL}^{2+}) = 0,33$ ), odnosno veća od  $\text{MgL}^{2+}$  ( $K(\text{SrL}^{2+}) / K(\text{MgL}^{2+}) = 1,51$ ), što sugerira slabu selektivnost liganda **L** prema navedenim kationima u acetonitrilu.



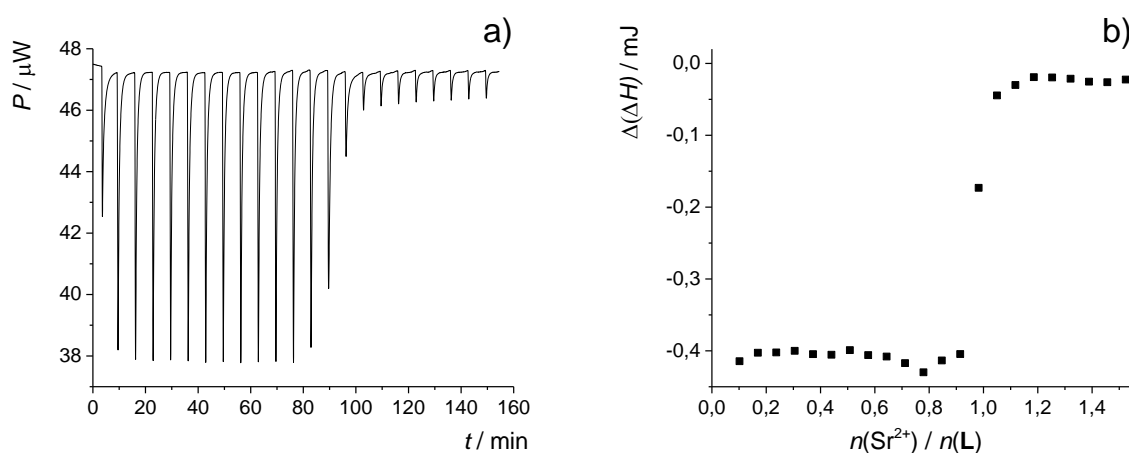
**Slika 14.** a) Spektrofotometrijska titracija kompleksa  $\text{NaL}^+$  ( $c = 9,99 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ) sa  $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$  ( $c = 1,46 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u acetonitrilu;  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $V(\text{NaL}^+) = 2,2 \text{ cm}^3$ ;  $l = 1 \text{ cm}$ . Spektri su korigirani za razrjeđenje. b) Ovisnost apsorbancije otopine spoja **L** pri 347 nm o omjeru množina dodanog  $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$  i kompleksa  $\text{NaL}^+$ . ■ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.

Kao i kod fluorimetrijske titracije s  $\text{Ca}^{2+}$  u acetonitrilu, tako i u slučaju titracije sa  $\text{Sr}^{2+}$  (slika 15) dolazi do značajnog porasta fluorescencije spoja **L**. Takav porast relativnog intenziteta fluorescencije uslijed kompleksiranja  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Sr}^{2+}$  ide u prilog tome da bi kaliksaren **L** mogao biti potencijalan fluorescentni senzor za te katione.



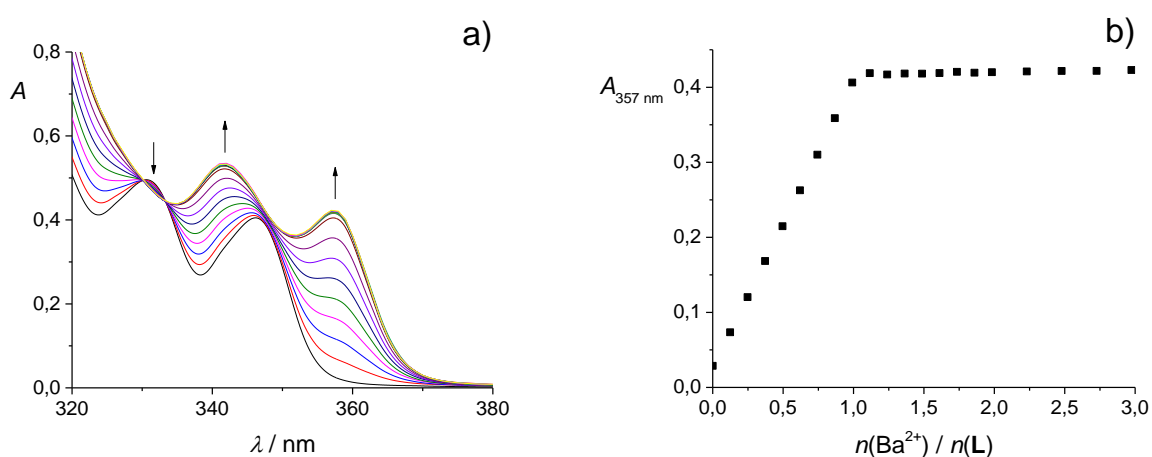
**Slika 15. a)** Fluorimetrijska titracija spoja **L** ( $c = 4,67 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ) sa  $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$  ( $c = 4,11 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u acetonitrilu;  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $V_0(\text{L}) = 2,5 \text{ cm}^3$ ;  $\lambda_{\text{ex}} = 330 \text{ nm}$ ; širine pukotina: ulazna 5 nm, izlazna 10 nm. Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost relativnog intenziteta fluorescencije otopine spoja **L** pri 370 nm o omjeru množina dodanog  $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$  i spoja **L**.

Na temelju mikrokolorimetrijske titracije kaliksarena **L** s otopinom  $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$  (slika 16) određena je odgovarajuća reakcijska entalpija (tablica 1). Kao i u slučaju  $\text{Ca}^{2+}$ , kompleksiranje  $\text{Sr}^{2+}$  je i entalpijski ( $\Delta_r H^\circ = -37,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) i entropijski ( $T\Delta_r S^\circ = 26,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) povoljno, pri čemu je entalpijski doprinos manje dominantan nego što je slučaj kod  $\text{Ca}^{2+}$ .



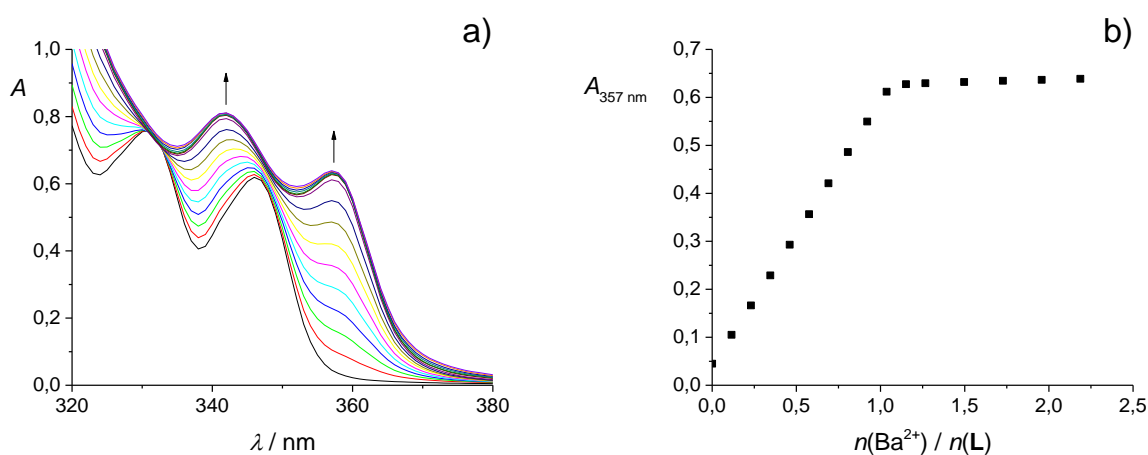
**Slika 16. a)** Termogram mikrokolorimetrijske titracije spoja **L** ( $c = 1,16 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) sa  $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$  ( $c = 1,12 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u acetonitrilu;  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $V(\text{L}) = 1,42 \text{ cm}^3$ . **b)** Ovisnost sukcesivne promjene entalpije o omjeru množina dodanog  $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$  i spoja **L**.

Na temelju spektrofotometrijskih titracija **L** s barijevim perkloratom (slika 17) i barijevim triflatom (slika 18) moguće je zaključiti da je i kod  $\text{Ba}^{2+}$  konstanta stabilnosti nastalog kompleksa daleko veća od granice odredivosti za tu metodu. U proučavanom nizu kationa, upravo u slučaju  $\text{Ba}^{2+}$  najistaknutiji je batokromni pomak svojstvenog spektra kompleksa relativno prema spektru liganda, odnosno i hiperkromni utjecaj, koji je u MeCN opažen isključivo kod  $\text{Ba}^{2+}$ . Zbog izražene različitosti spektara  $\text{BaL}^{2+}$  i **L**, ali i  $\text{NaL}^+$ , spektralne promjene uslijed titracije  $\text{NaL}^+$  s  $\text{Ba}^{2+}$  (slika 19) bile su veće nego kod drugih proučavanih kationa, a samim time i pogreške u određivanju konstante stabilnosti  $\text{BaL}^{2+}$  (tablica 1) manje.

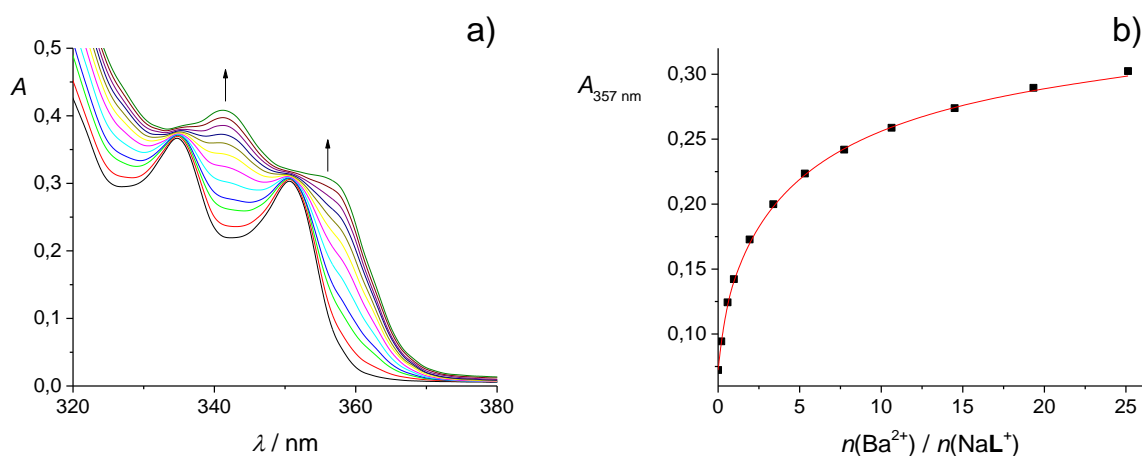


**Slika 17. a)** Spektrofotometrijska titracija spoja **L** ( $c = 1,20 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) sa  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$  ( $c = 1,31 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u acetonitrilu;  $\mathcal{S} = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $V_0(\text{L}) = 2,2 \text{ cm}^3$ ;  $l = 1 \text{ cm}$ . Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost apsorbancije otopine spoja **L** pri 357 nm o omjeru množina dodanog  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$  i spoja **L**.



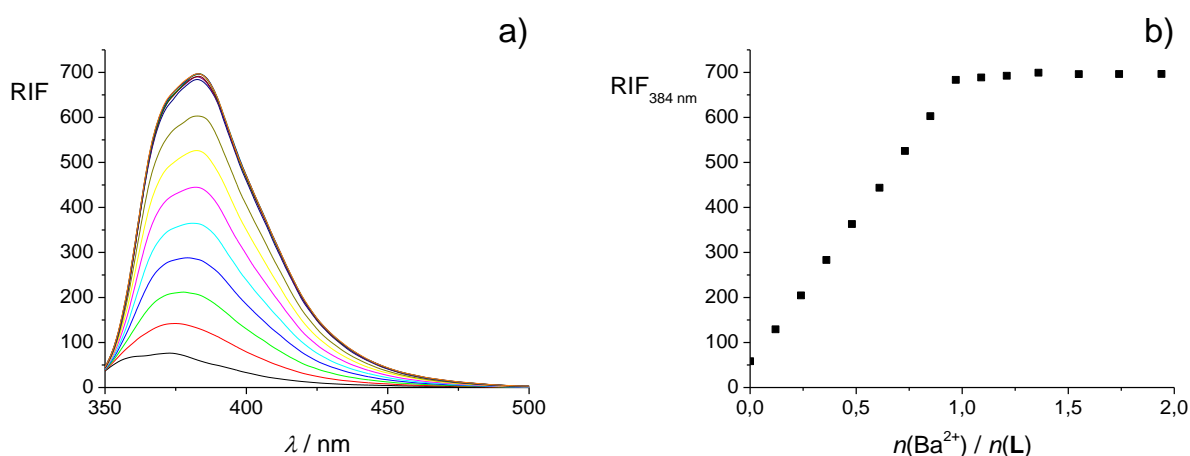


**Slika 18. a)** Spektrofotometrijska titracija spoja **L** ( $c = 1,62 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) s  $\text{Ba}(\text{trf})_2$  ( $c = 2,05 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u acetonitrilu;  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $V_0(\text{L}) = 2,2 \text{ cm}^3$ ;  $l = 1 \text{ cm}$ . Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost apsorbancije otopine spoja **L** pri 357 nm o omjeru množina dodanog  $\text{Ba}(\text{trf})_2$  i spoja **L**.



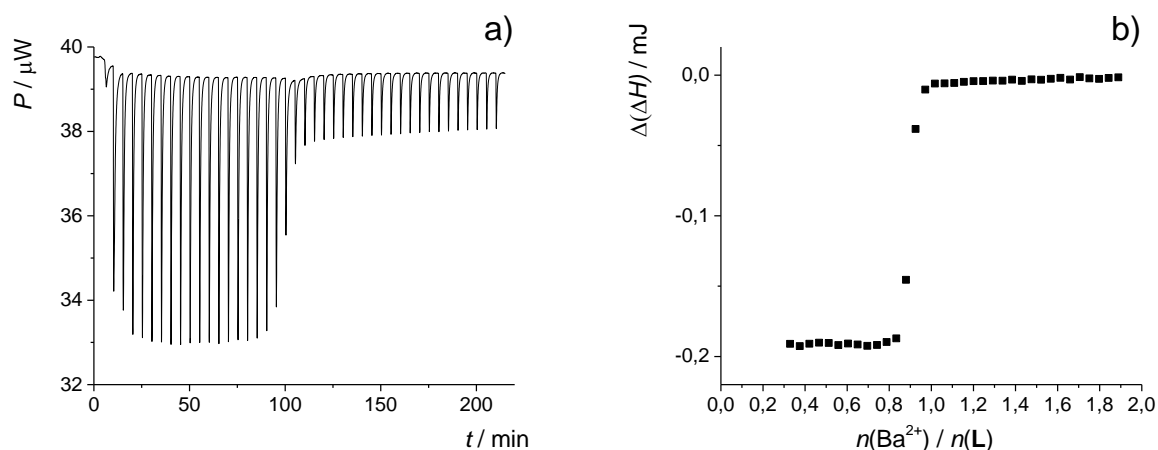
**Slika 19. a)** Spektrofotometrijska kompeticijska titracija kompleksa  $\text{NaL}^+$  ( $c = 1,03 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) s  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$  ( $c = 4,37 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u acetonitrilu;  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $V(\text{NaL}^+) = 2,2 \text{ cm}^3$ ;  $l = 1 \text{ cm}$ . Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost apsorbancije otopine spoja **L** pri 357 nm o omjeru množina dodanog  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$  i kompleksa  $\text{NaL}^+$ . ■ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.

Fluorimetrijska titracija spoja **L** s barijevim perkloratom prikazana je na slici 20.

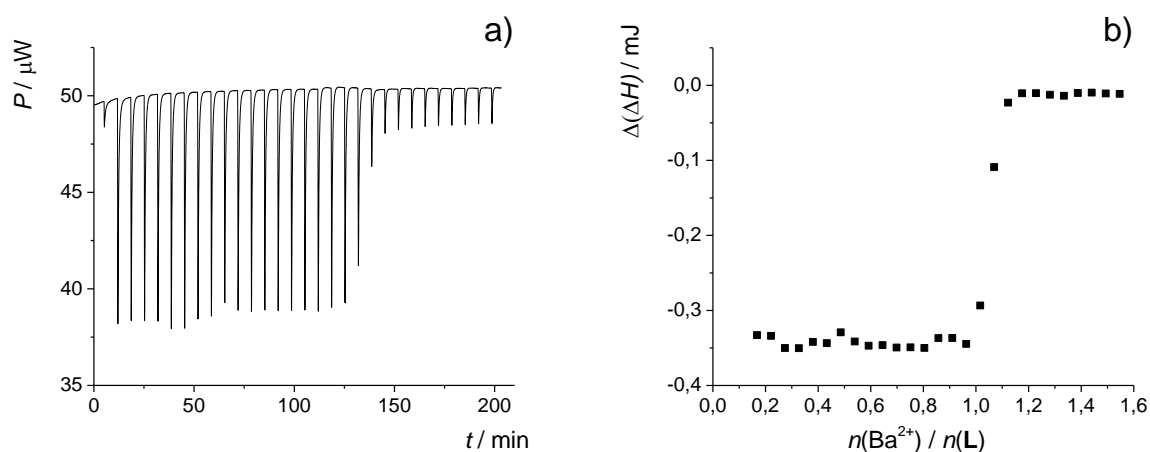


**Slika 20. a)** Fluorimetrijska titracija spoja **L** ( $c = 4,67 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ) s  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$  ( $c = 5,65 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u acetonitrilu;  $\mathcal{Q} = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $V_0(\mathbf{L}) = 2,5 \text{ cm}^3$ ;  $\lambda_{\text{ex}} = 330 \text{ nm}$ ; širine pukotina: ulazna 10 nm, izlazna 10 nm. Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost relativnog intenziteta fluorescencije otopine spoja **L** pri 384 nm o omjeru množina dodanog  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$  i spoja **L**.

Na temelju kalorimetrijske titracije **L** s  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$  (slika 21) i  $\text{Ba}(\text{trf})_2$  (slika 22) određene su zadovoljavajuće bliske entalpije kompleksiranja  $\text{Ba}^{2+}$  u MeCN (tablica 1). U nizu zemnoalkalijskih kationa vidljivo je da je entalpijski doprinos reakcijskoj Gibbsovoj energiji sve manji s porastom veličine kationa. Naime, dok je kod  $\text{Ca}^{2+}$  entalpijski doprinos čak 2,9 puta veći, odnosno kod  $\text{Sr}^{2+}$  1,6 puta veći od entropijskog, kod  $\text{Ba}^{2+}$  su entalpijski ( $\Delta_r H^\circ = -28,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) i entropijski doprinos ( $T\Delta_r S^\circ = 27,14 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) gotovo izjednačeni. Iako su entropijski doprinosi kompleksiranju  $\text{Sr}^{2+}$  i  $\text{Ba}^{2+}$  gotovo identični, manji entalpijski doprinos uzrok je manje konstante stabilnosti kompleksa  $\text{BaL}^{2+}$  ( $K(\text{BaL}^{2+}) / K(\text{SrL}^{2+}) = 0,03$ ).



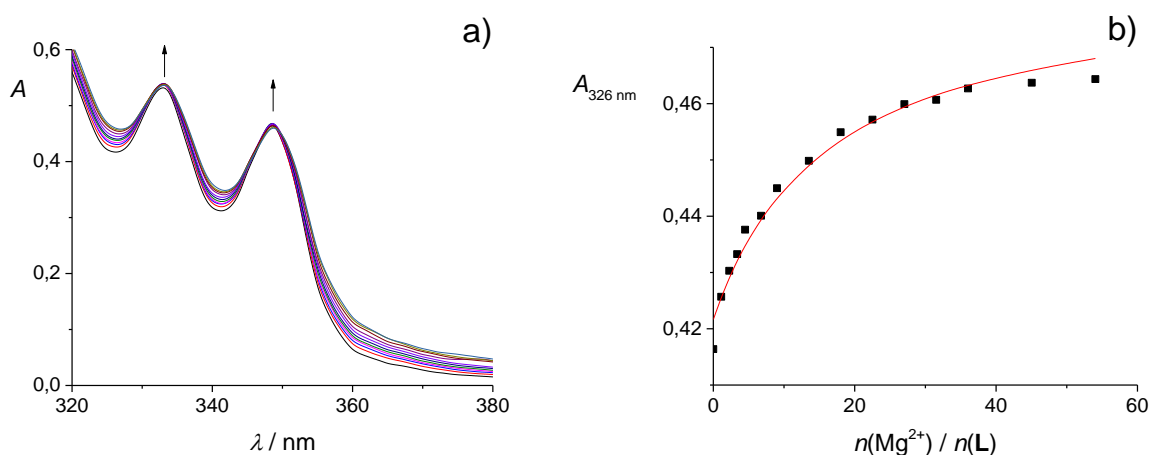
**Slika 21. a)** Termogram mikrokalorimetrijske titracije spoja **L** ( $c = 1,09 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) s  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$  ( $c = 1,19 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u acetonitrilu;  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $V(\mathbf{L}) = 1,42 \text{ cm}^3$ . **b)** Ovisnost sukcesivne promjene entalpije o omjeru množina dodanog  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$  i spoja **L**.



**Slika 22. a)** Termogram mikrokalorimetrijske titracije spoja **L** ( $c = 1,62 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) s  $\text{Ba}(\text{trf})_2$  ( $c = 2,05 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u acetonitrilu;  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $V(\mathbf{L}) = 1,42 \text{ cm}^3$ . **b)** Ovisnost sukcesivne promjene entalpije o omjeru množina dodanog  $\text{Ba}(\text{trf})_2$  i spoja **L**.

## 4.1.2. Otopalo: metanol

Spektrofotometrijska titracija spoja **L** s magnezijevim perkloratom heksahidratom u metanolu prikazana je na slici 23. Unatoč izrazito malim spektralnim promjenama, obradom titracijskih podataka određena je konstanta stabilnosti kompleksa  $\text{MgL}^{2+}$  (tablica 2). Izrazito velika razlika u afinitetu liganda **L** za  $\text{Mg}^{2+}$  u MeCN i MeOH ( $\Delta \log K(\text{MgL}^{2+}; \text{MeCN}, \text{MeOH}) = 8,25$ ) upućuje na značajan utjecaj solvatacije na kompleksacijska svojstva **L**. Možda i najdominantniji doprinos tome je znatno jača solvatacija kationa u polarnim protičnim otapalima kao što su alkoholi, odnosno u ovom slučaju metanol, zbog čega je desolvatacija, a samim time i proces kompleksiranja znatno nepovoljniji.



**Slika 23.** a) Spektrofotometrijska titracija spoja **L** ( $c = 1,06 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) s  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$  ( $c = 1,05 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u metanolu;  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $V_0(\text{L}) = 2,2 \text{ cm}^3$ ;  $l = 1 \text{ cm}$ . Spektri su korigirani za razrjeđenje. b) Ovisnost apsorbancije otopine spoja **L** pri 326 nm o omjeru množina dodanog  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$  i spoja **L**. ■ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.

**Tablica 2.** Termodinamičke veličine kompleksiranja spoja **L** s kationima zemnoalkalijskih metala u metanolu pri 25 °C.

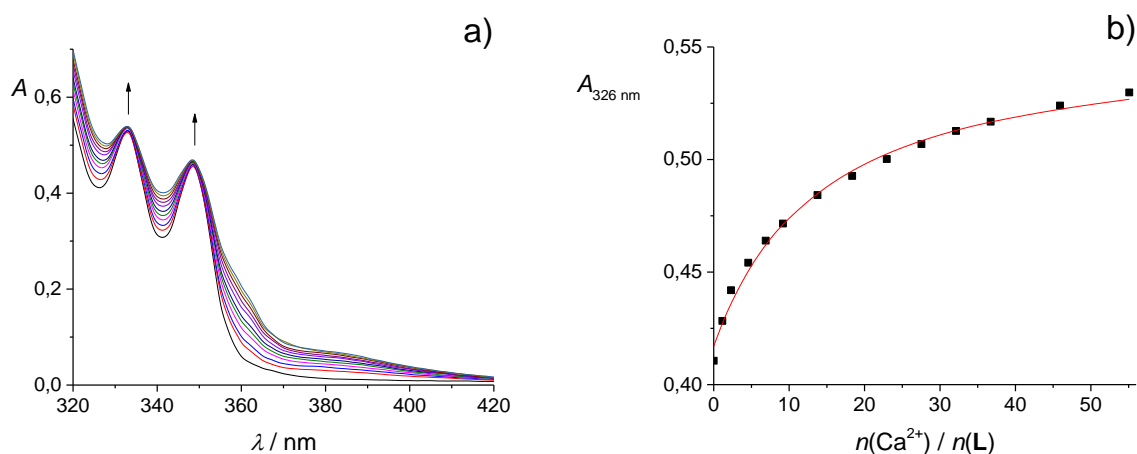
kation	$\log K^\circ(\text{ML}^{2+}) \pm \text{SE}$			$\frac{\Delta_r G^\circ \pm \text{SE}}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_r H^\circ \pm \text{SE}}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_r S^\circ \pm \text{SE}}{\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}}$
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>			
Mg <sup>2+</sup>	2,74 ± 0,02			-15,6 ± 0,1 <sup>a</sup>		
Ca <sup>2+</sup>	2,82 ± 0,02	2,15 ± 0,04		-16,1 ± 0,1 <sup>a</sup>		
Sr <sup>2+</sup>	3,29 ± 0,02	3,29 ± 0,02	3,49 ± 0,02	-19,9 ± 0,1 <sup>c</sup>	12,2 ± 0,4	108 ± 1
Ba <sup>2+</sup>	2,96 ± 0,01	2,69 ± 0,01	2,992 ± 0,002	-17,08 ± 0,01 <sup>c</sup>	13,6 ± 0,5	103 ± 2

SE = standardna pogreška aritmetičke sredine ( $N = 3$ )

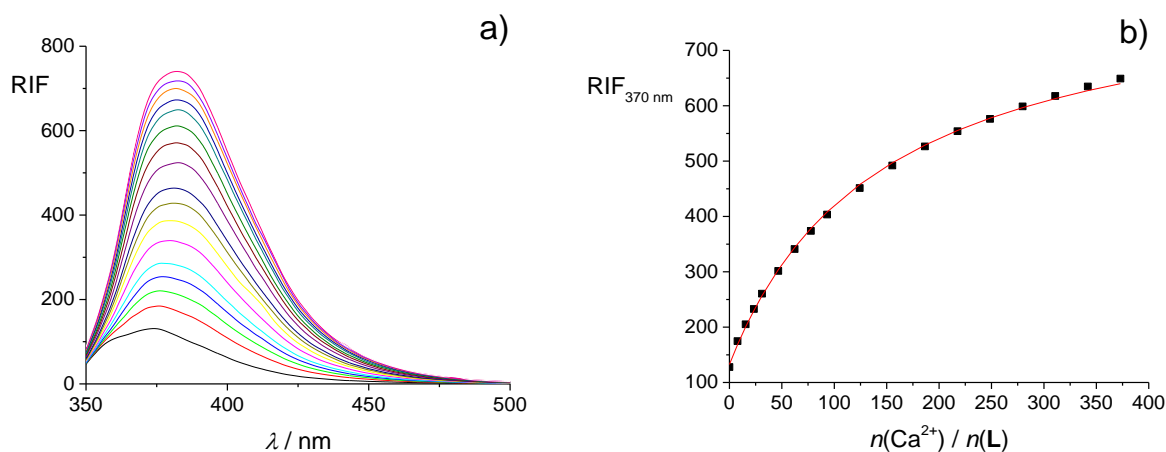
*a* spektrofotometrija, *b* fluorimetrija, *c* mikrokalorimetrija

Zbog izrazito malih promjena relativnog intenziteta fluorescencije uslijed kompleksiranja Mg<sup>2+</sup> u MeOH, podaci dobiveni fluorimetrijskom titracijom **L** s Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O bili su nedovoljno reproducibilni za određivanje afiniteta vezanja Mg<sup>2+</sup>, odnosno ne pokazuju smislenu ovisnost intenziteta fluorescencije o množini dodanog kationa sve do 350 ekvivalenata. Termodinamičke parametre nastajanja kompleksa MgL<sup>2+</sup> u metanolu nije bilo moguće odrediti kalorimetrijski budući da je proces približno izoentalpijski.

Konstanta stabilnosti kompleksa CaL<sup>2+</sup> određena je spektrofotometrijski (slika 24) i fluorimetrijski (slika 25) pri čemu dobivene konstante stabilnosti nisu u zadovoljavajućem slaganju (tablica 2). Moguć uzrok tome je da se fluorimetrijski pratila reakcija kompleksiranja u pobuđenom stanju.<sup>24,49</sup>



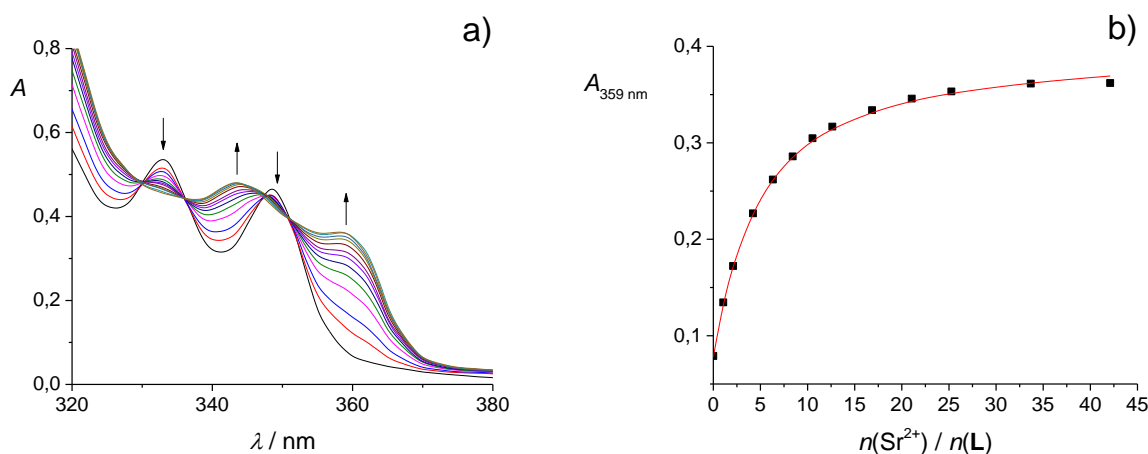
**Slika 24. a)** Spektrofotometrijska titracija spoja **L** ( $c = 1,06 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) s  $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $c = 1,07 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u metanolu;  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $V_0(\text{L}) = 2,2 \text{ cm}^3$ ;  $l = 1 \text{ cm}$ . Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost apsorbancije otopine spoja **L** pri 326 nm o omjeru množina dodanog  $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  i spoja **L**. ■ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.



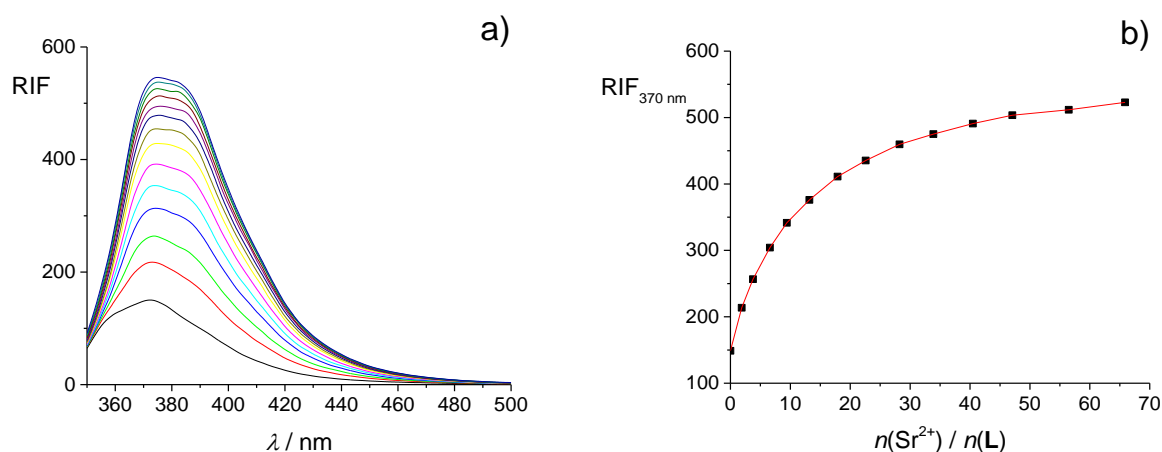
**Slika 25. a)** Fluorimetrijska titracija spoja **L** ( $c = 4,25 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ) s  $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $c = 3,30 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u metanolu;  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $V_0(\text{L}) = 2,5 \text{ cm}^3$ ;  $\lambda_{\text{ex}} = 330 \text{ nm}$ ; širine pukotina: ulazna 10 nm, izlazna 10 nm. Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost relativnog intenziteta fluorescencije otopine spoja **L** pri 370 nm o omjeru množina dodanog  $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  i spoja **L**. ■ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.

Kalorimetrijski nije bilo moguće odrediti ni konstantu stabilnosti kompleksa  $\text{CaL}^{2+}$ , ni entalpiju reakcije kompleksiranja, budući da su promjene entalpije uslijed razrjeđenja  $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  iznosom izrazito bliske promjenama entalpije uslijed kompleksiranja.

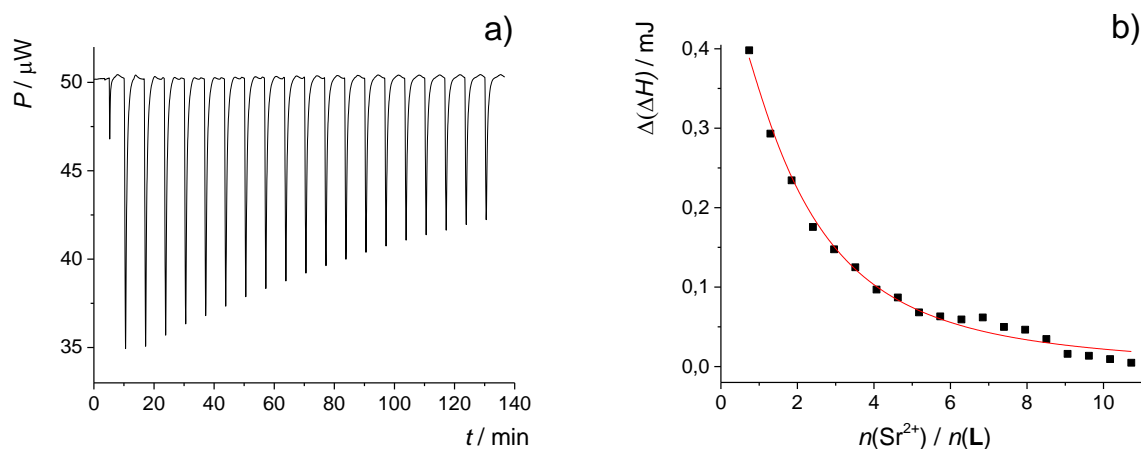
Za razliku od  $\text{CaL}^{2+}$ , konstante stabilnosti kompleksa  $\text{SrL}^{2+}$  određene spektrofotometrijski (slika 26) i fluorimetrijski (slika 27) u izvrsnom su slaganju (tablica 2). Vrijedi uočiti da je porast intenziteta fluorescencije uslijed kompleksiranja  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Sr}^{2+}$  u metanolu znatno manji nego u acetonitrilu. Kalorimetrijski određena  $\log K(\text{SrL}^{2+})$  (tablica 2, slika 28) značajnije odstupa od konstanti određenih spektrofotometrijski i fluorimetrijski. Moguć uzrok tome su i velike topline razrjeđenja otopine  $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$  i male toplinske promjene uslijed kompleksiranja. Za razliku od kompleksiranja  $\text{Sr}^{2+}$  u MeCN, u MeOH je reakcija tog kationa s **L** entalpijski nepovoljna i samim time entropijski kontrolirana, pri čemu je entropijski doprinos ( $T\Delta_r S^\circ = 32,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) 2,6 puta veći od entalpijskog ( $\Delta_r H^\circ = 13,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Razumno je pretpostaviti da je to posljedica entalpijski znatno povoljnije solvatacije  $\text{Sr}^{2+}$  u metanolu ( $\Delta_f H^\circ(\text{Sr}^{2+}, \text{MeCN} \rightarrow \text{MeOH}) = -61,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).<sup>50</sup>



**Slika 26.** a) Spektrofotometrijska titracija spoja **L** ( $c = 1,04 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) sa  $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$  ( $c = 9,80 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u metanolu;  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $V_0(\text{L}) = 2,2 \text{ cm}^3$ ;  $l = 1 \text{ cm}$ . Spektri su korigirani za razrjeđenje. b) Ovisnost apsorbancije otopine spoja **L** pri 359 nm o omjeru množina dodanog  $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$  i spoja **L**. ■ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.



**Slika 27. a)** Fluorimetrijska titracija spoja **L** ( $c = 4,16 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ) sa  $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$  ( $c = 9,79 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u metanolu;  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $V_0(\text{L}) = 2,5 \text{ cm}^3$ ;  $\lambda_{\text{ex}} = 330 \text{ nm}$ ; širine pukotina: ulazna 10 nm, izlazna 10 nm. Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost relativnog intenziteta fluorescencije otopine spoja **L** pri 370 nm o omjeru množina dodanog  $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$  i spoja **L**. ■ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.

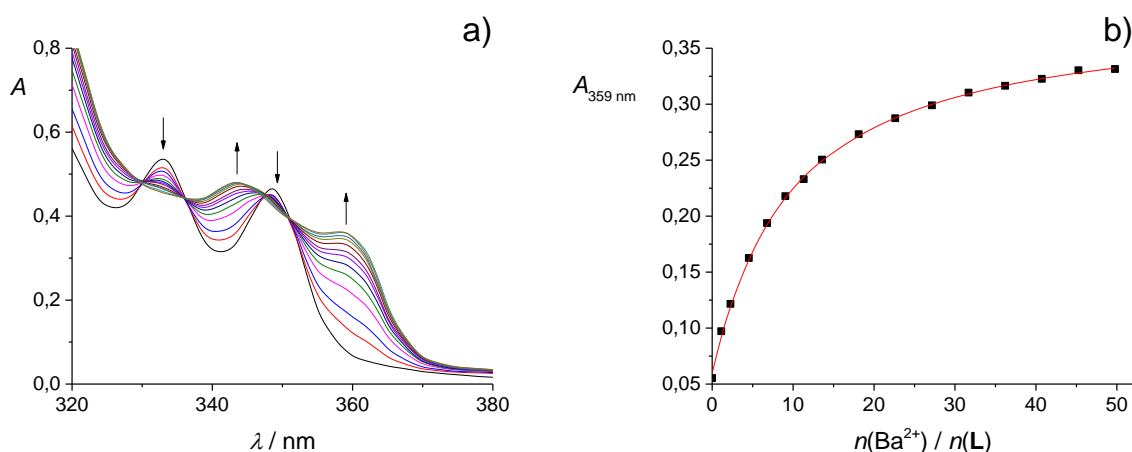


**Slika 28. a)** Termogram mikrokalorimetrijske titracije spoja **L** ( $c = 1,53 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) sa  $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$  ( $c = 8,06 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u metanolu;  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $V(\text{L}) = 1,42 \text{ cm}^3$ . **b)** Ovisnost sukcesivne promjene entalpije o omjeru množina dodanog  $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$  i spoja **L**. ■ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.

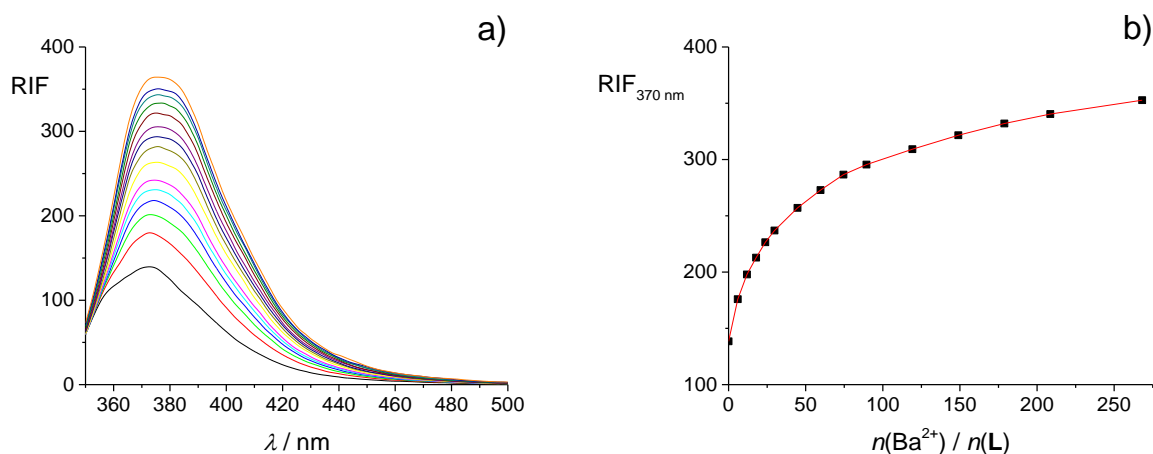
Konstanta stabilnosti kompleksa  $\text{BaL}^{2+}$  u metanolu određena je svima trima korištenim metodama (tablica 2, slike 29–31). One određene spektrofotometrijski i mikrokalorimetrijski u dobrom su slaganju, dok je konstanta određena fluorimetrijski nešto manja. Budući da su dobiveni podaci posve reproducibilni, moguć uzrok tome je, kao što je spomenuto i kod  $\text{Ca}^{2+}$  u



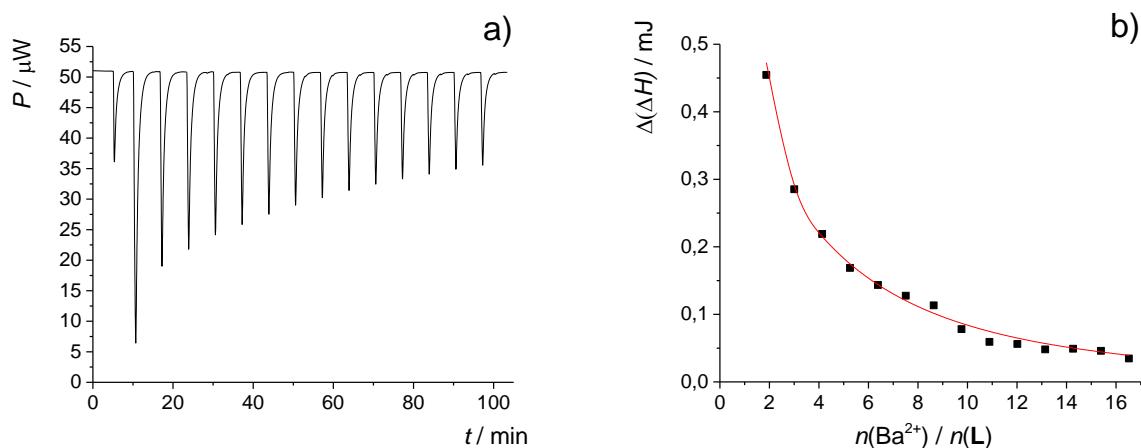
metanolu, da se zapravo pratila reakcija kompleksiranja  $\text{Ba}^{2+}$  s **L** u pobuđenom stanju. Odnos entalpijskog ( $\Delta_r H^\circ = 13,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) i entropijskog doprinosa ( $T\Delta_r S^\circ = 30,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) Gibbsovoj energiji reakcije kompleksiranja približno je sličan kao kod  $\text{Sr}^{2+}$ , no stabilnost kompleksa  $\text{BaL}^{2+}$  nešto je manja od  $\text{SrL}^{2+}$ , budući da su oba doprinosa u slučaju  $\text{Ba}^{2+}$  nepovoljnija.



**Slika 29. a)** Spektrofotometrijska titracija spoja **L** ( $c = 1,04 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) s  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$  ( $c = 1,04 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u metanolu;  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $V_0(\mathbf{L}) = 2,2 \text{ cm}^3$ ;  $l = 1 \text{ cm}$ . Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost apsorbancije otopine spoja **L** pri 359 nm o omjeru množina dodanog  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$  i spoja **L**. ■ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.



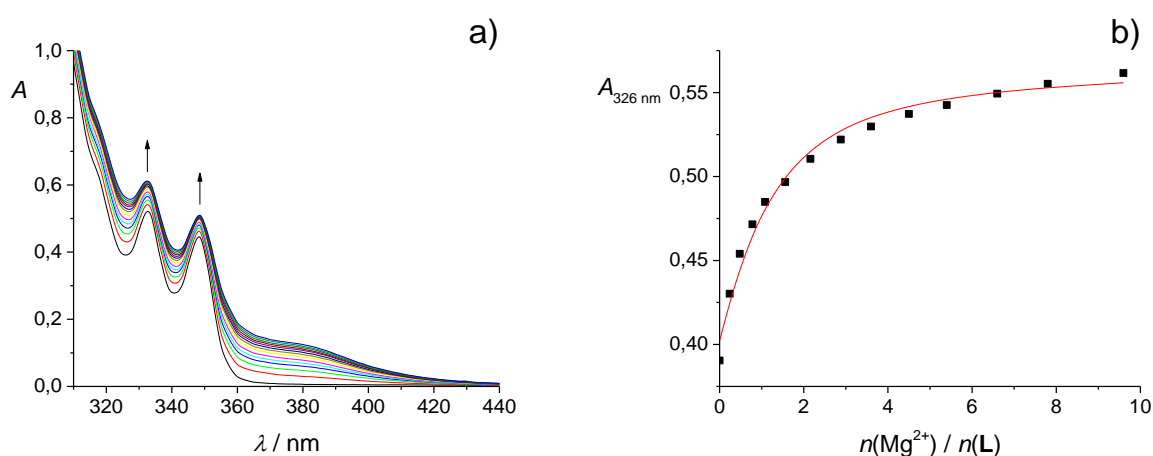
**Slika 30. a)** Fluorimetrijska titracija spoja **L** ( $c = 4,16 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ) s  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$  ( $c = 3,10 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u metanolu;  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $V_0(\mathbf{L}) = 2,5 \text{ cm}^3$ ;  $\lambda_{\text{ex}} = 330 \text{ nm}$ ; širine pukotina: ulazna 10 nm, izlazna 10 nm. Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost relativnog intenziteta fluorescencije otopine spoja **L** pri 370 nm o omjeru množina dodanog  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$  i spoja **L**. ■ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.



**Slika 31. a)** Termogram mikrokolorimetrijske titracije spoja **L** ( $c = 1,53 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) s  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$  ( $c = 1,64 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u metanolu;  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $V(\mathbf{L}) = 1,42 \text{ cm}^3$ . **b)** Ovisnost sukcesivne promjene entalpije o omjeru množina dodanog  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$  i spoja **L**. ■ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.

## 4.1.3. Otopalo: etanol

Konstantu stabilnosti kompleksa  $\text{MgL}^{2+}$  u etanolu bilo je moguće odrediti isključivo spektrofotometrijski (tablica 3, slika 32), unatoč malim spektralnim promjenama, kao što je bio slučaj i kod  $\text{Mg}^{2+}$  u MeOH. Analogno tome, fluorimetrijski dobiveni podaci bili su nereproducibilni zbog izrazito malih promjena relativnog intenziteta fluorescencije uslijed dodatka titransa. Kako u MeCN i MeOH, tako i u EtOH nije bilo moguće kalorimetrijski odrediti entalpiju kompleksiranja  $\text{Mg}^{2+}$  i konstantu stabilnosti nastalog kompleksa, čemu je uzrok velika entalpija razrjeđenja  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  i u etanolu. Vidljivo je da je konstanta stabilnosti  $\text{MgL}^{2+}$  u etanolu gotovo 1,5 red veličine veća od one u metanolu ( $\Delta \log K(\text{MgL}^{2+}; \text{EtOH}, \text{MeOH}) = 1,41$ ). Jedan od mogućih, ako ne i najvjerojatniji uzrok tome, jest bolja solvatacija  $\text{Mg}^{2+}$  u metanolu nego u etanolu, odnosno za reakciju kompleksiranja daleko povoljnija desolvatacija kationa u etanolu.



**Slika 32.** a) Spektrofotometrijska titracija spoja **L** ( $c = 1,09 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) s  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $c = 2,88 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u etanolu;  $\mathcal{G} = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $V_0(\text{L}) = 2,2 \text{ cm}^3$ ;  $l = 1 \text{ cm}$ . Spektri su korigirani za razrjeđenje. b) Ovisnost apsorbancije otopine spoja **L** pri 326 nm o omjeru množina dodanog  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  i spoja **L**. ■ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.

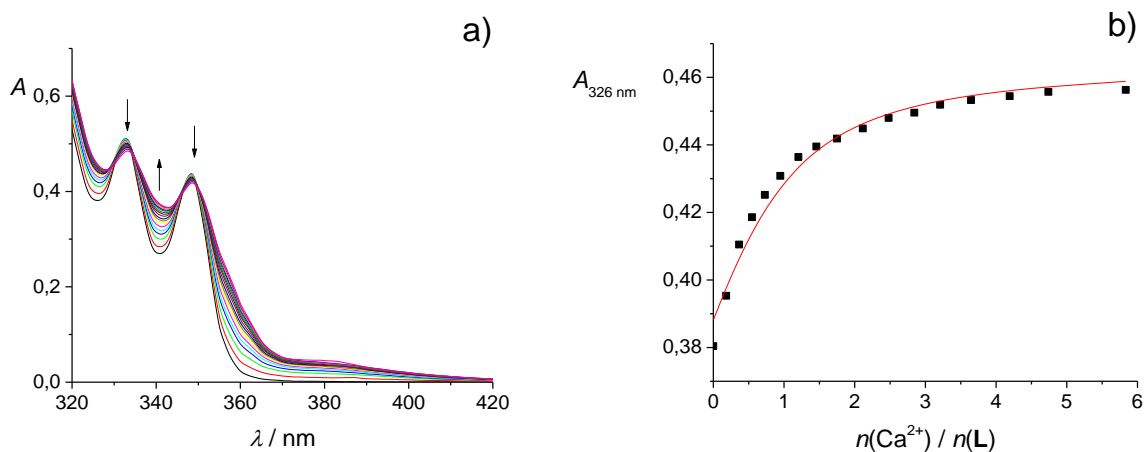
**Tablica 3.** Termodinamičke veličine kompleksiranja spoja **L** s kationima zemnoalkalijskih metala u etanolu pri 25 °C.

kation	$\log K^\circ(\text{ML}^{2+}) \pm \text{SE}$			$\frac{\Delta_r G^\circ \pm \text{SE}}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_r H^\circ \pm \text{SE}}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_r S^\circ \pm \text{SE}}{\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}$
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>			
Mg <sup>2+</sup>	4,15 ± 0,02			-23,7 ± 0,1 <sup>a</sup>		
Ca <sup>2+</sup>	4,33 ± 0,02	3,78 ± 0,01	4,30 ± 0,05	-24,6 ± 0,3 <sup>c</sup>	7,2 ± 0,5	107 ± 1
Sr <sup>2+</sup>	5,20 ± 0,02	5,25 ± 0,01	>5	-27,7 ± 0,2 <sup>a</sup>		
Ba <sup>2+</sup>	4,85 ± 0,03	4,87 ± 0,02	4,95 ± 0,01	-28,28 ± 0,05 <sup>c</sup>	5,7 ± 0,2	114 ± 1

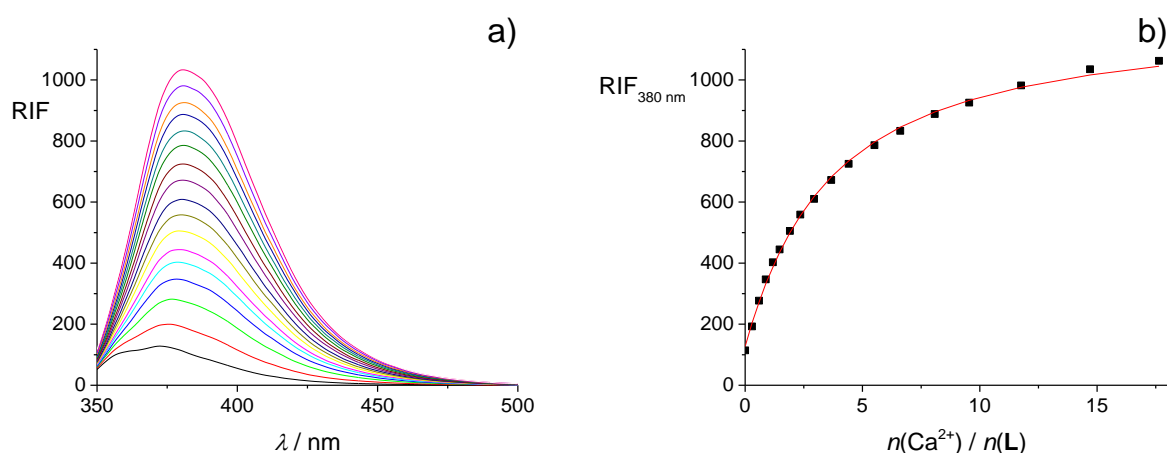
SE = standardna pogreška aritmetičke sredine ( $N = 3$ )

*a* spektrofotometrija, *b* fluorimetrija, *c* mikrokalorimetrija

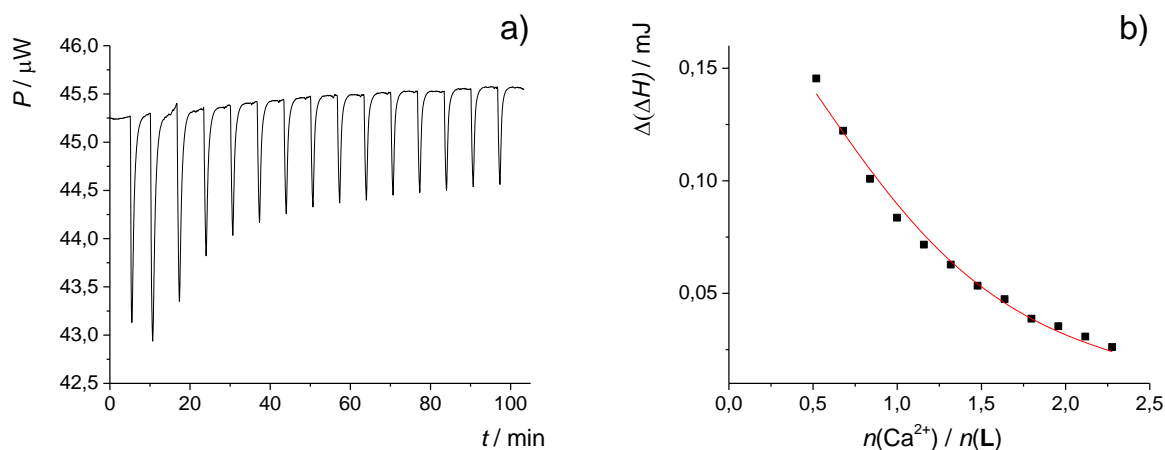
Za razliku od Mg<sup>2+</sup>, proces kompleksiranja Ca<sup>2+</sup> u etanolu bilo je moguće kvantitativno okarakterizirati spektrofotometrijski (slika 33), fluorimetrijski (slika 34) i mikrokalorimetrijski (slika 35). Odnos određenih konstanti ravnoteže sličan je onom u metanolu – spektrofotometrijski i mikrokalorimetrijski dobivene konstante stabilnosti CaL<sup>2+</sup> u dovoljno su dobrom slaganju, dok ona fluorimetrijski određena značajnije odstupa od njih.



**Slika 33.** **a)** Spektrofotometrijska titracija spoja **L** ( $c = 1,09 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) s  $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $c = 1,75 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u etanolu;  $\mathcal{G} = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $V_0(\text{L}) = 2,2 \text{ cm}^3$ ;  $l = 1 \text{ cm}$ . Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost apsorbancije otopine spoja **L** pri 326 nm o omjeru množina dodanog  $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  i spoja **L**. ■ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.



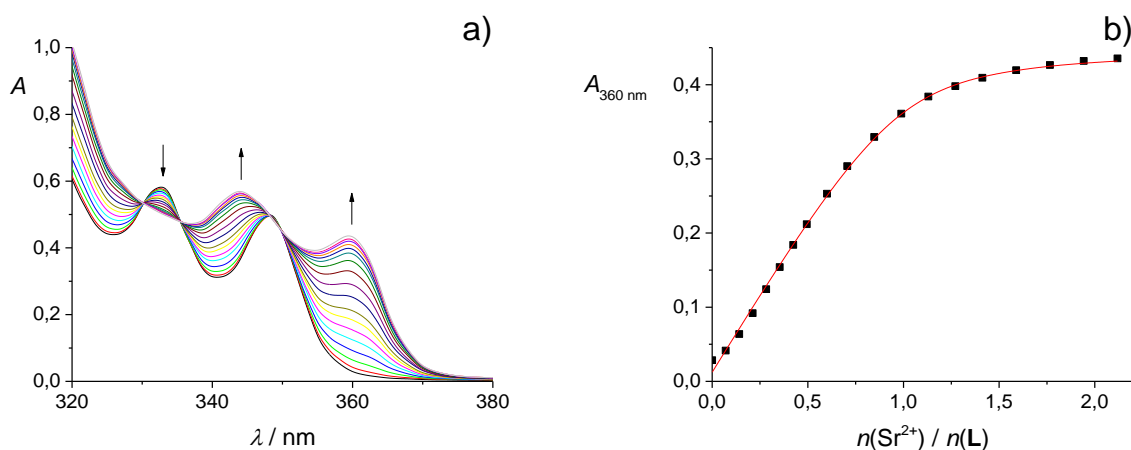
**Slika 34. a)** Fluorimetrijska titracija spoja **L** ( $c = 4,77 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ) s  $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $c = 1,75 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u etanolu;  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $V_0(\text{L}) = 2,5 \text{ cm}^3$ ;  $\lambda_{\text{ex}} = 330 \text{ nm}$ ; širine pukotina: ulazna 10 nm, izlazna 10 nm. Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost relativnog intenziteta fluorescencije otopine spoja **L** pri 384 nm o omjeru množina dodanog  $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  i spoja **L**. ■ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.



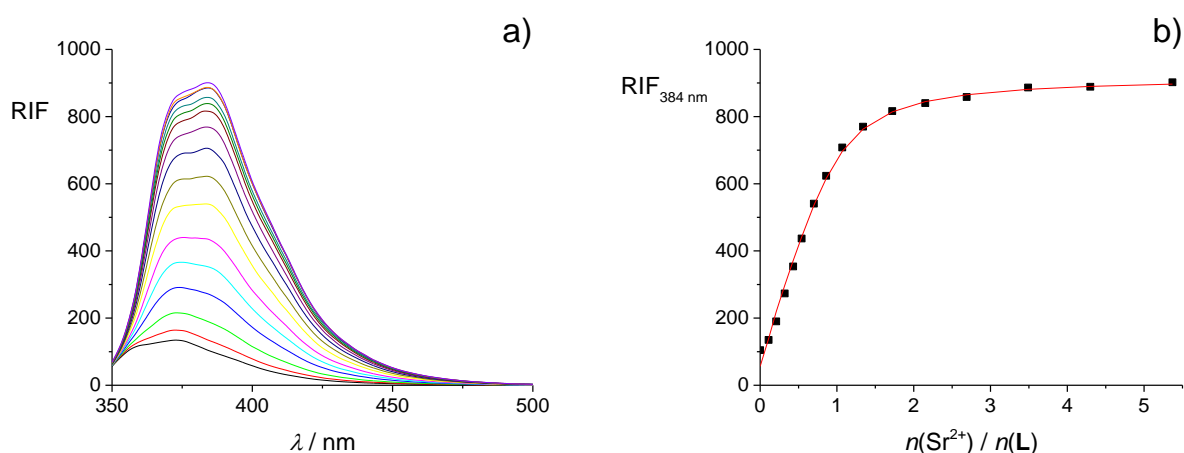
**Slika 35. a)** Termogram mikrokolorimetrijske titracije spoja **L** ( $c = 1,52 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) s  $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $c = 1,74 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u etanolu;  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $V(\text{L}) = 1,42 \text{ cm}^3$ . **b)** Ovisnost sukcesivne promjene entalpije o omjeru množina dodanog  $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  i spoja **L**. ■ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.

Kompleksiranje  $\text{Sr}^{2+}$  u etanolu istraženo je spektrofotometrijski (slika 36) i fluorimetrijski (slika 37) pri čemu su dobivene konstante stabilnosti kompleksa  $\text{BaL}^{2+}$  (tablica 3) u dobrom slaganju. Kalorimetrijsko istraživanje kompleksiranja  $\text{Sr}^{2+}$  u etanolu nije dalo zadovoljavajuće rezultate. Iako toplinske promjene uslijed titracije slijede određeni trend, dobiveni eksperimentalni podaci

nisu se mogli zadovoljavajuće opisati pretpostavljenim modelom, a na temelju tih podataka izračunane konstante gotovo su i dva reda veličine manje od onih određenih spektrofotometrijski i fluorimetrijski. Mogući razlog tome je velika toplina razrjeđenja  $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$ , ali i taloženje komponenti smjese uslijed titracije, koje je uočeno isključivo sa  $\text{Sr}^{2+}$ .

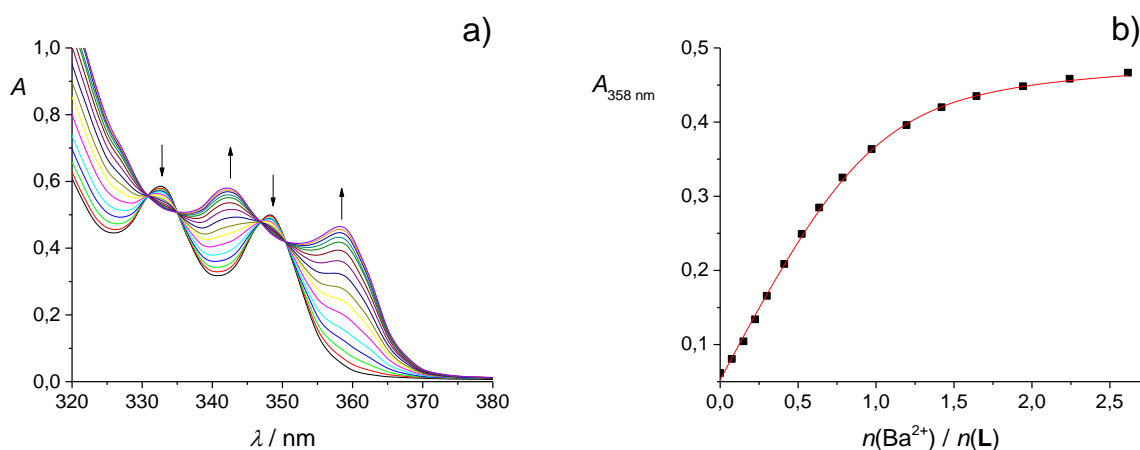


**Slika 36.** a) Spektrofotometrijska titracija spoja **L** ( $c = 1,26 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) sa  $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$  ( $c = 1,96 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u etanolu;  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $V_0(\text{L}) = 2,2 \text{ cm}^3$ ;  $l = 1 \text{ cm}$ . Spektri su korigirani za razrjeđenje. b) Ovisnost apsorbancije otopine spoja **L** pri 360 nm o omjeru množina dodanog  $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$  i spoja **L**.

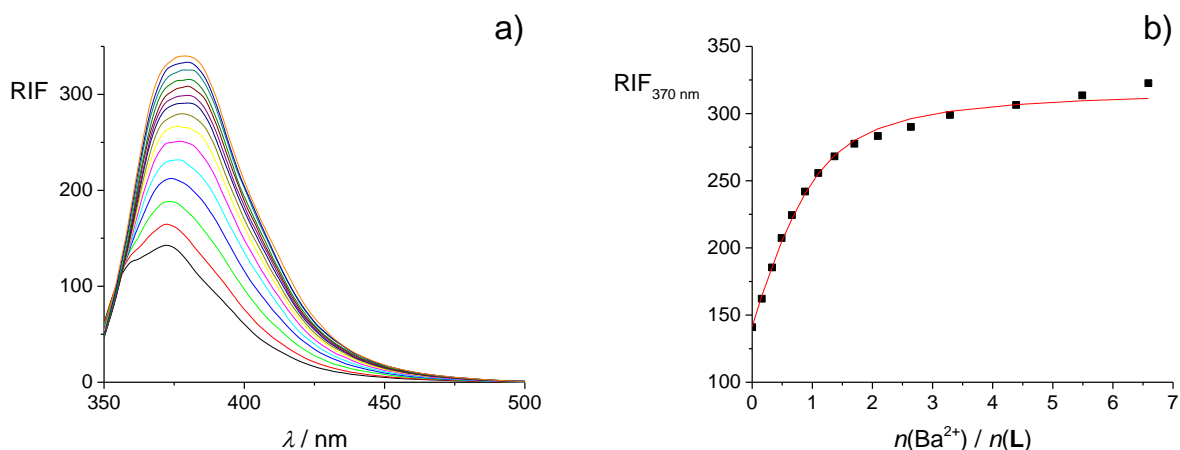


**Slika 37. a)** Fluorimetrijska titracija spoja **L** ( $c = 4,77 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ) sa  $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $c = 1,28 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u etanolu;  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $V_0(\text{L}) = 2,5 \text{ cm}^3$ ;  $\lambda_{\text{ex}} = 330 \text{ nm}$ ; širine pukotina: ulazna 10 nm, izlazna 10 nm. Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost relativnog intenziteta fluorescencije otopine spoja **L** pri 384 nm o omjeru množina dodanog  $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  i spoja **L**.

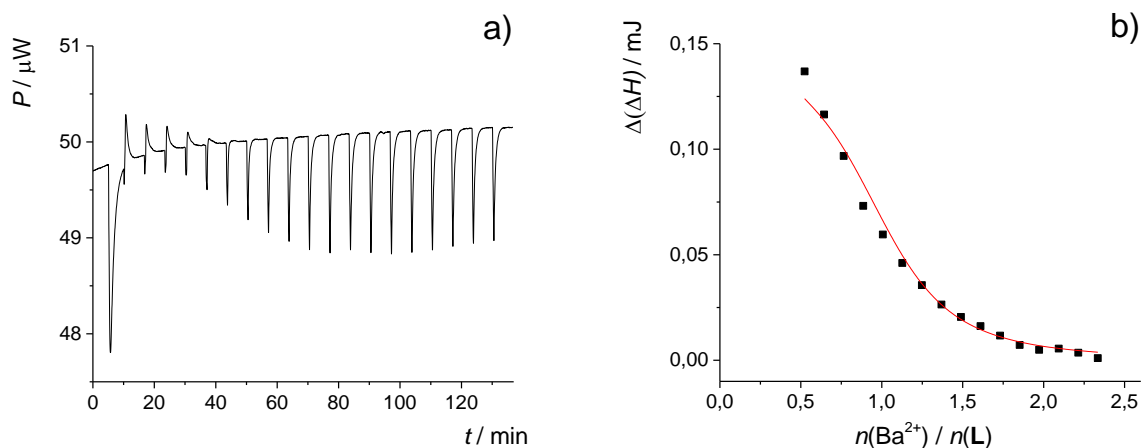
Afinitet liganda **L** za kation  $\text{Ba}^{2+}$  u etanolu bilo je moguće kvantitativno ispitati svima trima korištenim metodama (slike 38–40), pri čemu su određene konstante stabilnosti kompleksa  $\text{BaL}^{2+}$  u vrlo dobrom slaganju.



**Slika 38. a)** Spektrofotometrijska titracija spoja **L** ( $c = 1,26 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) s  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$  ( $c = 2,08 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u etanolu;  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $V_0(\text{L}) = 2,2 \text{ cm}^3$ ;  $l = 1 \text{ cm}$ . Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost apsorbancije otopine spoja **L** pri 358 nm o omjeru množina dodanog  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$  i spoja **L**.



**Slika 39. a)** Fluorimetrijska titracija spoja **L** ( $c = 4,77 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ) s  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$  ( $c = 1,31 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u etanolu;  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $V_0(\text{L}) = 2,5 \text{ cm}^3$ ;  $\lambda_{\text{ex}} = 330 \text{ nm}$ ; širine pukotina: ulazna 10 nm, izlazna 10 nm. Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost relativnog intenziteta fluorescencije otopine spoja **L** pri 370 nm o omjeru množina dodanog  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$  i spoja **L**.



**Slika 40. a)** Termogram mikrokolorimetrijske titracije spoja **L** ( $c = 1,61 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) s  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$  ( $c = 1,85 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u etanolu;  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $V(\text{L}) = 1,42 \text{ cm}^3$ . **b)** Ovisnost sukcesivne promjene entalpije o omjeru množina dodanog  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$  i spoja **L**. ■ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.



4.1.4. Utjecaj otapala na kompleksiranje liganda **L** s kationima zemnoalkalijskih metala

Termodinamički parametri kompleksiranja liganda **L** s kationima zemnoalkalijskih metala u acetonitrilu, metanolu i etanolu pri 25 °C objedinjeni su u tablici 4.

**Tablica 4.** Termodinamičke veličine kompleksiranja spoja **L** s kationima zemnoalkalijskih metala u acetonitrilu, metanolu i etanolu pri 25 °C.

otapalo	kation	$\log K^\circ(\text{ML}^{2+})$	$\frac{\Delta_r G^\circ}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_r H^\circ}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{T\Delta_r S^\circ}{\text{kJ mol}^{-1}}$
MeCN	Mg <sup>2+</sup>	10,99 <sup>a</sup>	-62,7 <sup>a</sup>		
	Ca <sup>2+</sup>	11,65 <sup>a</sup>	-66,5 <sup>a</sup>	-49,4	17,1
	Sr <sup>2+</sup>	11,17 <sup>a</sup>	-63,7 <sup>a</sup>	-37,3	26,4
	Ba <sup>2+</sup>	9,66 <sup>a</sup>	-55,2 <sup>a</sup>	-28,0	27,2
MeOH	Mg <sup>2+</sup>	2,74 <sup>a</sup>	-15,6 <sup>a</sup>		
	Ca <sup>2+</sup>	2,82 <sup>a</sup>	-16,12 <sup>a</sup>		
	Sr <sup>2+</sup>	3,49 <sup>b</sup>	-19,9 <sup>b</sup>	12,2	32,1
	Ba <sup>2+</sup>	2,99 <sup>b</sup>	-17,08 <sup>b</sup>	13,6	30,7
EtOH	Mg <sup>2+</sup>	4,15 <sup>a</sup>	-23,7 <sup>a</sup>		
	Ca <sup>2+</sup>	4,30 <sup>b</sup>	-24,6 <sup>b</sup>	7,2	31,8
	Sr <sup>2+</sup>	5,20 <sup>a</sup>	-27,7 <sup>a</sup>		
	Ba <sup>2+</sup>	4,95 <sup>b</sup>	-28,28 <sup>b</sup>	5,7	34,0

*a* spektrofotometrija, *b* kalorimetrija

Podaci navedeni u tablici 4 upućuju na izrazito značajan utjecaj otapala na kompleksiranje kationa M<sup>2+</sup> (M = Mg, Ca, Sr, Ba) s ligandom **L**. Konstante stabilnosti nastalih kompleksa daleko su najveće u acetonitrilu, četiri do osam redova veličine manje u etanolu, odnosno čak šest do devet redova veličine manje u metanolu. Stabilnost istraživanih kompleksa smanjuje se u nizu Ca<sup>2+</sup> > Sr<sup>2+</sup> ≈ Mg<sup>2+</sup> > Ba<sup>2+</sup> (MeCN), Sr<sup>2+</sup> > Ba<sup>2+</sup> ≈ Ca<sup>2+</sup> ≈ Mg<sup>2+</sup> (MeOH), odnosno Sr<sup>2+</sup> > Ba<sup>2+</sup> > Ca<sup>2+</sup> ≈ Mg<sup>2+</sup> (EtOH). Budući da je vezno mjesto kaliks[4]arena među alkalijskim kationima veličinom najkompatibilnije kationu Na<sup>+</sup> (ref. 15 i 16), koji je veličinom gotovo jednak kationu Ca<sup>2+</sup>, za očekivati je da će upravo kompleks CaL<sup>2+</sup> biti najstabilniji u acetonitrilu, što je i opaženo. S druge strane, u metanolu i etanolu najstabilniji je kompleks SrL<sup>2+</sup>, što je najvjerojatnije većim dijelom posljedica slabije solvatacije većih kationa u tim

otapalima, odnosno u ovom slučaju  $\text{Sr}^{2+}$  u odnosu na  $\text{Ca}^{2+}$ . U nizu kationa unutar istog otapala nije pretjerano izražena selektivnost liganda, odnosno konstante ravnoteže reakcija kompleksiranja prilično su bliske. Najveće razlike u afinitetu vezanja su između  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Ba}^{2+}$  u acetonitrilu ( $K(\text{CaL}^{2+}) / K(\text{BaL}^{2+}) = 98$ ) i  $\text{Sr}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$  u etanolu ( $K(\text{SrL}^{2+}) / K(\text{MgL}^{2+}) = 11$ ), koje su same po sebi relativno male da bi se moglo govoriti o selektivnosti prema nekom od kationa (omjeri konstanti stabilnosti kompleksa za sve ostale parove kationa unutar istog otapala manji su od jednog reda veličine). Iz takvog se trenda i neselektivnosti liganda da zaključiti da doprinos kompatibilnosti veznog mjesta kaliks[4]arena **L** i kationa nije toliko izražen kod zemnoalkalijskih kationa u odnosu na alkalijske, odnosno da je vjerojatno doprinos drugih faktora, poput solvatacije i inkluzije molekula otapala u hidrofobnu kaliksarensku šupljinu izraženiji. Iako su konstante stabilnosti određene barem jednom od tri uporabljenih metoda za sve katione u svim otapalima, zbog velikih toplina razrjeđenja otopina zemnoalkalijskih soli entalpiju i entropiju reakcija kompleksiranja bilo je moguće odrediti samo za neke od kationa. U acetonitrilu su procesi kompleksiranja i entalpijski i entropijski povoljni, dok su u metanolu i etanolu reakcije endotermne te entropijski povoljnije nego u acetonitrilu.

Zanimljivo je usporediti termodinamičke parametre reakcija kompleksiranja zemnoalkalijskih kationa s onima prethodno određenima za alkalijske katione<sup>48</sup> (tablice 4 i 5), posebice one koji odgovaraju kationima usporedivih ionskih radijusa (ionski radijus kationa ( $\text{KB} = 6$ ) / pm:  $\text{Mg}^{2+}$  72,  $\text{Li}^+$  76,  $\text{Ca}^{2+}$  100,  $\text{Na}^+$  102,  $\text{Sr}^{2+}$  118,  $\text{Ba}^{2+}$  135,  $\text{K}^+$  138)<sup>51</sup>. Kako bi se detaljnije razmotrio utjecaj otapala na solvataciju kationa, Gibbsove energije, entalpije i entropije transfera navedenih kationa dane su u tablici 6.

**Tablica 5.** Termodinamičke veličine kompleksiranja spoja **L** s kationima alkalijskih metala u acetonitrilu, metanolu i etanolu pri 25 °C.<sup>48</sup>

otapalo	kation	$\log K^\circ (\text{ML}^+)$	$\frac{\Delta_r H^\circ}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{T\Delta_r S^\circ}{\text{kJ mol}^{-1}}$
MeCN	Li <sup>+</sup>	10,92	-33,66	28,7
	Na <sup>+</sup>	10,50	-52,09	7,87
	K <sup>+</sup>	6,35	-32,0	4,17
MeOH	Li <sup>+</sup>	3,15	≈ 0	
	Na <sup>+</sup>	5,80	-30,4	2,98
	K <sup>+</sup>	3,712	-23,6	-2,4
EtOH	Li <sup>+</sup>	3,66	10,5	31
	Na <sup>+</sup>	5,99	-22,4	11,9
	K <sup>+</sup>	4,37	-16,9	8,05

**Tablica 6.** Termodinamičke veličine transfera kationa zemnoalkalijskih i alkalijskih metala iz metanola i etanola u acetonitril pri 25 °C.

$M^{2+}$	$\frac{\Delta_t G^\circ (M^{2+})}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_t H^\circ (M^{2+})}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_t S^\circ (M^{2+})}{\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}$	$M^+$	$\frac{\Delta_t G^\circ (M^+)}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_t H^\circ (M^+)}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_t S^\circ (M^+)}{\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}$
MeOH → MeCN	Mg <sup>2+</sup>			Li <sup>+</sup>	21 <sup>a</sup>	13,7 <sup>a</sup>	-26,8 <sup>a</sup>
	Ca <sup>2+</sup>	42 <sup>a</sup> 66,8 <sup>b</sup>	71,6 <sup>a</sup>	Na <sup>+</sup>	7 <sup>a</sup>	7,4 <sup>a</sup>	-1,0 <sup>a</sup>
	Sr <sup>2+</sup>		61,7 <sup>a</sup>				
	Ba <sup>2+</sup>	40 <sup>a</sup>	53 <sup>a</sup>	49,6 <sup>a</sup>	K <sup>+</sup>	-2 <sup>a</sup>	-3,9 <sup>a</sup>
EtOH → MeCN	Mg <sup>2+</sup>			Li <sup>+</sup>	14 <sup>a</sup>	12,2 <sup>a</sup>	-10,1 <sup>a</sup>
	Ca <sup>2+</sup>			Na <sup>+</sup>	1 <sup>a</sup>	6,1 <sup>a</sup>	12,4 <sup>a</sup>
	Ba <sup>2+</sup>	18 <sup>a</sup>	-2,2 <sup>a</sup>	-67,8 <sup>a</sup>	K <sup>+</sup>	-8 <sup>a</sup>	-3,3 <sup>a</sup>

*a* ref. 50; *b* ref. 52

Budući da podaci o solvataciji liganda i nastalih kompleksa u navedenim otapalima nisu dostupni, a svi su parametri transfera kationa  $M^{2+}$  ( $M = \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$ ) iz metanola i etanola u acetonitril dostupni isključivo za  $\text{Ba}^{2+}$ , dobivene termodinamičke parametre reakcija

kompleksiranja nije moguće detaljnije objasniti. Unatoč tome, na temelju solvatacije kationa kvalitativno je razumno pretpostaviti da su procesi kompleksiranja mahom entropijski povoljni zbog desolvatacije vrlo dobro solvatiranih kationa, pri čemu je to vrlo vjerojatno i jedan od važnih uzroka entalpijski nepovoljnog doprinosa Gibbssoj energiji reakcija kompleksiranja u MeOH i EtOH (u MeCN je to znatno manje izraženo). Iz podataka navedenih u tablici 6 vidljivo je da su termodinamički parametri transfera  $Ba^{2+}$  iz MeOH i EtOH u MeCN iznosom daleko veći nego kod  $K^+$  (usporedivog ionskog radijusa), što je u skladu s uočenim izraženijim utjecajem otapala na doseg reakcija kompleksiranja tih kationa. Razliku u solvataciji ostalih zemnoalkalijskih metala nije moguće detaljnije komentirati zbog nedostupnosti odgovarajućih podataka, no za očekivati je da će utjecaj otapala u slučaju tih kationa biti znatno veći od onog za alkalijske katione.

Konstante ravnoteže reakcija kompleksiranja u MeCN izrazito su velike u usporedbi s MeOH i EtOH za obje skupine kationa, no u slučaju iona alkalijskih metala razlika u termodinamičkoj stabilnosti kompleksa u metanolu i etanolu je znatno manja, što sugerira na izraženiji utjecaj otapala i solvatacije kod zemnoalkalijskih metala. Najstabilniji kompleksi u acetonitrilu su  $CaL^{2+}$  i  $LiL^+$ , dok su u metanolu i etanolu najstabilniji kompleksi s nešto većim kationima ( $SrL^{2+}$  i  $NaL^+$ ). Moguć razlog tome je već spomenuta daleko jača solvatacija manjih kationa u otapalima poput MeOH i EtOH, što je u skladu s pozitivnim vrijednostima  $\Delta_r G(M^{n+}, ROH \rightarrow MeCN)$  navedenim u tablici 6, zbog čega je kompleksiranje manjih kationa nepovoljnije. Uspoređuju li se konstante stabilnosti kompleksa spoja  $L$  s kationima bliskih ionskih radijusa, može se uočiti da su za vrste  $ML^{2+}$  u MeCN nešto veće od onih za  $ML^+$ , pri čemu je najveća razlika uočena u slučaju usporedbe  $Ba^{2+}$  i  $K^+$  ( $\Delta \log K(BaL^{2+}, KL^+) = 3,31$ ). Iako ta opažanja nije moguće objasniti isključivo na temelju razlike u solvataciji kationa, razumno je pretpostaviti da zamjetno veću ulogu u određivanju dosega reakcija vezanja iona  $M^{2+}$  igraju elektrostatske interakcije i (de)solvatacija kationa, zbog čega su utjecaj kompatibilnosti veličine veznog mjesta kaliks[4]arena, a samim time i selektivnost liganda, manje izraženi.

Reakcije kompleksiranja svih navedenih kationa u MeCN su entalpijski i entropijski povoljne, pri čemu je entropijski doprinos daleko izraženiji kod zemnoalkalijskih metala, što se najbolje vidi na primjeru većih kationa ( $Sr^{2+}$  i  $Ba^{2+}$ , tablica 4). Za razliku od MeCN, MeOH i EtOH daleko bolje solvatiraju polarne i nabijene vrste pa je za očekivati je da će desolvatacija kationa biti entalpijski daleko nepovoljniji proces u alkoholima, što je u skladu s podacima

danim u tablici 6 i posve sigurno u velikoj mjeri doprinosi smanjenju stabilnosti kompleksa s **L**. U metanolu su razlike u stabilnosti kompleksa s kationima alkalijskih i zemnoalkalijskih metala daleko izraženije nego što je to slučaj u etanolu, što se posebno očituje usporede li se  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Na}^+$  (usporedivih ionskih radijusa), pri čemu je konstanta stabilnosti kompleksa  $\text{NaL}^+$  gotovo tri reda veličine veća od one za  $\text{CaL}^{2+}$  u metanolu, odnosno nešto manje od dva reda veličine veća u etanolu. Dobiveni termodinamički parametri reakcija kompleksiranja u skladu su sa znatno izraženijom razlikom u solvatirajućim svojstvima MeOH spram EtOH kod zemnoalkalijskih u odnosu na alkalijske katione. To je vidljivo iz odnosa konstanti stabilnosti kompleksa u ta dva otapala, koje su u slučaju alkalijskih kationa vrlo bliske ( $\Delta \log K(\text{NaL}^+; \text{EtOH}, \text{MeOH}) = 0,19$ ), dok se kod zemnoalkalijskih kationa parametri bitno značajnije razlikuju ( $\Delta \log K(\text{SrL}^{2+}; \text{EtOH}, \text{MeOH}) = 1,91$ ). Budući da su u metanolu entalpija i entropija reakcija kompleksiranja određene za oba kationa isključivo u paru usporedivih ionskih radijusa  $\text{Ba}^{2+}$  i  $\text{K}^+$ , iste je moguće izravno usporediti samo za ta dva kationa. Razmatrajući samo doprinos solvatacije kationa (tablica 6), iz  $\Delta_r G(M^{n+}, \text{EtOH} \rightarrow \text{MeOH})$  vidljivo je da je  $\text{Ba}^{2+}$  znatno bolje solvatiran u MeOH nego u EtOH, pri čemu je  $\Delta_r G(\text{Ba}^{2+}, \text{EtOH} \rightarrow \text{MeOH})$  gotovo četiri puta veća nego što je slučaj kod  $\text{K}^+$ , što je posljedica izrazito povoljnog entalpijskog doprinosa. To je u skladu s u ovom radu opaženim slabijim vezanjem  $\text{Ba}^{2+}$  u metanolu, pri čemu je upravo na tom primjeru jasno vidljiv utjecaj otapala i solvatacije kationa na proces kompleksiranja. Naime, kompleksiranje  $\text{Ba}^{2+}$  u metanolu je entalpijski nepovoljno i entropijski kontrolirano, dok je kompleksiranje  $\text{K}^+$  entropijski nepovoljno i entalpijski kontrolirano. U etanolu je moguće usporediti doprinose za parove kationa  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Na}^+$  te  $\text{Ba}^{2+}$  i  $\text{K}^+$ . Za razliku od  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Na}^+$  u MeOH, u EtOH je kompleksiranje  $\text{Na}^+$  i  $\text{K}^+$  i entalpijski i entropijski povoljno, dok su reakcije kompleksiranja  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Ba}^{2+}$  endotermne i samim time entropijski kontrolirane. Termodinamički parametri kompleksiranja u oba alkohola određeni su samo za  $\text{Ba}^{2+}$ , pri čemu je vidljivo da su i entalpijski i entropijski doprinos povoljniji u EtOH, a veća stabilnost  $\text{BaL}^{2+}$  u etanolu posljedica je daleko dominantnijeg entalpijskog doprinosa.

Osim već komentiranih odnosa termodinamičkih parametara u različitim otapalima i između dvije skupine kationa, zanimljiv odnos entalpijskog i entropijskog doprinosa opažen je upravo kod  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  i  $\text{Ba}^{2+}$  u MeCN. Naime, budući da su veći kationi slabije solvatirani i otapalo oko njih samim time manje strukturirano, za očekivati je da će u nestrukturiranom otapalu poput acetonitrila, kao što je uočeno kod alkalijskih kationa, entropijski doprinos biti to nepovoljniji što je kation veći. Mogući uzrok odstupanja reakcijskih entropija od očekivanih na temelju gore

navedenog leži u tome što primjerice u slučaju  $\text{Ca}^{2+}$ , koji je izrazito pogodne veličine za vezno mjesto liganda **L**, dolazi do izraženijeg “zakočenja” liganda u konformaciju *stošca*, zbog čega je eventualna inkluzija molekule otapala u hidrofobnu šupljinu kaliksarena u kompleksu povoljnija nego što je slučaj kod konformacijski znatno slobodnijeg liganda.<sup>14,27,28,30</sup> Naime, računalnim je simulacijama pokazano da u slučaju kompleksa liganda **L** s alkalijskim kationima dolazi do inkluzije MeCN,<sup>48</sup> koja je najpovoljnija upravo u slučaju kompleksa s  $\text{Na}^+$ , koji je veličinom analogan  $\text{Ca}^{2+}$ . Inkluzija molekule otapala u hidrofobnu kaliksarensku šupljinu je entropijski nepovoljan, ali entalpijski povoljan process.<sup>14,27,29,30</sup> Ako uistinu dolazi do tog procesa, njegov bi termodinamički doprinos bio u skladu s razlikom u entalpijama kompleksiranja, a mogao bi i objasniti vidno nepovoljniji entropijski doprinos kompleksiranju  $\text{Ca}^{2+}$  u usporedbi sa  $\text{Sr}^{2+}$  i  $\text{Ba}^{2+}$ , kod kojih su entropijski doprinosi približno jednaki. Moguće je da je isti proces odgovoran za sličnost  $\Delta_r S^\circ(\text{SrL}^{2+})$  i  $\Delta_r S^\circ(\text{BaL}^{2+})$  u MeCN, no nešto manje izražen kod  $\text{Sr}^{2+}$  u usporedbi s  $\text{Ca}^{2+}$ . Da bi se detaljnije ispitala inkluzija molekule otapala u hidrofobnu kaliksarensku šupljinu, u nastavku ovog istraživanja provest će se NMR titracije liganda i kompleksa u nekom nepolarnom organskom otapalu (kloroform ili diklormetan) s otapalom čija se specifična reakcija s **L** želi istražiti.

## § 5. ZAKLJUČAK

Termodinamika reakcija kompleksiranja zemnoalkalijskih kationa s fluorescentnim derivatom kaliks[4]arena, koji je na donjem obodu naizmjenično supstituiran dvjema tercijarnim amidnim i dvjema fenantridinskim podjedinicama, istražena je u acetonitrilu, metanolu i etanolu.

Reakcije kompleksiranja u acetonitrilu su entalpijski i entropijski povoljne, pri čemu je entalpijski doprinos najdominantniji kod  $\text{Ca}^{2+}$  i opada s porastom radijusa kationa, za razliku od entropijskog doprinosa koji je najmanji u slučaju  $\text{Ca}^{2+}$  i nešto veći kod  $\text{Sr}^{2+}$  i  $\text{Ba}^{2+}$ . Kompleks  $\text{SrL}^{2+}$  najstabilniji je u MeOH i EtOH, pri čemu je afinitet vezanja kationa daleko manji u EtOH u usporedbi s MeCN, a još manji u MeOH. Od kationa čije je kompleksiranje u metanolu i etanolu bilo moguće istražiti mikrokalorimetrijski, uočeno je da je kompleksiranje  $\text{Sr}^{2+}$  i  $\text{Ba}^{2+}$  u metanolu, odnosno  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Ba}^{2+}$  u etanolu entalpijski nepovoljno i samim time entropijski kontrolirano. Iako je solvatacija kationa samo jedan od čimbenika koji određuju ravnotežni doseg reakcija kompleksiranja, njezin je važan doprinos jasno vidljiv iz razlike termodinamičkih parametara kompleksiranja alkalijskih i zemnoalkalijskih kationa u navedena tri otapala (tablice 4 i 5), odnosno razlike u stabilnosti nastalih kompleksa. Ti su rezultati u skladu s izraženijim kation-solvatirajućim svojstvima MeOH i EtOH, pri čemu je zbog nepovoljnije desolvatacije stabilnost nastalih kompleksa u tim alkoholima daleko manja. Veći afinitet prema kationima u etanolu u odnosu na metanol izraženiji je kod zemnoalkalijskih nego kod alkalijskih kationa, što je u skladu s povoljnijom solvatacijom dvostruko nabijenih kationa (tablica 6). U ispitivanim otapalima nije uočena selektivnost liganda **L** prema nekom od istraživanih kationa koja je prethodno utvrđena (za  $\text{Na}^+$  u metanolu i etanolu, tablica 5) kod alkalijskih kationa.<sup>48</sup>

Da bi se stekao detaljniji termodinamički uvid u kompleksacijska svojstva liganda **L** namjeravaju se prirediti termodinamički ciklusi koji sadržavaju reakcijske veličine ( $\Delta_r G^\circ$ ,  $\Delta_r H^\circ$  i  $\Delta_r S^\circ$ ) te one koje odgovaraju transferu svih reaktanata i produkata reakcija kompleksiranja. Time bi se u obzir uzela solvatacija svih vrsta koje sudjeluju u reakcijama kompleksiranja i dobila vjerodostojnija slika utjecaja otapala na te procese. Također, planira se istražiti i dolazi li do inkluzije molekula ispitivanih otapala u hidrofobnu kaliksarensku šupljinu, što bi dodatno moglo pojasniti podatke dobivene u okviru ovog rada.

## § 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

trf<sup>-</sup> = trifluorometilsulfonatni anion



## § 7. LITERATURNI IZVORI

1. C. D. Gutsche, *Calixarenes: An Introduction*, 2<sup>nd</sup> edition, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2008.
2. J. Konczyk, A. Nowik-Zajac, C. A. Kozlowski, *Sep. Sci. Technol.* **51** (2016) 2394–2410.
3. D. M. Homden, C. Redshaw, *Chem. Rev.* **108** (2008) 5086–5130.
4. D. T. Schühle, J. A. Peters, J. Schatz, *Coord. Chem. Rev.* **255** (2011) 2727–2745.
5. F. Sansone, L. Baldini, A. Casnati, R. Ungaro, *New J. Chem.* **34** (2010) 2715–2728.
6. E. S. Español, M. M. Villamil, *Biomolecules* **9** (2019) 90.
7. A. Wei, *Chem. Comm.* (2006) 1581–1591.
8. J. Vicens, J. Harrowfield, Lassaad Baklouti, *Calixarenes in the Nanoworld*, Springer, Dordrecht, 2007.
9. B. S. Craeven, D. F. Donlon, J. Mcginley, *Coord. Chem. Rev.* **253** (2009) 893–962.
10. A. Ikeda, S. Shinkai, *Chem. Rev.* **97** (1997) 1713–1734.
11. J. Požar, I. Nikšić-Franjić, M. Cvetnić, K. Leko, N. Cindro, K. Pičuljan, I. Borilović, L. Frkanec, V. Tomišić, *J. Phys. Chem B* **121** (2017) 8539–8550.
12. A. F. Danil de Namor, D. Kowalska, E. E. Castellano, O. E. Piro, F. J. Sueros Velarde, J. Villanueva Salas, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3** (2001) 4010–4021.
13. W. Sliwa, T. Girek, *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **66** (2010) 15–41.
14. J. Požar, T. Preočanin, L. Frkanec, V. Tomišić, *J. Solution Chem.* **39** (2010) 835–848.
15. A. F. Danil de Namor, T. T. Matsufuji-Yasuda, K. Zegarra-Fernandez, O. A. Webb, A. El Gamouz, *Croat. Chem. Acta* **86** (2013) 1–19.
16. A. F. Danil de Namor, R. M. Cleverley, M. L. Zapata-Ormachea, *Chem. Rev.* **98** (1998), 2495–2525.
17. R. Ludwig, N. T. K. Dzung, *Sensors*, **2** (2002) 397–416.
18. F. Arnaud-Neu, S. Barbosa, F. Berny, A. Casnati, N. Muzet, A. Pinalli, R. Ungaro, M. J. Schwing-Weill, G. Wipff, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **2** (1999), 1727–1738.
19. I. Sviben, N. Galić, V. Tomišić, L. Frkanec, *New J. Chem.* **39** (2015) 6099–6107.

20. K. Leko, N. Bregović, M. Cvetnić, N. Cindro, M. Tranfić Bakić, J. Požar, V. Tomišić, *Croat. Chem. Acta*, **90** (2017) 307–314.
21. V. Tomišić, N. Galić, B. Bertoša, L. Frkanec, V. Simeon, M. Žinić, *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **33** (2005) 263–268.
22. K. Sharma, P. J. Cragg, *Chemical Sensors* **1** (2011) 1–18.
23. S. Chowdhury, B. Rooj, A. Dutta, U. Mandal, *J. Fluoresc.* **28** (2018) 999–1021.
24. M. Tranfić Bakić, D. Jadreško, T. Hrenar, G. Horvat, J. Požar, N. Galić, V. Sokol, R. Tomaš, S. Alihodžić, M. Žinić, L. Frkanec, V. Tomišić, *RSC Adv.* **5** (2015) 23900–23914.
25. V. Böhmer, *Calixarenes*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **34** (1995) 713–745.
26. Z. Asfari, V. Böhmer, J. Harrowfield, J. Vicens, *Calixarenes* 2001, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2001.
27. G. Horvat, V. Stilinović, T. Hrenar, B. Kaitner, L. Frkanec, V. Tomišić, *Inorg. Chem.* **51** (2012) 6264–6278.
28. G. Horvat, V. Stilinović, B. Kaitner, L. Frkanec, V. Tomišić, *Inorg. Chem.* **52** (2013) 12702–12712.
29. P. Cuřínová, M. Pojarová, J. Budka, K. Lang, I. Stibor, P. Lhoták, *Tetrahedron* **66** (2010) 8047–8050.
30. A. F. Danil de Namor, N. Apaza de Sueros, M. A. McKervey, G. Barrett, F. Arnaud-Neu, M. J. Schwing-Weill, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **21** (1991) 1546–1548.
31. D.-S. Guo, K. Wang, Y. Liu, *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **62** (2008) 1–21.
32. V. Francisco, A. Piñeiro, W. M. Nau, L. García-Río, *Chem. Eur. J.* **19** (2013) 17809–17820.
33. A. J. Parker, *Chem. Rev.* **69** (1969) 1–32.
34. F. Arnaud-Neu, E. M. Collins, M. Deasy, G. Ferguson, S. J. Harris, B. Kaitner, A. J. Lough, M. A. McKervey, E. Marques, B. L. Ruhl, M. J. Schwing-Weill, E. M. Seward, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 8681–8691.
35. C. Park, S. Chun, R. A. Bartsch, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **66** (2010) 95–105.
36. P. K. Lo, M. S. Wong, *Sensors* **8** (2008) 5313–5335.
37. C. Xu, L. Yuan, X. Shen, M. Zhai, *Dalton Trans.* **39** (2010) 3897–3902.
38. W. Śliwa, *Croat. Chem. Acta* **75** (2002) 131–153.

39. H. H. Dam, D. N. Reinhoudt, W. Verboom, *Chem. Soc. Rev.* **36** (2007) 367–377.
40. T. L. Mako, J. M. Racicot, M. Levine, *Chem. Rev.* **119** (2019) 322–477.
41. J. Kim, D. T. Quang, *Chem. Rev.* **107** (2007) 3780–3799.
42. A. Depauw, N. Kumar, M.-H. Ha-Thi, I. Leray, *J. Phys. Chem. A* **119** (2015) 6065–6073.
43. J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer, Boston, 2006.
44. C. A. Parker, W. T. Rees, *Analyst* **87** (1962) 83–111.
45. P. Thordarson, *Chem. Soc. Rev.* **40** (2011) 1305–1323.
46. P. Gans, A. Sabatini, A. Vacca, *Talanta* **43** (1996) 1739–1753.
47. Origin 7.5. OriginLab Corp., Northampton, MA, <http://www.originlab.com>.
48. A. Usenik, K. Leko, N. Cindro, T. Hrenar, G. Horvat, J. Požar, V. Tomišić, Phenanthridine-Based Calix[4]Arene Derivatives: Complexation with Alkali Metal Cations, *Adriatic NMR Conference*, Mali Ston, 2019, Knjiga sažetaka str. 49
49. N. Bregović, N. Cindro, L. Frkanec, V. Tomišić, *Supramol. Chem.* **28** (2016) 608–615.
50. Y. Marcus, *Ion properties*, Marcel Dekker, New York, 1997.
51. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 97. izd, CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton, 2017.
52. C. Kalidas, G. Hefter, Y. Marcus, *Chem. Rev.* **100** (2000) 821–852.

## § 8. ŽIVOTOPIS

### Osobni podatci

Ime i prezime: Andrea Usenik

Datum rođenja: 20. svibnja 1995.

Mjesto rođenja: Rijeka, Hrvatska

### Obrazovanje

2002. – 2010. Osnovna škola Vladimir Gortan, Rijeka

2010. – 2014. Prirodoslovna i grafička škola, Rijeka

2014. – 2017. Preddiplomski studij kemije, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

2017. – Diplomski studij kemije, smjer: anorganska i fizikalna kemija, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

### Nagrade i priznanja

2011. i 2014. Oskar znanja za osvojeno prvo mjesto na državnom natjecanju

2015. Oskar znanja za sudjelovanje na međunarodnom natjecanju

2019. Rektorova nagrada

### Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2016. – 2019. Otvoreni dan Kemijskog odsjeka (Dan i noć na PMF-u)

### Sudjelovanja na znanstvenim skupovima

1. **A. Usenik**, J. Draženović, K. Leko, J. Požar, Ž. Car, V. Petrović Peroković, Synthesis of novel lipophilic mannosides and their complexation with  $\beta$ -cyclodextrin, 25. *HRVATSKI SKUP KEMIČARA I KEMIJSKIH INŽENJERA*, 19.–22. travnja 2017., Poreč, Hrvatska.

2. K. Leko, **A. Usenik**, N. Cindro, V. Tomišić, Sinteza i kompleksacijska svojstva fenantridinskog derivata kaliks[4]arena, *Simpozij studenata doktorskih studija PMF-a*, 9. veljače 2018., Zagreb, Hrvatska
3. K. Leko, **A. Usenik**, N. Cindro, V. Tomišić, Synthesis and Complexation Properties of Fluorescent Phenanthridine-Based Calix[4]Arene Derivatives, *Adriatic NMR Conference*, 15–17. lipnja 2018., Mali Ston, Hrvatska.
4. K. Leko, **A. Usenik**, N. Cindro, V. Tomišić, Fluorescent Phenanthridine-Based Calix[4]arene Derivatives: Synthesis and Complexation Properties, *3rd International Congress of Chemists and Chemical Engineers of Bosnia and Herzegovina*, 19.–21. listopada 2018., Sarajevo, Bosna i Hercegovina.
5. **A. Usenik**, Termodinamika kompleksiranja fluorescentnog derivata kaliks[4]arena s kationima alkalijskih metala, *5. Simpozij studenata kemičara*, 27. listopada 2018., Zagreb, Hrvatska.
6. K. Leko, **A. Usenik**, N. Cindro, V. Tomišić, Sinteza i kompleksacijska svojstva kaliks[4]arena s fenantridinskim podjedinicama, *II. Simpozij supramolekulske kemije*, 18. prosinca 2018., Zagreb, Hrvatska.
7. K. Leko, **A. Usenik**, N. Cindro, M. Modrušan, V. Tomišić, Dizajn, priprava i kompleksacijska svojstva kaliks[4]arena s fenantridinskim podjedinicama, *Simpozij studenata doktorskih studija PMF-a*, Zagreb, 22. veljače 2019.
8. K. Leko, **A. Usenik**, N. Cindro, M. Modrušan, V. Tomišić, Complexation Properties of Phenanthridine-Based Calix[4]arene Derivatives, *26. Hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera*, 9.–12. travnja 2019., Šibenik, Hrvatska.
9. V. Petrović Peroković, Ž. Car, **A. Usenik**, T. Opačak-Bernardi, A. Jurić, S. Tomić, Synthesis and antiproliferative activity of adamantyl kojic acid derivatives, *26. Hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera*, 9.–12. travnja 2019., Šibenik, Hrvatska.
10. **A. Usenik**, K. Leko, N. Cindro, T. Hrenar, G. Horvat, J. Požar, V. Tomišić, Phenanthridine-Based Calix[4]Arene Derivatives: Complexation with Alkali Metal Cations, *Adriatic NMR Conference*, 6.–9. lipnja 2019., Mali Ston, Hrvatska.
11. K. Leko, **A. Usenik**, N. Cindro, G. Horvat, J. Požar, V. Tomišić, Phenanthridine-Based Calix[4]arene Derivatives: Synthesis and their Complexation with Alkali Metal Cations, *47th IUPAC World Chemistry Congress*, 7.–12. srpnja 2019., Pariz, Francuska

## Publikacije

1. Ž. Car, V. Petrović Peroković, A. Usenik, T. Opačak-Bernardi, A. Jurić, S. Tomić, *Mol. Divers.* (2019) doi: 10.1007/s11030-019-09948-1