



Sveučilište u Zagrebu

PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Kemijski odsjek

Andrea Usenik

**TERMODINAMIKA KOMPLEKSIRANJA KATIONA  
ALKALIJSKIH METALA S FLUORESCENTNIM  
DERIVATOM KALIKS[4]ARENA  
U ORGANSKIM OTAPALIMA**

Zagreb, 2019.

Ovaj rad je izrađen u Zavodu za fizikalnu kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom prof. dr. sc. Vladislava Tomišića i neposrednim vodstvom Katarine Leko, mag. chem. i predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2018./2019.

# Sadržaj

1. UVOD.....	1
2. LITERATURNI PREGLED .....	4
2.1. Sinteza i kompleksacijska svojstva derivata kaliksarena .....	4
2.2. Kaliksareni kao fluorescentni senzori .....	6
2.3. Konstante stabilnosti kompleksa .....	8
2.3.1 Spektrofotometrija.....	10
2.3.2 Fluorimetrija.....	12
2.3.3 Izotermna mikrokolorimetrija.....	13
2.4. Utjecaj otapala na ravnotežu kompleksiranja.....	16
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	17
3.1. Materijali.....	17
3.2. Spektrofotometrijske titracije.....	17
3.3. Fluorimetrijske titracije .....	18
3.4. Mikrokolorimetrijske titracije.....	19
4. REZULTATI I RASPRAVA .....	21
4.1. Kompleksiranje alkalijskih kationa s ligandom L .....	21
4.1.1 Otapalo: acetonitril .....	21
4.1.2 Otapalo: metanol .....	35
4.1.3 Otapalo: etanol .....	42
4.1.4 Otapalo: <i>N,N</i> -dimetilformamid.....	48
4.1.5 Otapalo: dimetilsulfoksid.....	52
4.1.6 Utjecaj otapala na kompleksiranje liganda L s alkalijskim kationima .....	55
5. ZAKLJUČAK .....	57
6. ZAHVALE.....	59
LITERATURNI IZVORI.....	60
SAŽETAK .....	62
SUMMARY .....	63
ŽIVOTOPIS .....	64

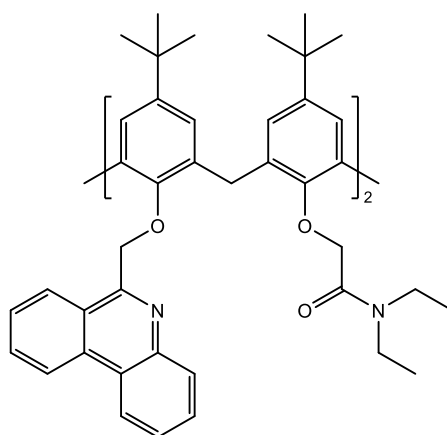
# 1. UVOD

Kaliksareni su klasa supramolekulskih domaćina 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 ujedno 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 pronalazi i u kemiji materijala (komponente nanomaterijala).<sup>7,8</sup>

U nizu klasa kaliksarena sposobnih za vezanje ionskih i molekulskih vrsta, derivati koji su na donjem obodu funkcionalizirani elektron-donirajućim skupinama, kao što su karbonilni spojevi (amidi, esteri, ketoni), predmet su istraživanja zbog njihove sposobnosti stvaranja stabilnih kompleksa s nizom različitih kationskih vrsta, ovisno o njihovoj veličini i funkcionalizaciji.<sup>9</sup> Razlog tome je dobro definirano vezno mjesto za katione na donjem obodu kaliksarena u kojem su donorski atomi usmjereni prema kationu. Tome najčešće pogoduje konformacija stošca, kod koje su sve fenolne podjedinice orijentirane u istom smjeru. Iako je izvrtanje fenolnih skupina kod nefunkcionaliziranih kaliksarena u suštini moguće, što rezultira izmjenom konformacije makrocikla, to se onemogućava uvođenjem većih funkcionalnih skupina na gornji obod kaliksarena, čime se esencijalno 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. Veličina kaliksarenske šupljine, 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 alkalijских kationi. Tako je vezno mjesto kaliks[4]arena, gdje broj 4 označava da su izgrađeni od četiri fenolne podjedinice, veličinom najkompatibilnije s  $\text{Na}^+$  (ref. 10 i 11), dok su nešto veći kaliks[6]areni pogodniji receptori za veće katione. 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 vezanja kationa 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.

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. 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 2–3 reda nižim koncentracijama nego što je slučaj kod spektrofotometrije. 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 fenantridin, 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>12</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**)

Cilj ovog rada bila je istražiti kompleksiranje kationa alkalijskih metala s kaliks[4]arenom **L** u nekoliko organskih otapala: acetonitrilu (MeCN), metanolu (MeOH), etanolu (EtOH), *N,N*-dimetilformamidu (DMF) i dimetilsulfoksidu (DMSO). Odabir otapala temeljen je, osim na topljivosti liganda, i na sposobnosti stvaranja inter- i intramolekulskih vodikovih veza te sposobnosti solvatacije vrsta prisutnih u otopini. Istraživanje je provedeno pomoću spektrofotometrijskih, fluorimetrijskih te izotermnih mikrokalorimetrijskih titracija. Na temelju dobivenih eksperimentalnih rezultata određene su ili procijenjene standardne konstante stabilnosti odgovarajućih kompleksa ( $ML^+$ , gdje je  $M^+$  alkalijski kation) te termodinamički parametri kompleksiranja.

## 2. LITERATURNI PREGLED

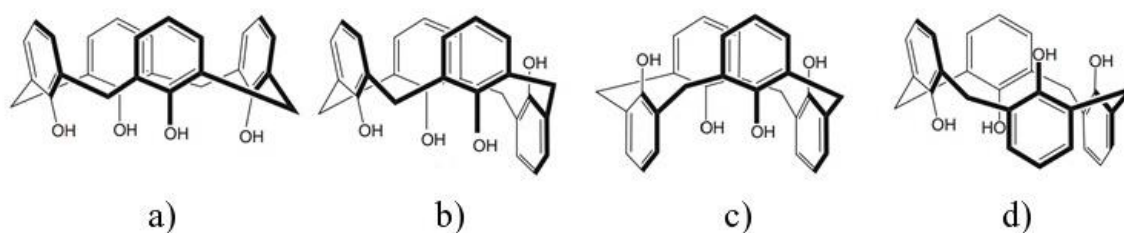
### 2.1. Sinteza i kompleksacijska svojstva derivata kaliksarena

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 konačan spoj. Broj fenolnih podjedinica ( $n$ ) može se regulirati kontrolom reakcijskih uvjeta, pri čemu se najčešće dobivaju kaliksareni s parnim brojem podjedinica ( $n = 4, 6, 8$ ) pri čemu je analoge s većim brojem podjedinica nešto teže pripremiti.<sup>1</sup>

Kompleksacijska svojstva derivata kaliksarena uočena su tek krajem prošlog stoljeća<sup>13</sup> te je ustanovljeno da oni, ovisno o njihovoj funkcionalizaciji, mogu više ili manje uspješno kompleksirati metalne katione.<sup>14,15</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 i funkcionalnim skupinama koje ga sačinjavaju te otapala u kojem se reakcija kompleksiranja zbiva.<sup>16</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>17,18</sup> Fenolne se skupine, u sintetskom smislu, relativno lako funkcionaliziraju, zbog čega je moguće pripremiti znatno povoljnije kationske receptore. 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>19</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 analozima, 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, u nizu alkalijskih kationa, najstabilniji kompleksi kaliks[4]arena s manjim kationima ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ), dok kaliks[6]areni tvore najstabilnije komplekse s većim kationima ( $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ).<sup>20</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. 21)



## 2.2. 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>22</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>23,24</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>25</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>26,27</sup>

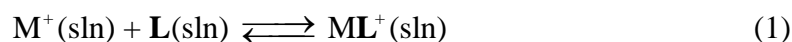
Fluorescentni ionski kemosenzori u svojoj strukturi nužno moraju imati dvije funkcionalnosti: ionofor i fluorofor.<sup>28</sup> Ionofori su funkcionalne skupine zaslužne za vezanje

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>27</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 brzo 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.

### 2.3. Konstante stabilnosti kompleksa

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



Standardna konstanta stabilnosti kompleksa definirana je sljedećim izrazom:

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

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

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

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:

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

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

toplina, 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 su željene fizikalne veličine.

### 2.3.1 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  $[\mathbf{L}]$  i  $[\mathbf{ML}^+]$  ravnotežne koncentracije liganda i kompleksa, a  $\varepsilon_{\mathbf{L}}$  i  $\varepsilon_{\mathbf{ML}^+}$  njihovi molarni apsorpcijski koeficijenti.

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

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

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

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

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

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

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

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

Iznos konstante stabilnosti kompleksa i molarne apsorpcijske koeficijente liganda i kompleksa moguće je odrediti nelinearnom regresijskom analizom ovisnosti  $a$  o  $c_L$  i  $c_{\text{M}^+}$ . 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  $\text{ML}^+$  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 2.3.3.

### 2.3.2 Fluorimetrija

Fluorimetrijsko određivanje konstante stabilnosti kompleksa  $ML^+$  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>29</sup> Zbog toga je moguće detektirati vrlo niske vrijednosti intenziteta fluorescencije i samim time fluorescentne vrste u vrlo niskim koncentracijama.<sup>30</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 apsorbancija 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>31</sup>

Obrada podataka dobivenih fluorimetrijskom titracijom analogna je onoj kod spektrofotometrijske titracije. Pri niskim koncentracijama opažena fluorescencija  $F$  vrste  $X$  može se opisati sljedećom jednadžbom<sup>30</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.

### 2.3.3 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.

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

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

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.

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

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  $\xi$ :



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

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 izoternog kalorimetra ( $T = \text{konst.}$ ) i pri izobarnim uvjetima ( $p = \text{konst.}$ ) jednačba (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 jednačbe (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:

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

Jednačba (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  $ML^+$  u nekom trenutku titracije, koja se uz poznavanje volumena reakcijske ćelije kalorimetra  $V$  može izraziti na sljedeći način:

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

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

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

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

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

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.

Kao što je već spomenuto, kompeticijskim titracijama pribježe se u slučaju kada je konstanta stabilnosti kompleksa  $ML^+$  veća nego što je moguće odrediti izravnom titracijom liganda. U tom se slučaju kompleks  $M'L^+$ , za koji su  $\Delta_r H$  i  $K$  poznate, titrira otopinom soli kationa  $M^+$ , pri čemu dolazi do istiskivanja kationa  $M^+$  iz kompleksa:



kojoj odgovara entalpija reakcije  $\Delta_r H^*$ . Ograničenje ove metode je da razlika u entalpijama reakcije kompleksiranja kationa  $M^+$  i kationa  $M'^+$  ligandom  $L$  mora biti unutar granica osjetljivosti kalorimetra. Konstanta ravnoteže za taj proces glasi:

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

odnosno zapisano preko konstanti stabilnosti kompleksa  $M'L^+$  ( $K'$ ) 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:

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

temeljem kojeg je, na način analogan opisanom kod izravnih kalorimetrijskih titracija moguće odrediti  $\Delta_r H'$  i  $K'$ .

## 2.4. Utjecaj otapala na ravnotežu kompleksiranja

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 korištena su sljedeća otapala bez dodatnog pročišćavanja: acetonitril (J. T. Baker, HPLC Gradient Grade), *N,N*-dimetilformamid (Sigma-Aldrich, 99,9%) i dimetilsulfoksid (Acros Organics, 99,9%). Metanol (J. T. Baker, HPLC Gradient Grade) i etanol (Sigma-Aldrich, Spectranal) su za potrebe fluorimetrijskih titracija prethodno destilirani. Otopine kationa pripremljene su korištenjem sljedećih soli: litijev perklorat (Sigma-Aldrich 99,99 %), natrijev perklorat (Sigma-Aldrich 98+ %), kalijev perklorat (Merck, *p.a.*), kalijev klorid (Sigma-Aldrich), kalijev jodid (Fluka, 99,0 %), kalijev tetrafenilborat (Sigma-Aldrich 97 %), rubidijev klorid (Sigma-Aldrich,  $\geq 99,8$  %), rubidijev jodid (Sigma-Aldrich 99,9 %), cezijev jodid (Merck, Sigma-Aldrich). Perklorati su korišteni zbog inertnosti perkloratnog aniona s obzirom na ionsko sparivanje. U slučajevima kada perklorati nisu bili dovoljno topljivi ili dostupni, korištene su soli s drugim protuionima (klorid, jodid, tetrafenilborat).

### 3.2. Spektrofotometrijske titracije

Spektrofotometrijske titracije provedene su pomoću UV-Vis spektrofotometra 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  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  i  $\text{Cs}^+$  u acetonitrilu korištene su otopine liganda u koncentracijskom području  $1,04 \times 10^{-4}$  mol dm<sup>-3</sup> do  $1,46 \times 10^{-4}$  mol dm<sup>-3</sup>, otopina litijeva perklorata koncentracije  $1,05 \times 10^{-4}$  mol dm<sup>-3</sup>, natrijeva perklorata koncentracije  $1,50 \times 10^{-4}$  mol dm<sup>-3</sup>, kalijeva perklorata koncentracije  $1,01 \times 10^{-4}$  mol dm<sup>-3</sup>, rubidijeva jodida koncentracije  $1,49 \times 10^{-4}$  mol dm<sup>-3</sup> te cezijeva jodida koncentracije  $1,59 \times 10^{-4}$  mol dm<sup>-3</sup>. Za titracije liganda s  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  i  $\text{Rb}^+$  u metanolu korištene su otopine liganda koncentracija  $9,89 \times 10^{-5}$  mol dm<sup>-3</sup> i  $1,06 \times 10^{-4}$  mol dm<sup>-3</sup>, otopina litijeva perklorata koncentracije  $2,05 \times 10^{-2}$  mol dm<sup>-3</sup>, natrijeva perklorata koncentracije  $9,52 \times 10^{-4}$  mol dm<sup>-3</sup>, kalijeva

perklorata koncentracije  $2,13 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ , rubidijeva klorida koncentracije  $1,48 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ . Za titracije liganda s  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  i  $\text{K}^+$  u etanolu korištene su otopine liganda koncentracija  $1,05 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  i  $1,06 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ , otopina litijeva perklorata koncentracije  $2,04 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ , natrijeva perklorata koncentracije  $1,19 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  te kalijeva jodida koncentracije  $1,11 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ . Za titracije liganda s  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  u *N,N*-dimetilformamidu korištene su otopine liganda koncentracija  $1,00 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  i  $1,15 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ , litijeva perklorata koncentracije  $5,04 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ , natrijeva perklorata koncentracije  $1,21 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  te kalijeva perklorata koncentracije  $1,05 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ . Za titracije liganda s  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  i  $\text{K}^+$  u dimetilsulfoksidu korištene su otopine liganda koncentracije  $1,97 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ , litijeva perklorata koncentracije  $9,35 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ , natrijeva perklorata koncentracije  $9,35 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  te kalijeva perklorata koncentracije  $6,32 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ .

Eksperimenti su provedeni na način da su otopine liganda **L** volumena 2,0, 2,2 ili 2,5 cm<sup>3</sup> titrirane otopinama soli. U slučajevima kada konstantu nije bilo moguće odrediti ona je procijenjena i titracije su provedene jedan ili dva puta, dok su u slučajevima kada je konstanta određena titracije ponovljene tri ili četiri puta. Dobiveni spektrofotometrijski podaci obrađeni su pomoću programskog paketa HYPERQUAD.<sup>32</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 nm i integracijskim vremenom od 0,4 s pri konstantnoj temperaturi od  $(25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ . Za titracije liganda s  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  i  $\text{Cs}^+$  u acetonitrilu korištene su otopine liganda u koncentracijskom području  $4,61 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$  do  $5,22 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ , otopina litijeva perklorata koncentracije  $3,03 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ , natrijeva perklorata koncentracije  $3,22 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ , kalijeva perklorata koncentracije  $9,87 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$  rubidijeva jodida koncentracije  $3,49 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  te cezijeva jodida koncentracije  $1,58 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ . Za titracije liganda s  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  i  $\text{Rb}^+$  u metanolu korištene su otopine liganda u koncentracijskom području  $1,37 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$  do  $5,24 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ , otopina litijeva perklorata koncentracije  $1,95 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ , natrijeva perklorata koncentracije  $9,44 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$  te kalijeva perklorata koncentracije  $2,17 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ . Za titracije

liganda s  $\text{Li}^+$  i  $\text{K}^+$  u etanolu korištene su otopine liganda koncentracija  $5,46 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$  i  $5,72 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ , otopine litijeva perklorata koncentracije  $1,80 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$  i kalijeva jodida koncentracije  $1,04 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ .

Eksperimenti su provedeni na način da su otopine liganda **L** volumena  $2,5 \text{ cm}^3$  titrirane otopinama soli. U slučajevima kada konstantu nije bilo moguće odrediti ona je procijenjena i titracije su provedene jedan 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>32</sup>

### 3.4. Mikrokolorimetrijske titracije

Mikrokolorimetrijske titracije provedene su pomoću izoternog mikrokolorimetra MicroCal VP-ITC tvrtke Malvern volumena reakcijske ćelije  $1,42 \text{ cm}^3$ . Za izravne titracije liganda s  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  i  $\text{Cs}^+$  u acetonitrilu korištene su otopine liganda u koncentracijskom području  $1,04 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  do  $1,22 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ , otopina litijeva perklorata koncentracije  $1,09 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ , natrijeva perklorata koncentracije  $1,16 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ , kalijeva perklorata koncentracije  $1,04 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ , rubidijeva jodida koncentracije  $1,49 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  te cezijeva jodida koncentracije  $1,59 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ . Za kompeticijske titracije u acetonitrilu otopina liganda koncentracije  $2,82 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  uz litijev perklorat koncentracije  $2,87 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  titrirana je otopinom natrijeva perklorata koncentracije  $1,64 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ , dok je otopina liganda koncentracije  $2,01 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  uz kalijev tetrafenilborat koncentracije  $9,94 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  titrirana otopinom natrijeva perklorata koncentracije  $1,96 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ . Za titracije liganda s  $\text{Na}^+$  i  $\text{K}^+$  u metanolu korištene su otopine liganda koncentracija  $1,20 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  i  $1,21 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ , otopine natrijeva perklorata koncentracije  $1,19 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  te kalijeva perklorata koncentracije  $1,16 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ . Za titracije liganda s  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  i  $\text{K}^+$  u etanolu korištene su otopine liganda koncentracije  $1,61 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ , litijeva perklorata koncentracije  $1,97 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ , natrijeva perklorata koncentracije  $1,76 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  te kalijeva jodida koncentracije  $1,69 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ . Za titracije liganda s  $\text{Li}^+$  i  $\text{Na}^+$  u *N,N*-dimetilformamidu korištene su otopine liganda koncentracije  $1,88 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ , litijeva perklorata koncentracije  $2,05 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  te natrijeva perklorata koncentracije  $2,04 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ . Za titracije

liganda s  $\text{Na}^+$  u dimetilsulfoksidu korištene su je otopine liganda koncentracije  $1,97 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  i natrijeva perklorata koncentracije  $9,35 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ .

Eksperimenti su provedeni pri konstantnoj temperaturi od  $(25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$  na način da je u otopinu liganda **L** postupno dodavana otopina soli odgovarajućeg alkalijskog metala pomoću birete volumena  $300 \text{ } \mu\text{L}$  uslijed čega su mjerene promjene entalpije, koje su kasnije korigirane za entalpije razrjeđenja titransa. U slučajevima kada konstantu nije bilo moguće odrediti ona je procijenjena i titracije su provedene jedan ili dva puta, dok su u slučajevima kada je konstanta određena titracije provedene tri ili četiri puta. Dobiveni mikrokalorimetrijski podaci obrađeni su pomoću programa Microcal OriginPro 7.0 i OriginPro 7.5.<sup>33</sup>

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

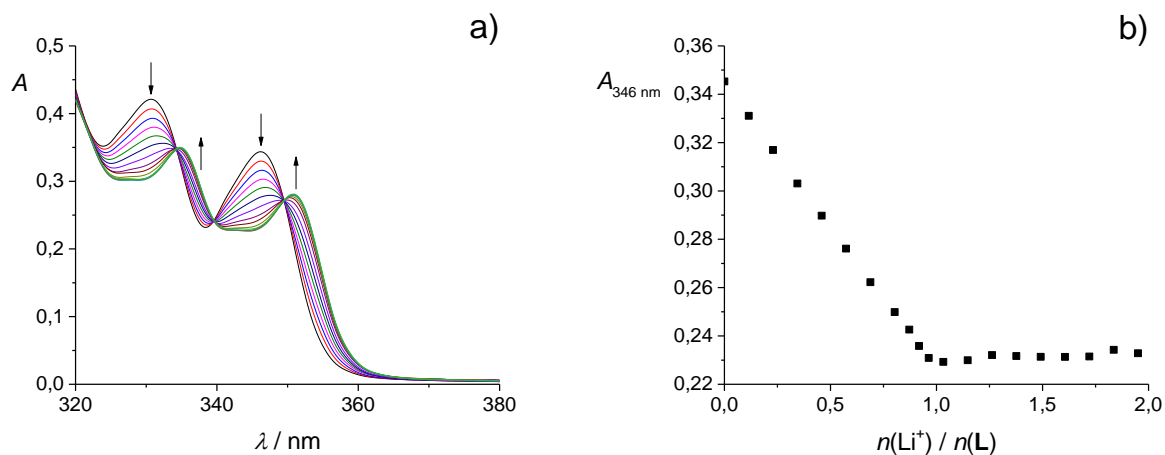
### 4.1. Kompleksiranje alkalijskih kationa s ligandom L

Kompleksiranje alkalijskih kationa u acetonitrilu, metanolu, etanolu, *N,N*-dimetilformamidu te u dimetilsulfoksidu istraženo je spektrofotometrijski, fluorimetrijski i mikrokolorimetrijski. U nastavku su prikazani provedeni titracijski eksperimenti.

#### 4.1.1 Otapalo: acetonitril

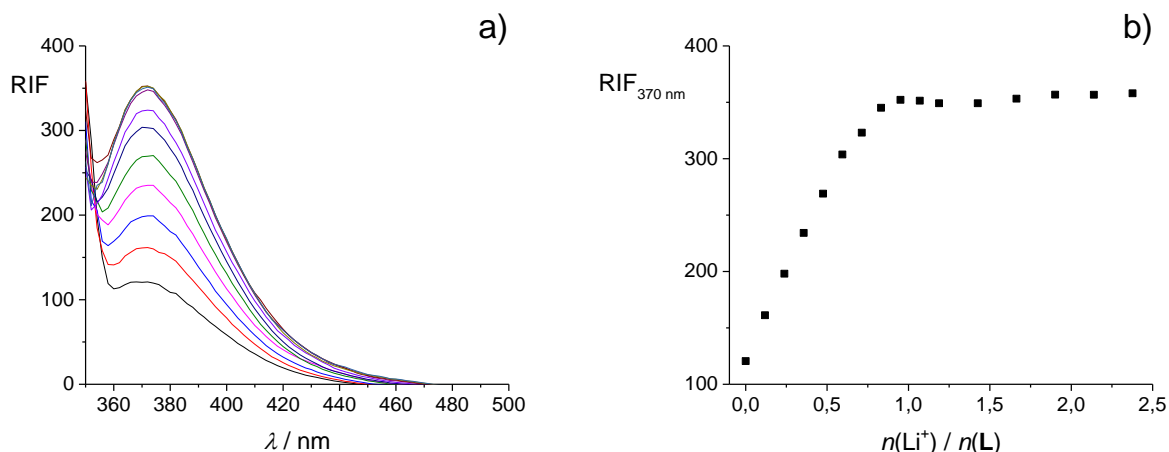
Primjer spektrofotometrijske titracije liganda **L** s litijevim perkloratom u acetonitrilu prikazan je na slici 3. Iz prikaza ovisnosti apsorbancije pri 346 nm o omjeru množina dodanog kationa i liganda vidljivo je da se apsorbancija smanjuje sve do ekvimolarnog omjera, nakon čega je gotovo konstantna. To je u skladu s činjenicom da nastaje kompleks stehiometrije 1:1 pri čemu se promjene u spektru uočavaju sve do tog omjera, nakon čega spektralnih promjena praktički nema. Nadalje, rezultati prikazane spektrofotometrijske titracije upućuju na zaključak da ligand **L** prilično jako veže litijev kation u acetonitrilu te da konstantu stabilnosti kompleksa  $\text{LiL}^+$  u acetonitrilu izravnom titracijom nije moguće odrediti.





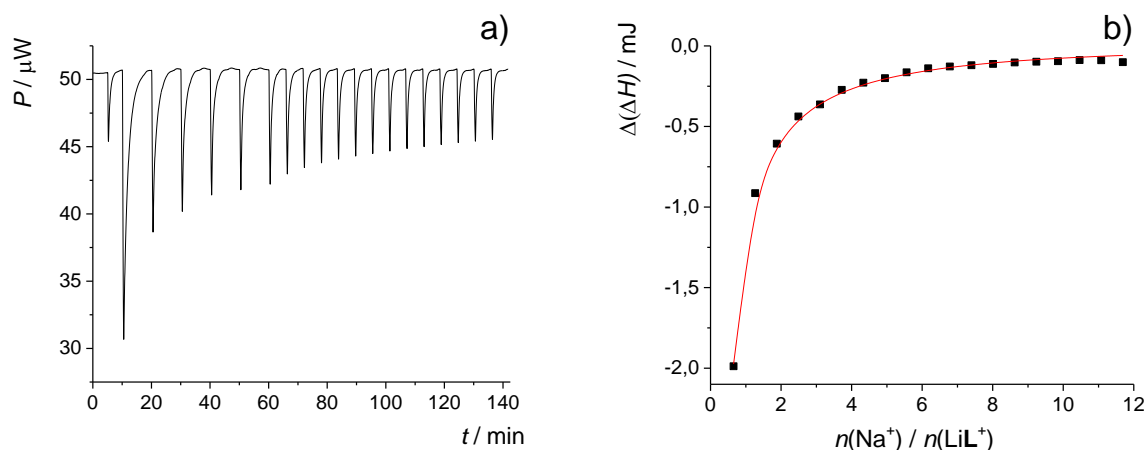
**Slika 3. a)** Spektrofotometrijska titracija spoja **L** ( $c = 1,04 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) s  $\text{LiClO}_4$  ( $c = 1,05 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u acetonitrilu;  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $V_0(\mathbf{L}) = 2,2 \text{ cm}^3$ ;  $l = 1 \text{ cm}$ . Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost apsorbancije otopine spoja **L** pri 346 nm o omjeru množina dodanog  $\text{LiClO}_4$  i spoja **L**.

Na slici 4 prikazani su rezultati dobiveni prilikom fluorimetrijske titracije liganda **L** s litijevim perkloratom u acetonitrilu, pri čemu je opažen porast intenziteta fluorescencije uslijed vezanja kationa. Kao i u prethodno opisanim spektrofotometrijskim rezultatima, konstantu stabilnosti kompleksa  $\text{LiL}^+$  nije bilo moguće odrediti.

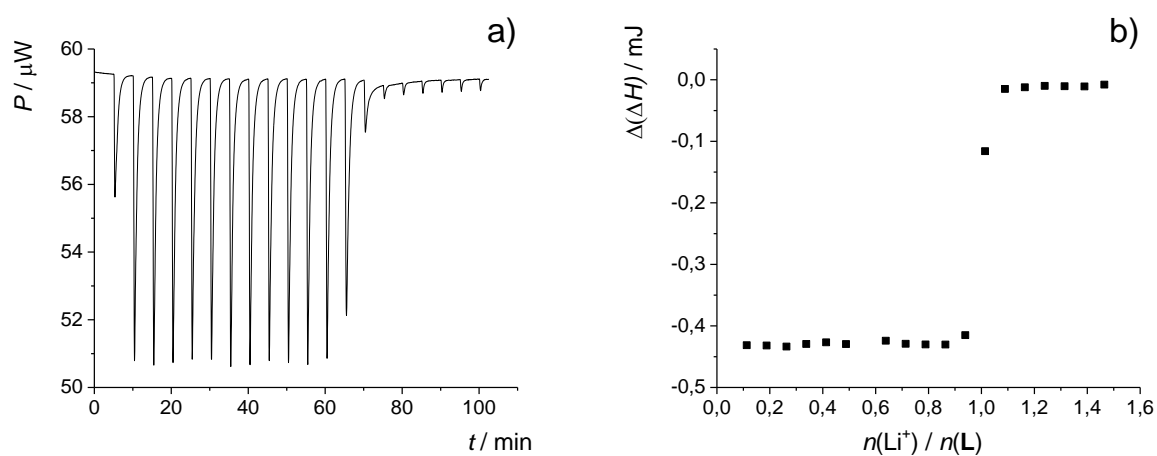


**Slika 4. a)** Fluorimetrijska titracija spoja **L** ( $c = 5,10 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ ) s  $\text{LiClO}_4$  ( $c = 3,03 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u acetonitrilu;  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $V_0(\mathbf{L}) = 2,5 \text{ cm}^3$ ;  $\lambda_{\text{ex}} = 330 \text{ nm}$ ; širine pukotina: ulazna 20 nm, izlazna 20 nm. Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost relativnog intenziteta fluorescencije otopine spoja **L** pri 370 nm o omjeru množina dodanog  $\text{LiClO}_4$  i spoja **L**.

Konstanta stabilnosti kompleksa  $\text{LiL}^+$  određena je mikrokolorimetrijski (tablica 1) na način da su provedeni kompeticijski eksperimenti u kojima je otopina  $\text{LiL}^+$  titrirana natrijevim perkloratom (slika 5, tablica 2). Da bi se provjerila pouzdanost opisanih kalorimetrijskih mjerenja, prethodno je određena entalpija reakcije kompleksiranja titracijom spoja **L** s  $\text{LiClO}_4$  acetonitrilu (slika 6, tablica 2). Kako je vidljivo iz rezultata prikazanih u tablici 1, dobivene vrijednosti su u zadovoljavajućem slaganju.



**Slika 5. a)** Termogram kompeticijske mikrokalorimetrijske titracije kompleksa  $\text{LiL}^+$  ( $c = 2,82 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) s  $\text{NaClO}_4$  ( $c = 1,64 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ) 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  $\text{NaClO}_4$  i kompleksa  $\text{LiL}^+$ . ■ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.



**Slika 6. a)** Termogram mikrokalorimetrijske titracije spoja  $\text{L}$  ( $c = 1,04 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) s  $\text{LiClO}_4$  ( $c = 1,09 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) 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  $\text{LiClO}_4$  i spoja  $\text{L}$ .

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

kation	$\log K^\ominus (\text{ML}^+) \pm \text{SE}$			$\frac{\Delta_r G^\ominus \pm \text{SE}}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_r H^\ominus \pm \text{SE}}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_r S^\ominus \pm \text{SE}}{\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}$
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>			
Li <sup>+</sup>	≥ 5	≥ 6	10,92 ± 0,01	-62,32 ± 0,04	-33,66 ± 0,04	96,1 ± 0,3
Na <sup>+</sup>	≥ 5	≥ 6	10,50 ± 0,01	-59,88 ± 0,04	-52,09 ± 0,08	26,4 ± 0,4
K <sup>+</sup>	≥ 5	≥ 6	6,35 ± 0,02	-36,2 ± 0,1	-32,0 ± 0,2	14 ± 2
Rb <sup>+</sup>	4,63 ± 0,01	4,55 ± 0,02	4,65 ± 0,01	-26,46 ± 0,08	-27,7 ± 0,3	-4 ± 1
Cs <sup>+</sup>	2,85 ± 0,01	2,71 ± 0,02	2,85 ± 0,02	-16,3 ± 0,1	-19,1 ± 0,3	-10 ± 2

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

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

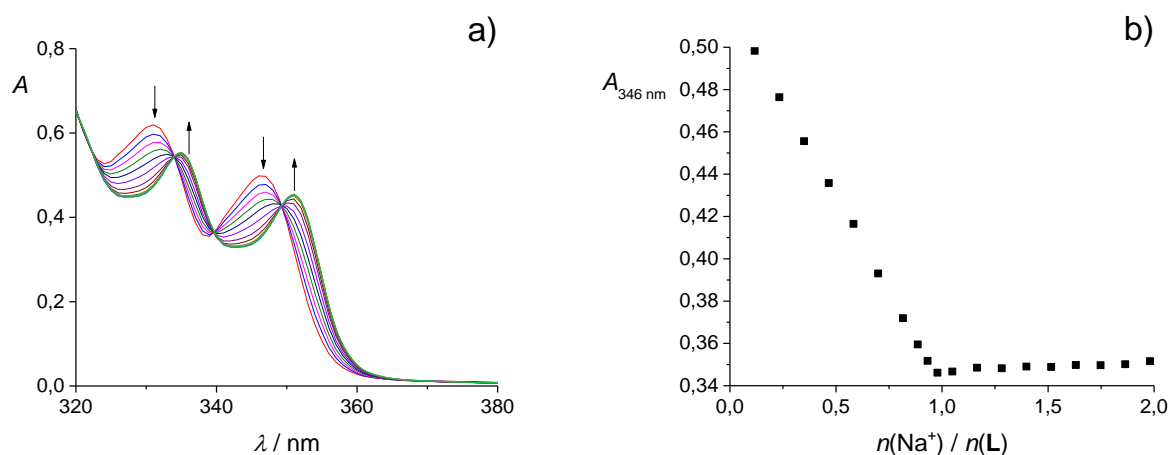
**Tablica 2.** Standardne entalpije reakcija kompleksiranja spoja **L** s Li<sup>+</sup> i Na<sup>+</sup> u acetonitrilu pri 25 °C.

kation	$\frac{\Delta_r H^\ominus \pm \text{SE}}{\text{kJ mol}^{-1}}$	
	izravno	kompeticijski
Li <sup>+</sup>	-39,5 ± 0,1	-33,66 ± 0,04
Na <sup>+</sup>	-51,02 ± 0,06	-52,09 ± 0,08

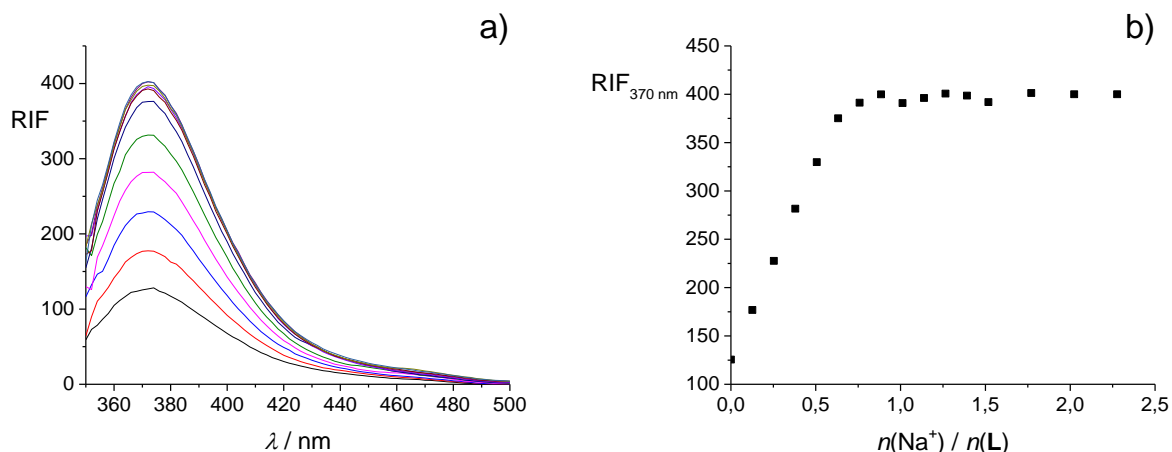
SE = standardna pogreška aritmetičke sredine ( $N = 3$ )

Kompleksiranje Li<sup>+</sup> je entalpijski i entropijski povoljno što rezultira iznimno velikom konstantom stabilnosti nastalog kompleksa (tablica 1). Entalpijski i entropijski doprinosi Gibbsovoj energiji kompleksiranja su bliski ( $\Delta_r H^\ominus = -33,66 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $T\Delta_r S^\ominus = 28,65 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), što je uočeno isključivo kod Li<sup>+</sup> u acetonitrilu. Iako prilikom kompleksiranja dolazi do gubitka translacijskih stupnjeva slobode sustava, odnosno smanjenja translacijskog doprinosa entropiji sustava i entropijski nepovoljne reorganizacije liganda i formiranja veznog mjesta za kation, kod tumačenja dobivenih termodinamičkih podataka važno je u obzir uzeti i solvacijske doprinose, o kojima će biti riječi u narednim poglavljima.

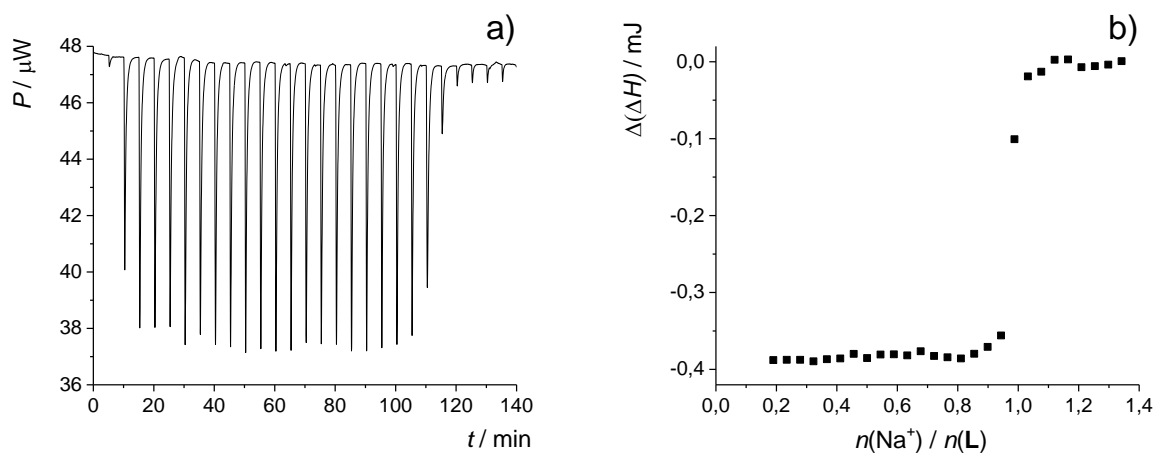
Osim  $\text{Li}^+$ , ligand **L** izrazito jako veže i  $\text{Na}^+$  kation. Konstanta stabilnosti kompleksa  $\text{NaL}^+$  je iznad granice određivosti izravnom titracijom, bilo spektrofotometrijski (slika 7), fluorimetrijski (slika 8) ili kalorimetrijski (slika 9). Konstanta stabilnosti kompleksa  $\text{NaL}^+$  određena je mikrokalorimetrijski kompeticijskim eksperimentom (slika 10, tablica 1) pri čemu je titrirana otopina kompleksa  $\text{KL}^+$ , za koji je konstanta vezanja određena izravno (tablica 1). Na taj način određena entalpija reakcije kompleksiranja  $\text{Na}^+$  u izvrsnom je slaganju s onom dobivenom izravnom titracijom **L** s  $\text{Na}^+$  (tablica 2).



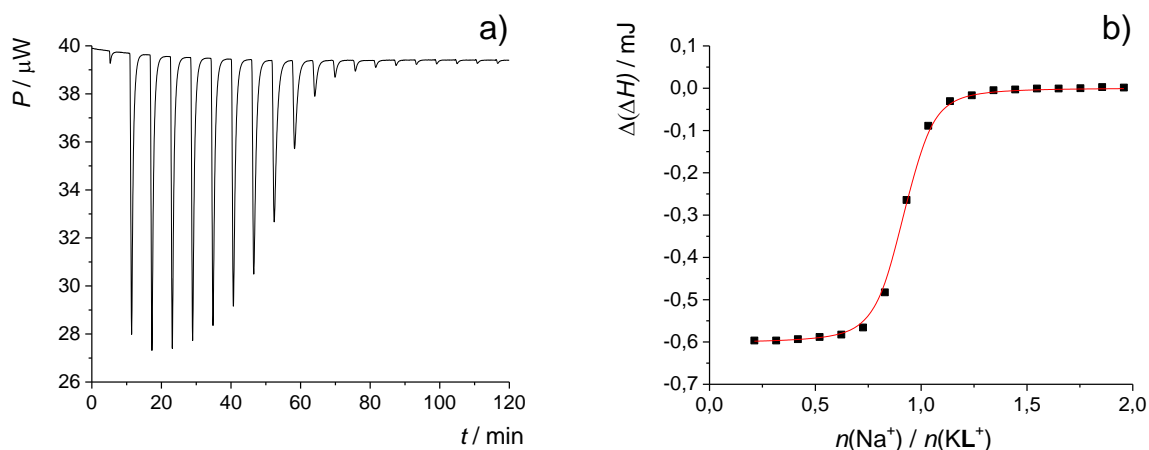
**Slika 7. a)** Spektrofotometrijska titracija spoja **L** ( $c = 1,46 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) s  $\text{NaClO}_4$  ( $c = 1,50 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u acetonitrilu;  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $V_0(\text{L}) = 2,2 \text{ cm}^3$ ;  $l = 1 \text{ cm}$ . Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost apsorbancije otopine spoja **L** pri 346 nm o omjeru množina dodanog  $\text{NaClO}_4$  i spoja **L**.



**Slika 8. a)** Fluorimetrijska titracija spoja **L** ( $c = 5,10 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ ) s  $\text{NaClO}_4$  ( $c = 3,22 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u acetonitrilu;  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $V_0(\mathbf{L}) = 2,5 \text{ cm}^3$ ;  $\lambda_{\text{ex}} = 330 \text{ nm}$ ; širine pukotina: ulazna 20 nm, izlazna 20 nm. Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost relativnog intenziteta fluorescencije otopine spoja **L** pri 370 nm o omjeru množina dodanog  $\text{NaClO}_4$  i spoja **L**.



**Slika 9. a)** Termogram mikrokolorimetrijske titracije spoja **L** ( $c = 1,16 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) s  $\text{NaClO}_4$  ( $c = 1,06 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) 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  $\text{NaClO}_4$  i spoja **L**.

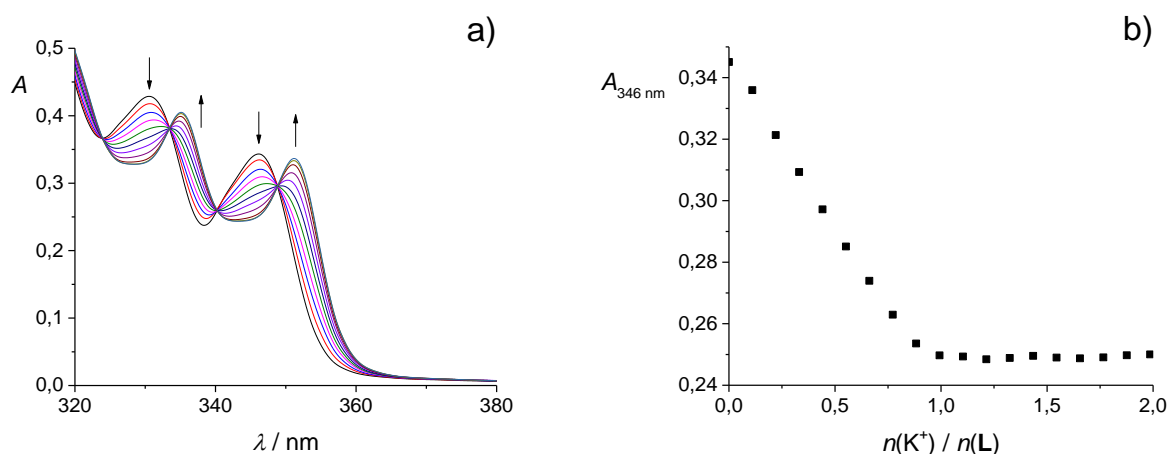


**Slika 10. a)** Termogram kompeticijske mikrokalorimetrijske titracije kompleksa  $\text{KL}^+$  ( $c = 2,01 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) s  $\text{NaClO}_4$  ( $c = 1,96 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u acetonitrilu;  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $V(\text{KL}^+) = 1,42 \text{ cm}^3$ . **b)** Ovisnost sukcesivne promjene entalpije o omjeru množina dodanog  $\text{NaClO}_4$  i kompleksa  $\text{KL}^+$ . ■ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.

Kompleksiranje  $\text{Na}^+$  je entalpijski i entropijski povoljan proces, no za razliku od  $\text{Li}^+$  entalpijski je doprinos standardnoj Gibbsovoj energiji reakcije kompleksiranja dominantan ( $\Delta_r H^\ominus = -52,09 \text{ kJ mol}^{-1}$  u usporedbi s  $T\Delta_r S^\ominus = 7,87 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Iznimno povoljan entalpijski doprinos standardnoj Gibbsovoj energiji reakciji kompleksiranja nastanka kompleksa  $\text{NaL}^+$  može se, barem djelomično, pojasniti ranije spomenutom prikladnošću veznog mjesta kaliks[4]arena za vezanje natrijevog kationa.<sup>10,11</sup> Iako su konstante stabilnosti  $\text{LiL}^+$  i  $\text{NaL}^+$  relativno bliske, iznosi standardnih entalpija i entropija navedenih reakcija znatno se razlikuju. Razmatranje termodinamičkih funkcija solvatacije  $\text{Li}^+$  i  $\text{Na}^+$  u acetonitrilu može, barem djelomično, objasniti opisane rezultate. Naime, desolvatacija  $\text{Li}^+$  je za  $100 \text{ kJ mol}^{-1}$  entalpijski nepovoljnija od istog procesa za  $\text{Na}^+$ :  $\Delta_{\text{sol}} H^\ominus(\text{Li}^+) = -539 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta_{\text{sol}} H^\ominus(\text{Na}^+) = -429 \text{ kJ mol}^{-1}$ .<sup>34</sup> Dodatno, desolvatacija  $\text{Li}^+$  entropijski je povoljnija od desolvatacije  $\text{Na}^+$  u acetonitrilu:  $\Delta_{\text{sol}} S^\ominus(\text{Li}^+) = -266 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ,  $\Delta_{\text{sol}} S^\ominus(\text{Na}^+) = -242 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .<sup>34</sup>

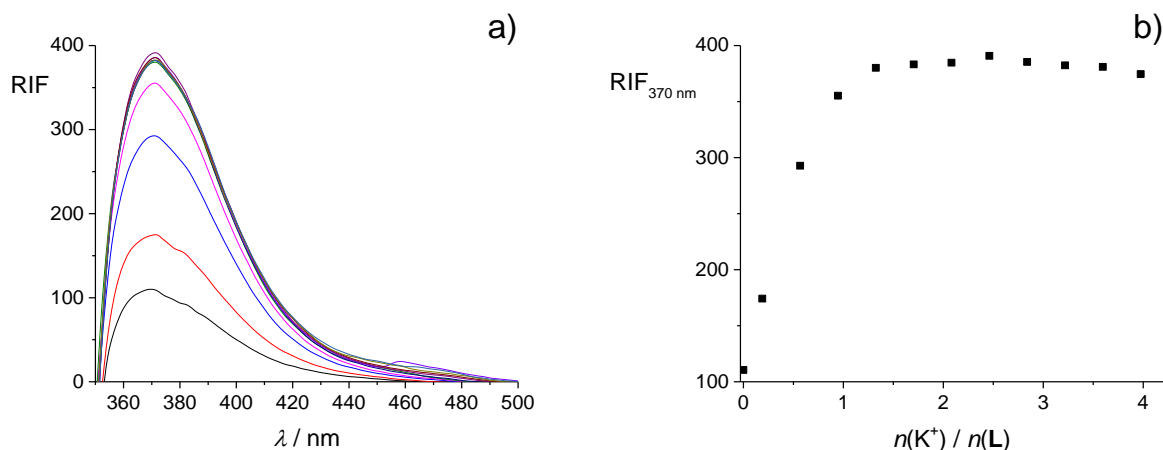
Kao kod  $\text{Li}^+$  i  $\text{Na}^+$ , konstantu stabilnosti kompleksa  $\text{KL}^+$  nije bilo moguće odrediti spektrofotometrijski (slika 11) ni fluorimetrijski (slika 12), no za razliku od  $\text{LiL}^+$  i  $\text{NaL}^+$ , konstanta stabilnosti kompleksa  $\text{KL}^+$  te odgovarajući termodinamički parametri kompleksiranja određeni su izravnom mikrokalorimetrijskom titracijom (slika 13, tablica 1). U nizu kationa alkalijskih metala pad stabilnosti kompleksa s ligandom  $\text{L}$  uočen je već kod iona

$K^+$ , gdje je konstanta stabilnosti čak više od četiri reda veličine manja od one za  $LiL^+$  ( $\Delta \log K^* = 4,57$ ) i  $NaL^+$  ( $\Delta \log K^* = 4,15$ ). U usporedbi s  $Li^+$ , čija je entalpija reakcije kompleksiranja podjednaka onoj za  $K^+$  (tablica 1), to je rezultat znatno nepovoljnijeg entropijskog doprinosa kompleksiranju. U usporedbi s  $Na^+$ , razlika u stabilnosti kompleksa je ponajviše zbog velike razlike u entalpijama kompleksiranja. Osim solvatacijskih utjecaja, doprinos koji postaje sve izraženiji kod većih kationa je i sve istaknutija neprikladnost veznog mjesta liganda **L**.

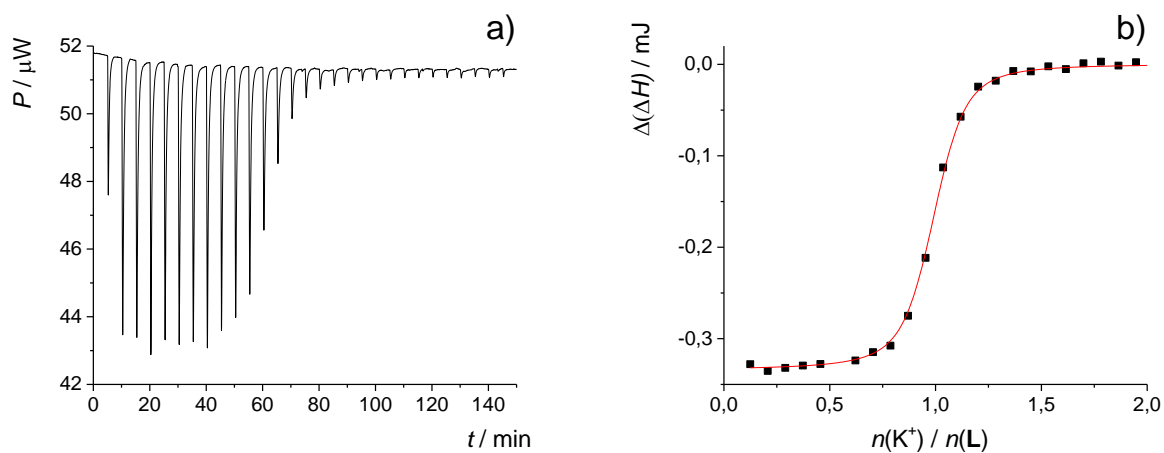


**Slika 11. a)** Spektrofotometrijska titracija spoja **L** ( $c = 1,04 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) s  $KClO_4$  ( $c = 1,01 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u acetonitrilu;  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $V_0(\mathbf{L}) = 2,2 \text{ cm}^3$ ;  $l = 1 \text{ cm}$ . Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost apsorbancije otopine spoja **L** pri 346 nm o omjeru množina dodanog  $KClO_4$  i spoja **L**.





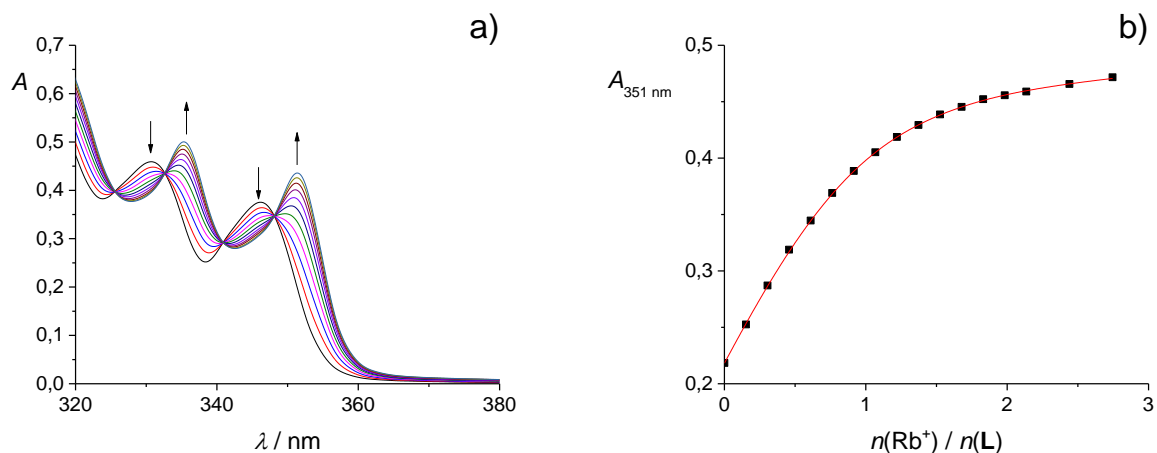
**Slika 12. a)** Fluorimetrijska titracija spoja **L** ( $c = 5,22 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ ) s  $\text{KClO}_4$  ( $c = 9,87 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u acetonitrilu;  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $V_0(\mathbf{L}) = 2,5 \text{ cm}^3$ ;  $\lambda_{\text{ex}} = 330 \text{ nm}$ ; širine pukotina: ulazna 20 nm, izlazna 20 nm. Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost relativnog intenziteta fluorescencije otopine spoja **L** pri 370 nm o omjeru množina dodanog  $\text{KClO}_4$  i spoja **L**.



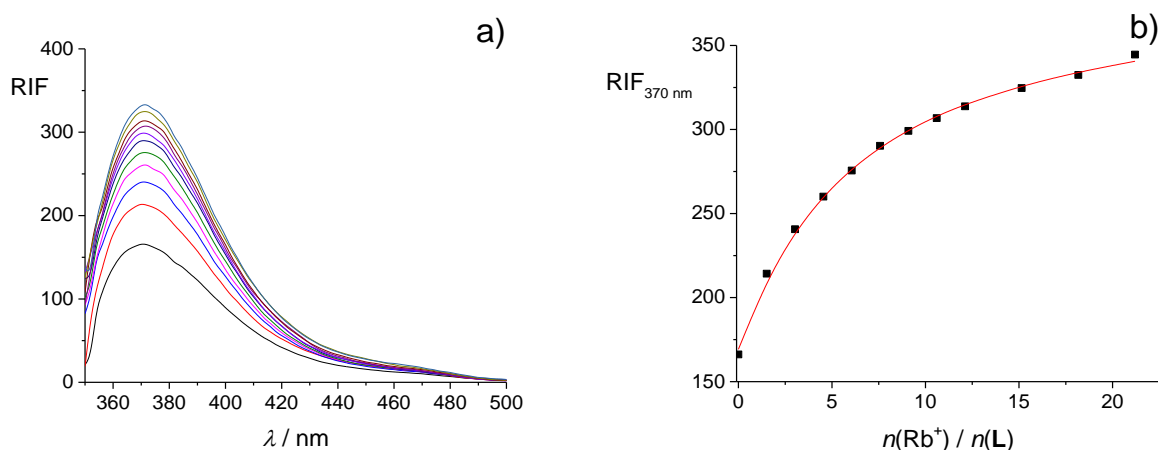
**Slika 13. a)** Termogram mikrokalorimetrijske titracije spoja **L** ( $c = 1,04 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) s  $\text{KClO}_4$  ( $c = 1,04 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u acetonitrilu;  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $V(\mathbf{L}) = 1,42 \text{ cm}^3$ . **b)** Ovisnost sukcesivne promjene entalpije o omjeru množina dodanog  $\text{KClO}_4$  i spoja **L**. ■ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.

Za razliku od prethodno navedenih kationa, uslijed slabijeg vezanja liganda **L** s rubidijevim kationom u acetonitrilu proces kompleksiranja bilo je moguće okarakterizirati spektrofotometrijski (slika 14), fluorimetrijski (slika 15) i mikrokalorimetrijski (slika 16) pri

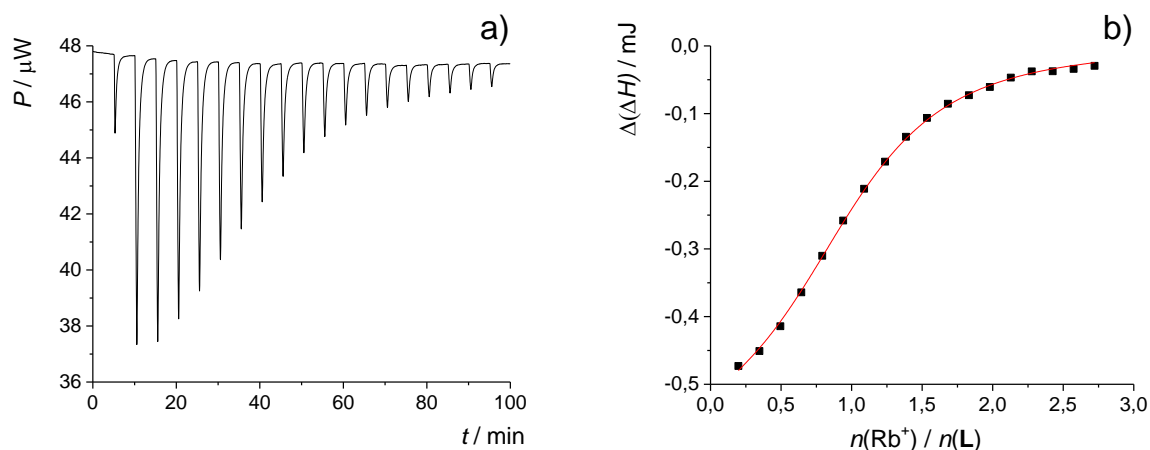
čemu su podatci dobiveni trima metodama u izvrsnom slaganju (tablica 1). Oblik dobivenih titracijskih krivulja sugerira znatno slabije vezanje nego kod prethodno proučavanih kationa.



**Slika 14.** a) Spektrofotometrijska titracija spoja **L** ( $c = 1,11 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) s RbI ( $c = 1,49 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u acetonitrilu;  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $V_0(\mathbf{L}) = 2,2 \text{ cm}^3$ ;  $l = 1 \text{ cm}$ . Spektri su korigirani za razrjeđenje. b) Ovisnost apsorbancije otopine spoja **L** pri 351 nm o omjeru množina dodanog RbI i spoja **L**. ■ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.



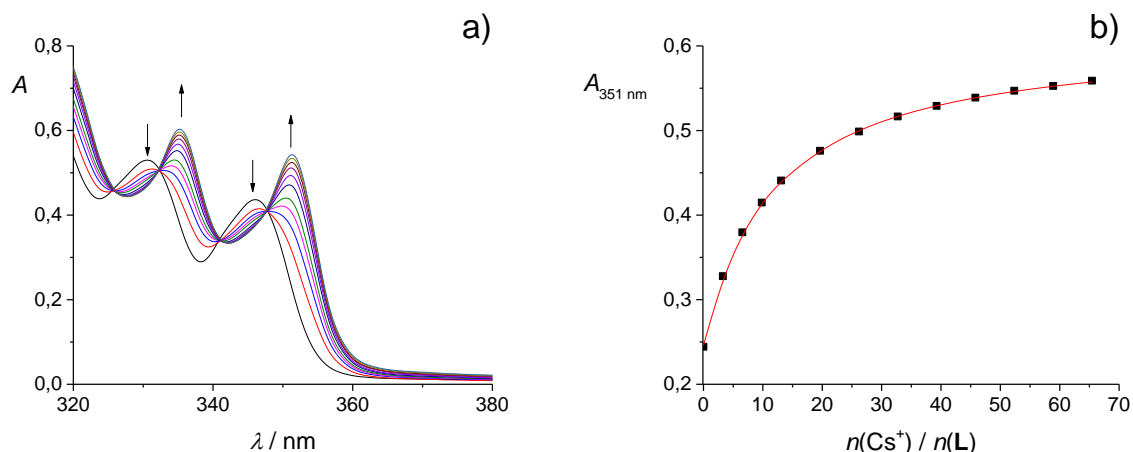
**Slika 15.** a) Fluorimetrijska titracija spoja **L** ( $c = 4,61 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ ) s RbI ( $c = 3,49 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u acetonitrilu;  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $V_0(\mathbf{L}) = 2,5 \text{ cm}^3$ ;  $\lambda_{\text{ex}} = 330 \text{ nm}$ ; širine pukotina: ulazna 20 nm, izlazna 20 nm. Spektri su korigirani za razrjeđenje. b) Ovisnost relativnog intenziteta fluorescencije otopine spoja **L** pri 370 nm o omjeru množina dodanog RbI i spoja **L**. ■ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.



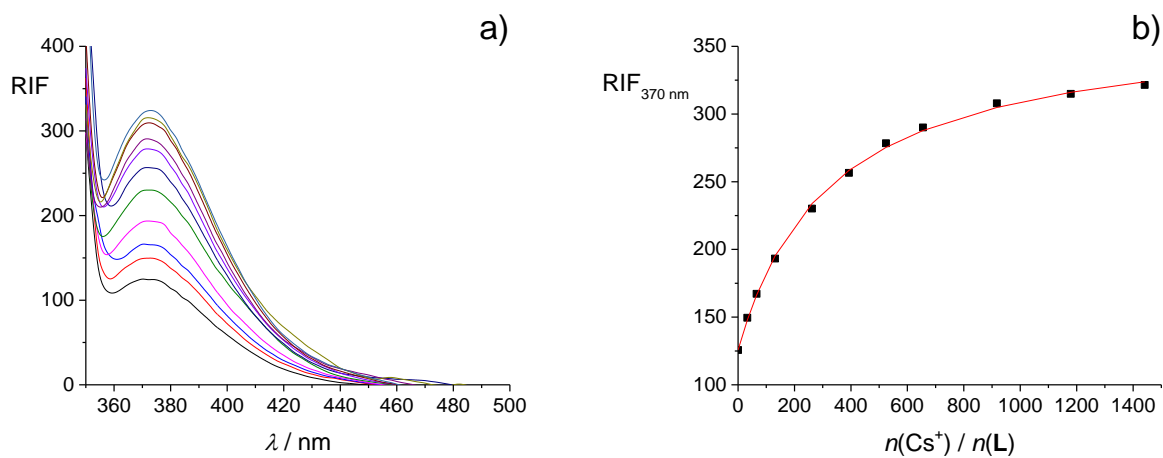
**Slika 16. a)** Termogram mikrokalometrijske titracije spoja **L** ( $c = 1,11 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) s **RbI** ( $c = 1,49 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u acetonitrilu;  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $V(\mathbf{L}) = 1,42 \text{ cm}^3$ . **b)** Ovisnost sukcesivne promjene entalpije o omjeru množina dodanog **RbI** i spoja **L**. ■ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.

Dobivena konstanta stabilnosti kompleksa  $\text{RbL}^+$  još je niža nego kod  $\text{KL}^+$  što je i očekivano, budući da se radi o još većem, veličinom neprikladnijem kationu. Reakcija kompleksiranja  $\text{Rb}^+$  je također entalpijski kontrolirana, pri čemu je ovdje, u nizu alkalijskih kationa u acetonitrilu, prvi put određena i negativna entropija reakcije kompleksiranja koja, za razliku od entalpije kompleksiranja, ima neprekinut opadajući trend s povećanjem kationa (tablica 1).

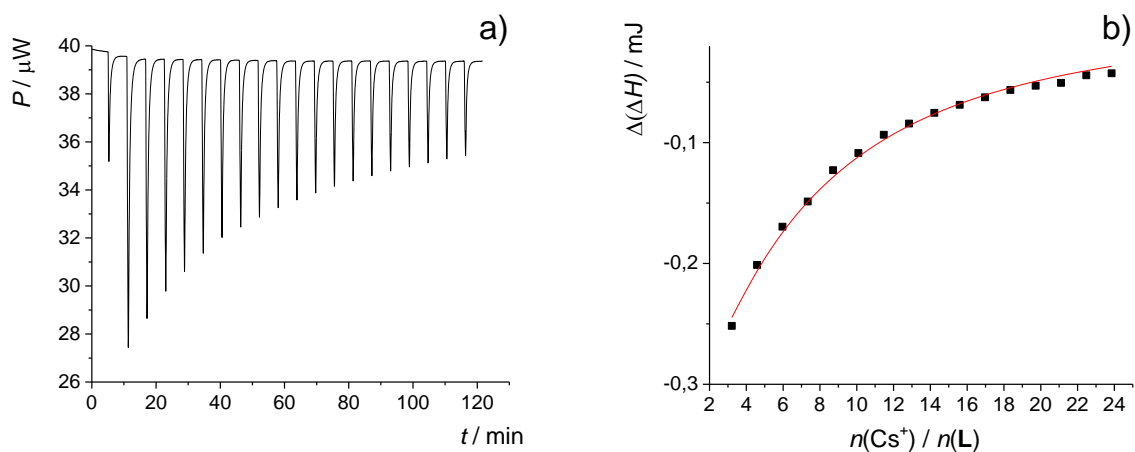
Analogno rubidijevom kationu, kompleksiranje s  $\text{Cs}^+$  istraženo je svima trima metodama (slike 17–19) te su rezultati u izvrsnom slaganju (tablica 1).



**Slika 17. a)** Spektrofotometrijska titracija spoja **L** ( $c = 1,22 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) s CsI ( $c = 1,59 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u acetonitrilu;  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $V_0(\mathbf{L}) = 2,0 \text{ cm}^3$ ;  $l = 1 \text{ cm}$ . Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost apsorbancije otopine spoja **L** pri 351 nm o omjeru množina dodanog CsI i spoja **L**. ■ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.



**Slika 18. a)** Fluorimetrijska titracija spoja **L** ( $c = 4,83 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ ) s CsI ( $c = 1,58 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u acetonitrilu;  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $V_0(\mathbf{L}) = 2,5 \text{ cm}^3$ ;  $\lambda_{\text{ex}} = 330 \text{ nm}$ ; širine pukotina: ulazna 20 nm, izlazna 20 nm. Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost relativnog intenziteta fluorescencije otopine spoja **L** pri 370 nm o omjeru množina dodanog CsI i spoja **L**. ■ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.

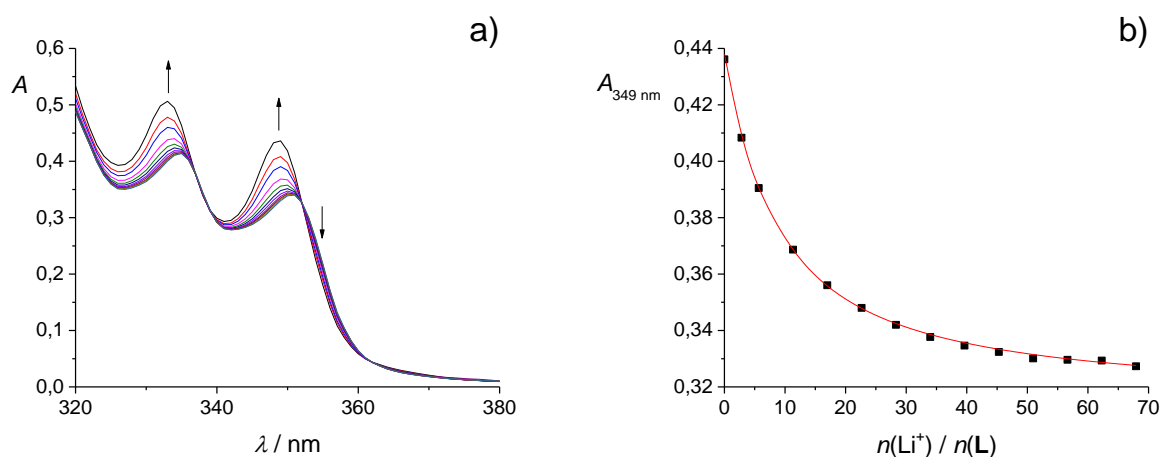


**Slika 19. a)** Termogram mikrokalorimetrijske titracije spoja **L** ( $c = 1,22 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) s **CsI** ( $c = 1,59 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u acetonitrilu;  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $V(\mathbf{L}) = 1,42 \text{ cm}^3$ . **b)** Ovisnost sukcesivne promjene entalpije o omjeru množina dodanog **CsI** i spoja **L**. ■ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.

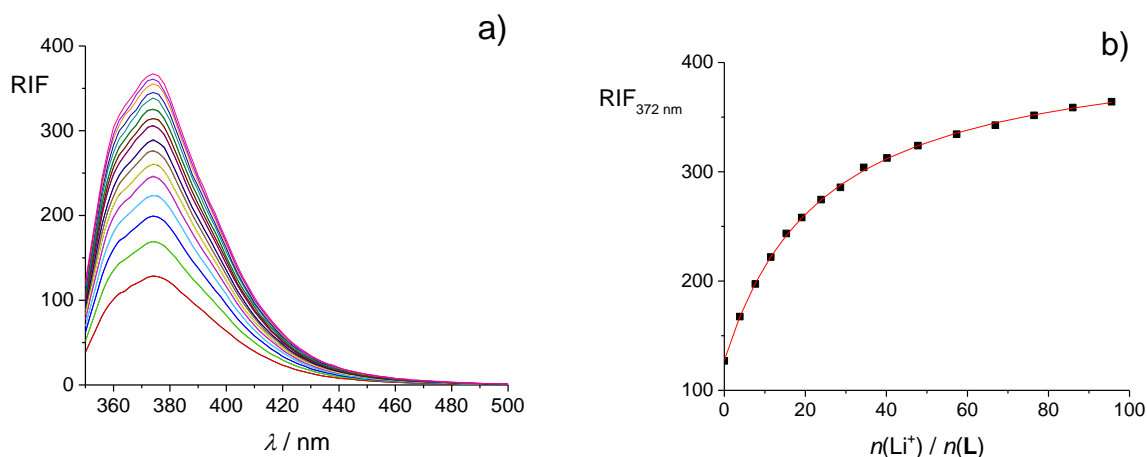
U usporedbi s kationima ostalih alkalijskih metala, smanjenje stabilnosti kompleksa  $\text{RbL}^+$  i  $\text{CsL}^+$  posljedica je nepovoljnijeg entalpijskog i entropijskog doprinosa standardnoj Gibbsovoj energiji reakcije kompleksiranja (tablica 1).

#### 4.1.2 Otopalo: metanol

Kompleksiranje  $\text{Li}^+$  u metanolu istraženo je spektrofotometrijski (slika 20) i fluorimetrijski (slika 21) te su na taj način određene konstante stabilnosti kompleksa  $\text{LiL}^+$  dane u tablici 3. Kao i u acetonitrilu, dodatak  $\text{LiClO}_4$  u otopinu **L** u metanolu prilikom fluorimetrijske titracije uzrokuje povećanje intenziteta fluorescencije. Zbog vrlo niske vrijednosti standardne entalpije reakcije kompleksiranja (proces je približno izoentalpijski), iz provedenih mikrokolorimetrijskih eksperimenata nije bilo moguće odrediti pripadne standardne veličine reakcije nastajanja kompleksa  $\text{LiL}^+$  u metanolu.



**Slika 20.** a) Spektrofotometrijska titracija spoja **L** ( $c = 1,06 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) s  $\text{LiClO}_4$  ( $c = 2,05 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u metanolu;  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$ ;  $V_0(\text{L}) = 2,2 \text{ cm}^3$ ;  $l = 1 \text{ cm}$ . Spektri su korigirani za razrjeđenje. b) Ovisnost apsorbancije otopine spoja **L** pri 349 nm o omjeru množina dodanog  $\text{LiClO}_4$  i spoja **L**. ■ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.



**Slika 21.** a) Fluorimetrijska titracija spoja **L** ( $c = 4,08 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ) s  $\text{LiClO}_4$  ( $c = 1,95 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ) 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 372 nm o omjeru množina dodanog  $\text{LiClO}_4$  i spoja **L**. ■ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.

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

kation	$\log K^\ominus (\text{ML}^+) \pm \text{SE}$			$\frac{\Delta_r G^\ominus \pm \text{SE}}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_r H^\ominus \pm \text{SE}}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_r S^\ominus \pm \text{SE}}{\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}$
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>			
$\text{Li}^+$	$3,15 \pm 0,01$	$3,03 \pm 0,02$			$\approx 0$	
$\text{Na}^+$	$\geq 5$	$6,12 \pm 0,03$	$5,80 \pm 0,03$	$-33,1 \pm 0,2$	$-30,4 \pm 0,2$	$10 \pm 2$
$\text{K}^+$	$3,77 \pm 0,03$	$3,54 \pm 0,03$	$3,712 \pm 0,003$	$-21,18 \pm 0,02$	$-23,6 \pm 0,2$	$-7,9 \pm 0,6$
$\text{Rb}^+$	$3,14 \pm 0,01$					

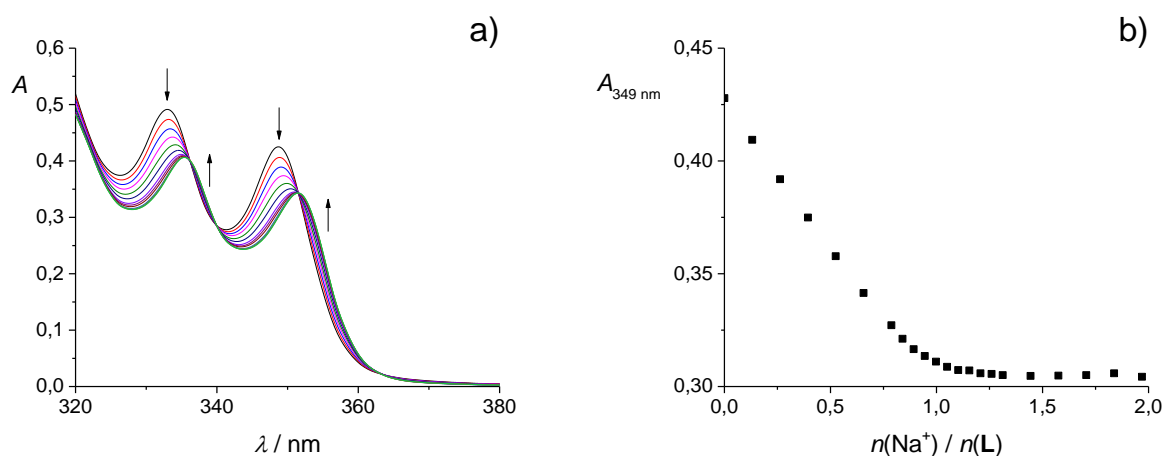
SE = standardna pogreška aritmetičke sredine ( $N = 3$ )

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

Niska reakcijska entalpija može se pojasniti snažnom solvatacijom malenog litijevog kationa u metanolu:  $\Delta_{\text{sol}} H^\ominus (\text{Li}^+) = -553 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta_{\text{sol}} S^\ominus (\text{Li}^+) = -226 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .<sup>34</sup> Razlog tome su njegova velika gustoća naboja i polarizacijska moć zbog čega je u mogućnosti vezati velik broj molekula otapala u svoju solvatacijsku sferu. Što je više molekula otapala u solvatacijskoj sferi kationa te što su one jače vezane, to je desolvatacija nepovoljniji proces, a budući da prije samog kompleksiranja mora doći do barem djelomične desolvatacije kationa, ukupan proces će biti termodinamički to nepovoljniji što je solvatacija reaktanata ( $\text{M}^+$  i **L**) jača. Za očekivati

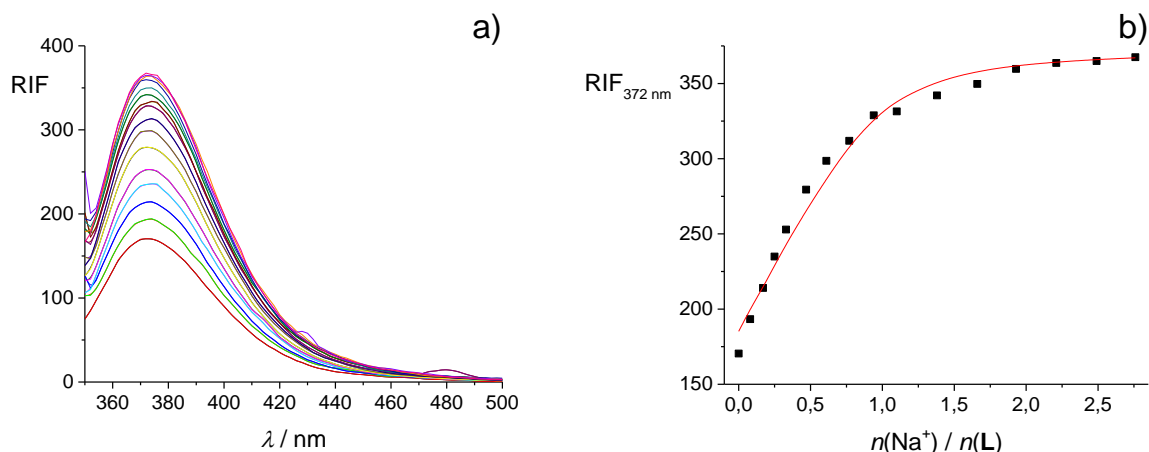
bi bilo da je upravo zbog desolvatacije  $\text{Li}^+$  njegovo kompleksiranje s **L** entalpijski nepovoljan, odnosno entropijski povoljan proces.

Konstanta stabilnosti kompleksa  $\text{NaL}^+$  je i u metanolu bila veća od granice odredivosti za spektrofotometrijska mjerenja (slika 22), stoga je određena fluorimetrijski (slika 23) i mikrokalorimetrijski (slika 24) te su tim metodama dobiveni rezultati međusobno u zadovoljavajućem slaganju (tablica 3). Kao mogući razlog ipak ne sasvim zanemarivih odstupanja moguće je navesti činjenicu da je kod fluorimetrijskih mjerenja moguće da se zapravo barem djelomično prati reakcija liganda u pobuđenom elektronskom stanju, pri čemu gotovo sigurno reaktivnost te vrste nije jednaka onoj u osnovnom stanju.

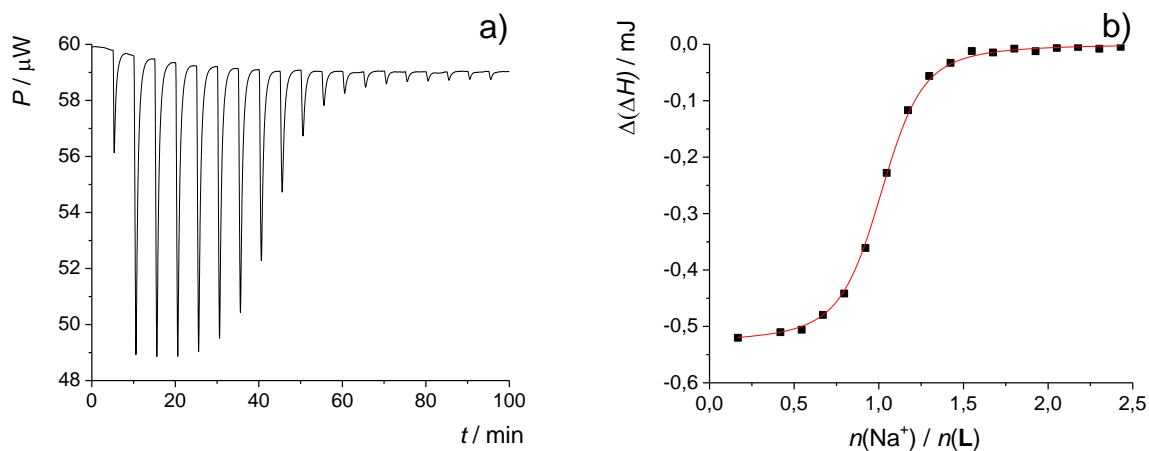


**Slika 22. a)** Spektrofotometrijska titracija spoja **L** ( $c = 1,06 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) s  $\text{NaClO}_4$  ( $c = 9,52 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u metanolu;  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$ ;  $V_0(\text{L}) = 2,2 \text{ cm}^3$ ;  $l = 1 \text{ cm}$ . Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost apsorbancije otopine spoja **L** pri 349 nm o omjeru množina dodanog  $\text{NaClO}_4$  i spoja **L**.





**Slika 23. a)** Fluorimetrijska titracija spoja **L** ( $c = 1,37 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ) s  $\text{NaClO}_4$  ( $c = 9,44 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ) 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 20 nm. Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost relativnog intenziteta fluorescencije otopine spoja **L** pri 372 nm o omjeru množina dodanog  $\text{NaClO}_4$  i spoja **L**. ■ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.

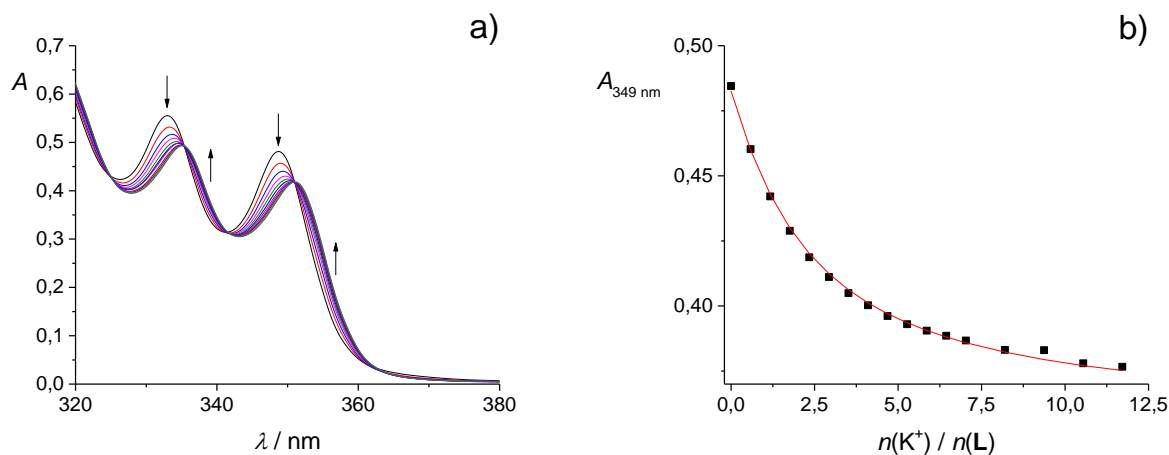


**Slika 24. a)** Termogram mikrokalorimetrijske titracije spoja **L** ( $c = 1,21 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) s  $\text{NaClO}_4$  ( $c = 1,19 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u metanolu;  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $V(\text{L}) = 1,42 \text{ cm}^3$ . **b)** Ovisnost sukcesivne promjene entalpije o omjeru množina dodanog  $\text{NaClO}_4$  i spoja **L**. ■ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.

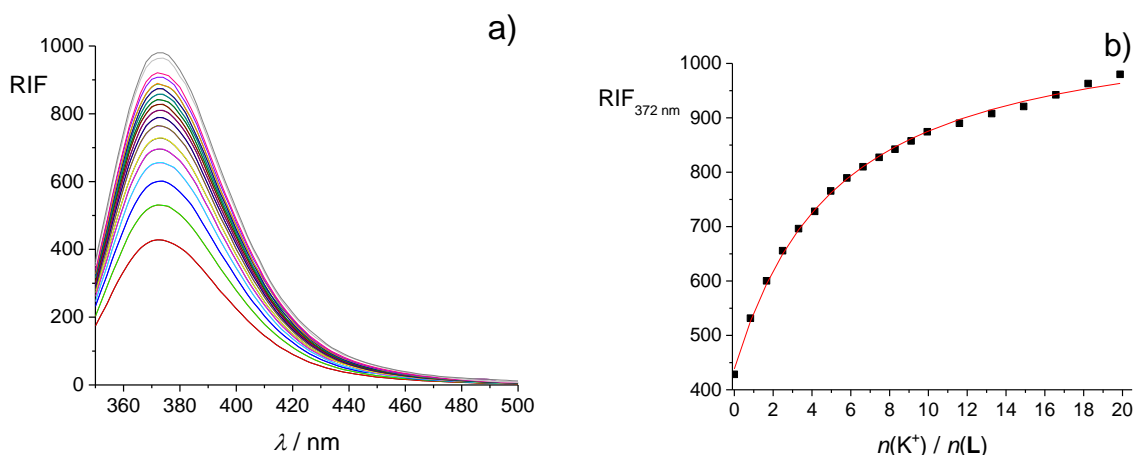
Kao i u acetonitrilu, kompleksiranje kaliksarena **L** i  $\text{Na}^+$  je entalpijski i entropijski povoljan proces dok je smanjenje konstante stabilnosti ( $\Delta \log K^{\ominus} = 4,70$ ) navedenog kompleksa u

metanolu uglavnom posljedica znatno povoljnije reakcijske entalpije reakcije kompleksiranja u acetonitrilu ( $\Delta(\Delta_r H^\circ) = -21,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).

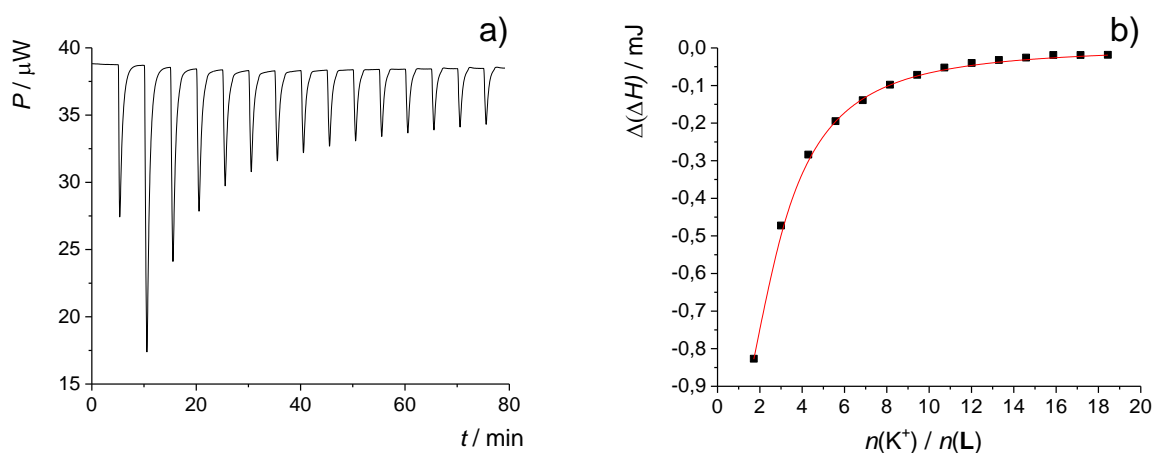
Za razliku od  $\text{Na}^+$ , konstantu kompleksiranja  $\text{K}^+$  u metanolu bilo je moguće odrediti svima trima metodama (slike 25–27) te su rezultati u vrlo dobrom slaganju (tablica 3). Dobivene su vrijednosti u skladu s pretpostavljenim opadanjem stabilnosti kompleksa s porastom veličine kationa. Smanjenje stabilnosti kompleksa  $\text{KL}^+$  u odnosu na  $\text{NaL}^+$  posljedica je nepovoljnijeg i entalpijskog i entropijskog doprinosa standardnoj Gibbsovoj energiji reakcije nastajanja kompleksa  $\text{KL}^+$ . Reakcija je entalpijski kontrolirana, dok je entropijski doprinos negativan (tablica 3). Povoljnost solvatacije kationa u metanolu opada sa smanjenjem gustoće naboja kationa, odnosno s porastom veličine kationa istog naboja.



**Slika 25. a)** Spektrofotometrijska titracija spoja **L** ( $c = 1,06 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) s  $\text{KClO}_4$  ( $c = 2,13 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u metanolu;  $\mathcal{G} = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $V_0(\text{L}) = 2,2 \text{ cm}^3$ ;  $l = 1 \text{ cm}$ . Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost apsorbancije otopine spoja **L** pri 349 nm o omjeru množina dodanog  $\text{KClO}_4$  i spoja **L**. ■ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.



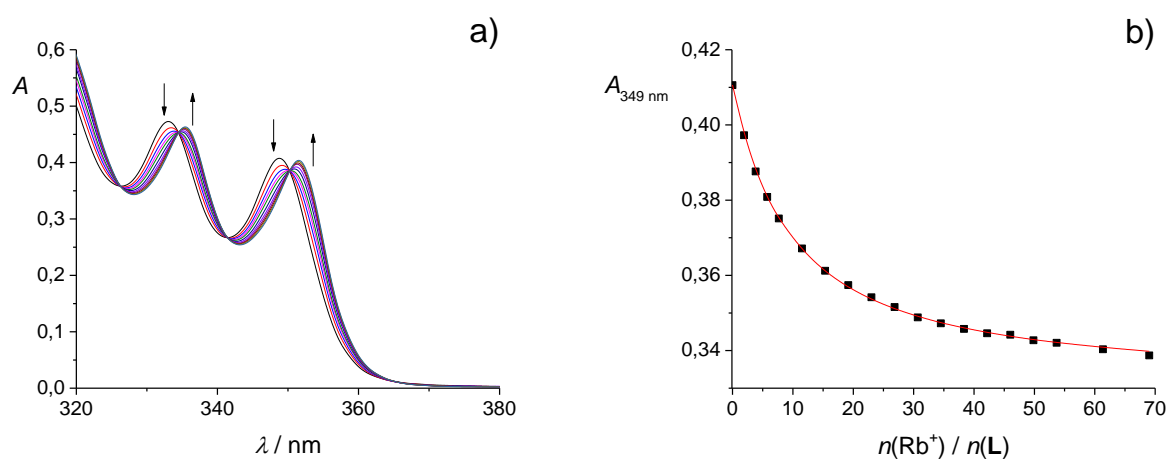
**Slika 26. a)** Fluorimetrijska titracija spoja **L** ( $c = 5,24 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ) s  $\text{KClO}_4$  ( $c = 2,17 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u metanolu;  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $V_0(\mathbf{L}) = 2,5 \text{ cm}^3$ ;  $\lambda_{\text{ex}} = 330 \text{ nm}$ ; širine pukotina: ulazna 10 nm, izlazna 20 nm. Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost relativnog intenziteta fluorescencije otopine spoja **L** pri 372 nm o omjeru množina dodanog  $\text{KClO}_4$  i spoja **L**. ■ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.



**Slika 27. a)** Termogram mikrokalorimetrijske titracije spoja **L** ( $c = 1,20 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) s  $\text{KClO}_4$  ( $c = 1,16 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ) 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  $\text{KClO}_4$  i spoja **L**. ■ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.

Na slici 28 prikazani su rezultati spektrofotometrijske titracije liganda **L** s  $\text{RbCl}$  u metanolu. Konstanta stabilnosti kompleksa  $\text{RbL}^+$  određena je nelineranom regresijskom analizom tih podataka i dana je u tablici 3. Kao i kod ostalih kationa u metanolu uočen je porast

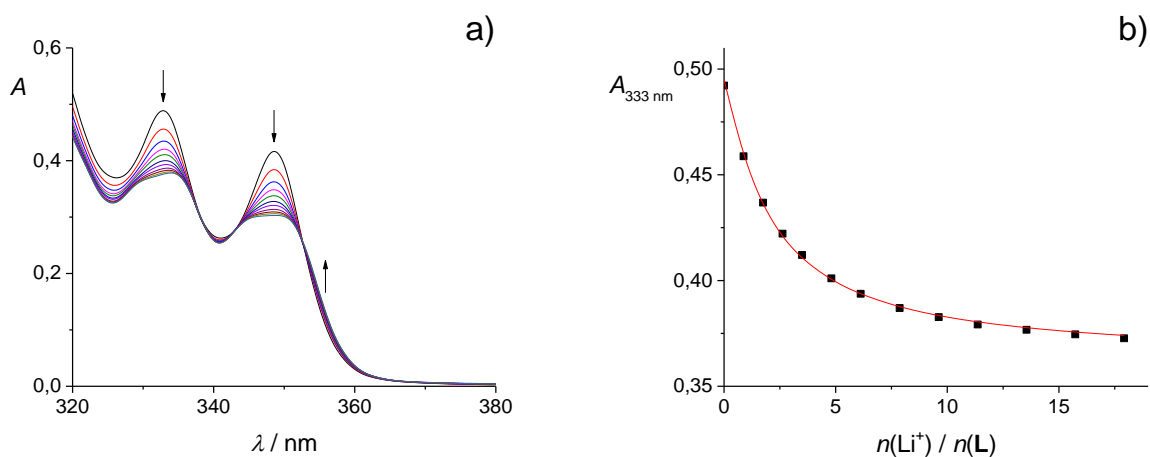
intenziteta fluorescencije, no konstantu stabilnosti kompleksa  $\text{RbL}^+$  nije bilo moguće odrediti fluorimetrijski zbog premalih promjena u emisijskim spektrima uslijed dodatka titransa. Također, zbog prevelikih toplina razrjeđenja rubidijevih soli u metanolu podaci dobiveni mikrokalorimetrijski bili su nereproducibilni.



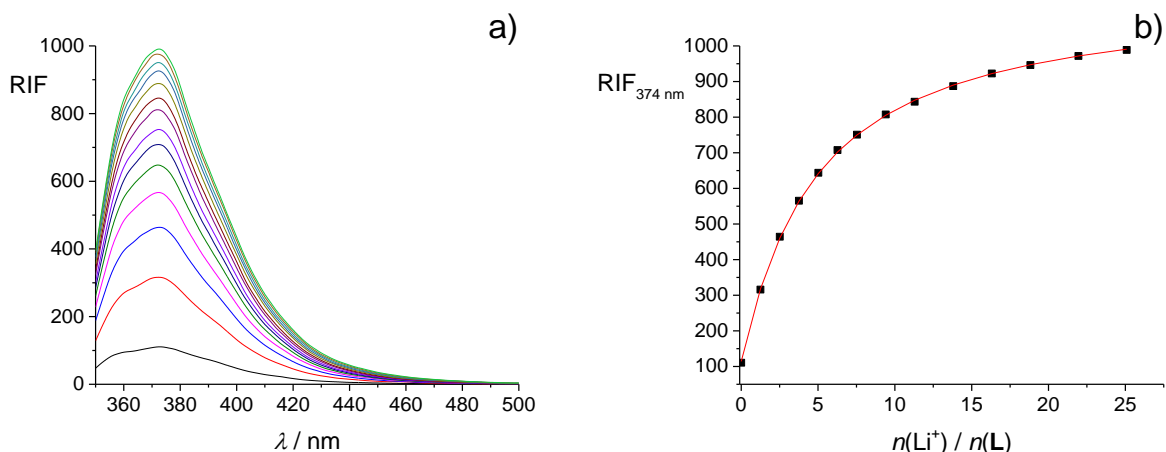
**Slika 28. a)** Spektrofotometrijska titracija spoja **L** ( $c = 9,89 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ) s  $\text{RbCl}$  ( $c = 1,48 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u metanolu;  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $V_0(\mathbf{L}) = 2,5 \text{ cm}^3$ ;  $l = 1 \text{ cm}$ . Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost apsorbancije otopine spoja **L** pri 349 nm o omjeru množina dodanog  $\text{RbCl}$  i spoja **L**. ■ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.

### 4.1.3 Otapalo: etanol

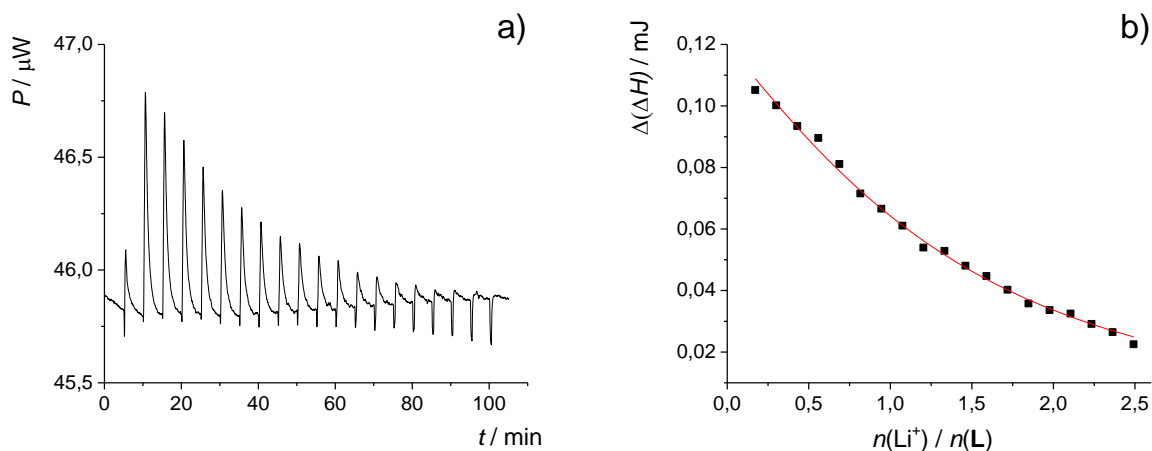
Kompleksiranje  $\text{Li}^+$  u etanolu bilo je moguće kvantitativno istražiti spektrofotometrijski (slika 29), fluorimetrijski (slika 30) i mikrokalorimetrijski (slika 31). Kao i u acetonitrilu i metanolu, i u etanolu uslijed dodatka kationa dolazi do povećanja intenziteta fluorescencije liganda **L**. Zanimljivo je da je od svih proučavanih otapala i kationa jedino kod  $\text{Li}^+$  u etanolu entalpija kompleksiranja pozitivna, odnosno kompleksiranje endotermno i entropijski kontrolirano (tablica 4). To je moguće objasniti na isti način kao i kod  $\text{Li}^+$  u metanolu, pri čemu dolazi do izrazito povoljne solvatacije  $\text{Li}^+$  (ref. 34) što je u slučaju ovog otapala moguće potkrijepiti eksperimentalnim podacima koji to podupiru.



**Slika 29.** **a)** Spektrofotometrijska titracija spoja **L** ( $c = 1,06 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) s  $\text{LiClO}_4$  ( $c = 2,04 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u etanolu;  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $V_0(\mathbf{L}) = 2,2 \text{ cm}^3$ ;  $l = 1 \text{ cm}$ . Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost apsorbancije otopine spoja **L** pri 333 nm o omjeru množina dodanog  $\text{LiClO}_4$  i spoja **L**. ■ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.



**Slika 30. a)** Fluorimetrijska titracija spoja **L** ( $c = 5,72 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ) s  $\text{LiClO}_4$  ( $c = 1,80 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u EtOH;  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $V_0(\text{L}) = 2,5 \text{ cm}^3$ ;  $\lambda_{\text{ex}} = 330 \text{ nm}$ ; širine pukotina: ulazna 10 nm, izlazna 10 nm. Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost relativnog intenziteta fluorescencije otopine spoja **L** pri 374 nm o omjeru množina dodanog  $\text{LiClO}_4$  i spoja **L**. ■ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.



**Slika 31. a)** Termogram mikrokalorimetrijske titracije spoja **L** ( $c = 1,61 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) s  $\text{LiClO}_4$  ( $c = 1,97 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) 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  $\text{LiClO}_4$  i spoja **L**. ■ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.

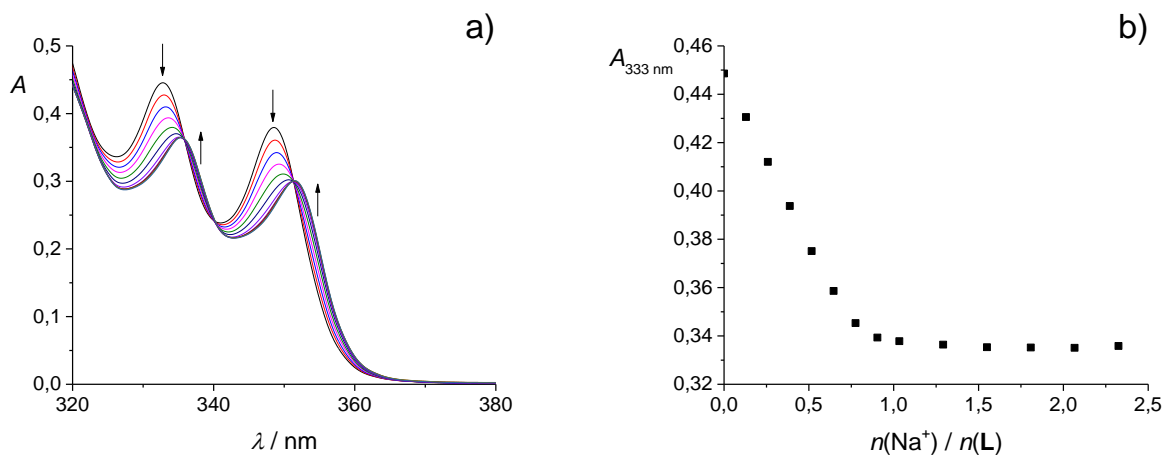
**Tablica 4.** Termodinamičke veličine kompleksiranja spoja **L** s kationima alkalijskih metala u etanolu pri 25 °C.

kation	$\log K^\ominus(\text{ML}^+) \pm \text{SE}$			$\frac{\Delta_r G^\ominus \pm \text{SE}}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_r H^\ominus \pm \text{SE}}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_r S^\ominus \pm \text{SE}}{\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}$
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>			
Li <sup>+</sup>	3,75 ± 0,02	3,61 ± 0,01	3,66 ± 0,04	-20,9 ± 0,2	10,5 ± 0,4	104 ± 1
Na <sup>+</sup>	≥ 5		5,99 ± 0,02	-34,2 ± 0,1	-22,4 ± 0,3	40 ± 1
K <sup>+</sup>	4,31 ± 0,04	4,37 ± 0,03	4,37 ± 0,01	-24,94 ± 0,05	-16,9 ± 0,4	27 ± 1

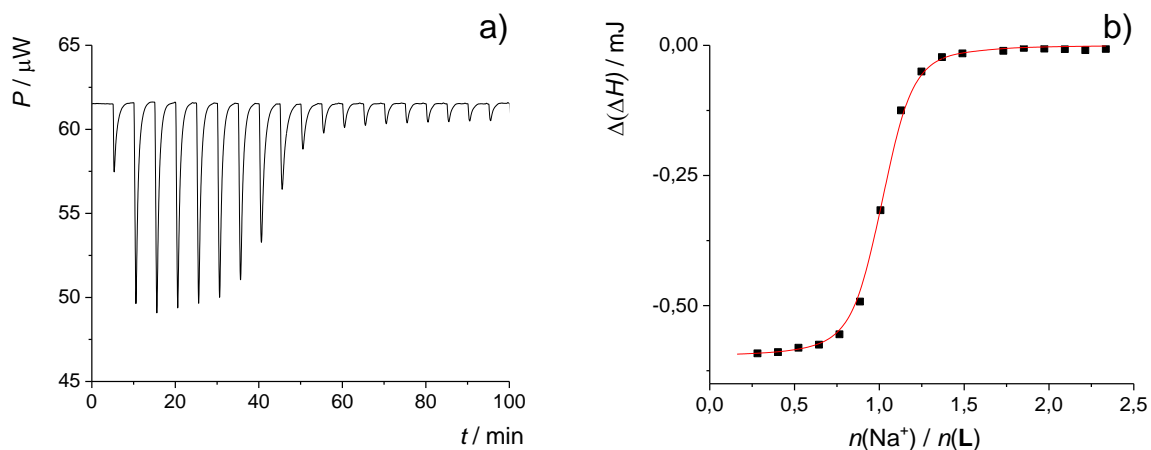
SE = standardna pogreška aritmetičke sredine ( $N = 3$ )

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

Kao i u metanolu, kompleksiranje Na<sup>+</sup> zbog prejakog vezanja nije bilo moguće kvantitativno istražiti spektrofotometrijski (slika 32) ni u etanolu, no u ovom slučaju to nije bilo moguće ni fluorimetrijski zbog premalih spektralnih promjena. Konstanta stabilnosti NaL<sup>+</sup> stoga je određena mikrokalorimetrijski (slika 33, tablica 4) i iznosom je slična onoj u metanolu (tablica 3), što je posljedica kompenzacije nepovoljnijeg entalpijskog doprinosa u etanolu u usporedbi s metanolom ( $\Delta(\Delta_r H^\ominus) = 8,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) povoljnijim entropijskim doprinosom ( $T\Delta(\Delta_r S^\ominus) = 8,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Navedene razlike u entalpiji i entropiji kompleksiranja nije moguće objasniti isključivo na temelju termodinamičkih funkcija transfera Na<sup>+</sup> iz metanola u etanol, budući da je entalpija solvatacije Na<sup>+</sup> gotovo ista u oba otapala ( $\Delta_r H^\ominus(\text{MeOH} \rightarrow \text{EtOH}) = 1,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), dok je entropijski solvatacija kationa povoljnija u metanolu ( $\Delta_r S^\ominus(\text{MeOH} \rightarrow \text{EtOH}) = -15,8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ).



**Slika 32. a)** Spektrofotometrijska titracija spoja **L** ( $c = 1,05 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) s  $\text{NaClO}_4$  ( $c = 1,19 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) 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 333 nm o omjeru množina dodanog  $\text{NaClO}_4$  i spoja **L**.

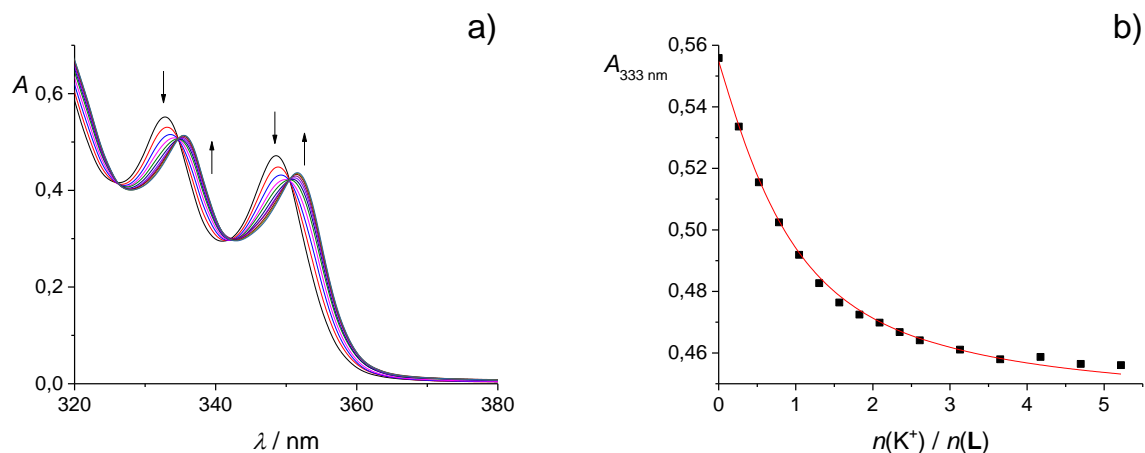


**Slika 33. a)** Termogram mikrokalorimetrijske titracije spoja **L** ( $c = 1,61 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) s  $\text{NaClO}_4$  ( $c = 1,76 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u etanolu;  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $V(\text{L}) = 1,42 \text{ cm}^3$ . **b)** Ovisnost sukcesivne promjene entalpije o omjeru množina dodanog  $\text{NaClO}_4$  i spoja **L**. ■ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.

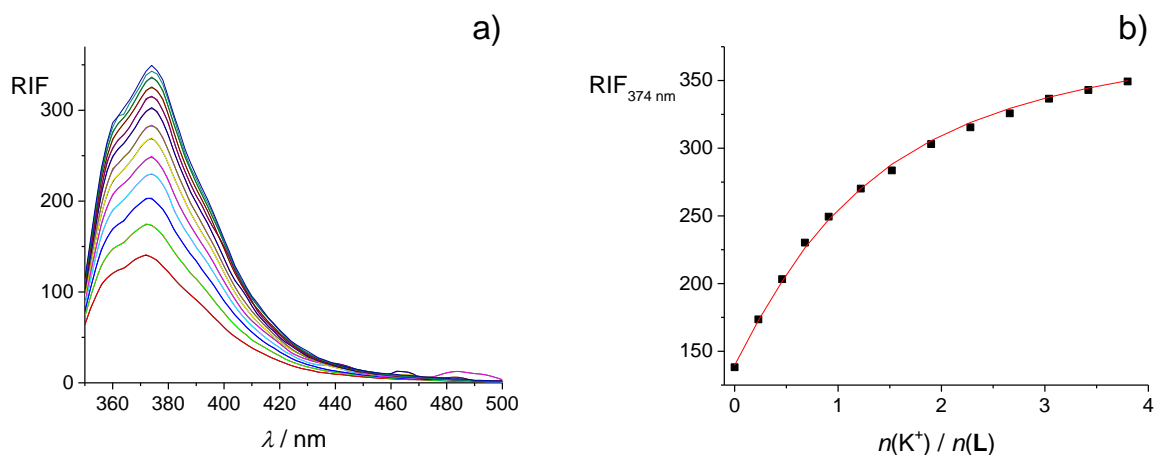
Na slikama 34–36 prikazani su rezultati titracija liganda **L** s kalijevim jodidom. Termodinamički parametri kompleksiranja navedeni su u tablici 4. Kao i u metanolu, vidljivo je da ligand **L** jače veže  $\text{K}^+$  od  $\text{Li}^+$  što je, unatoč nešto manjoj entropiji kompleksiranja, moguće



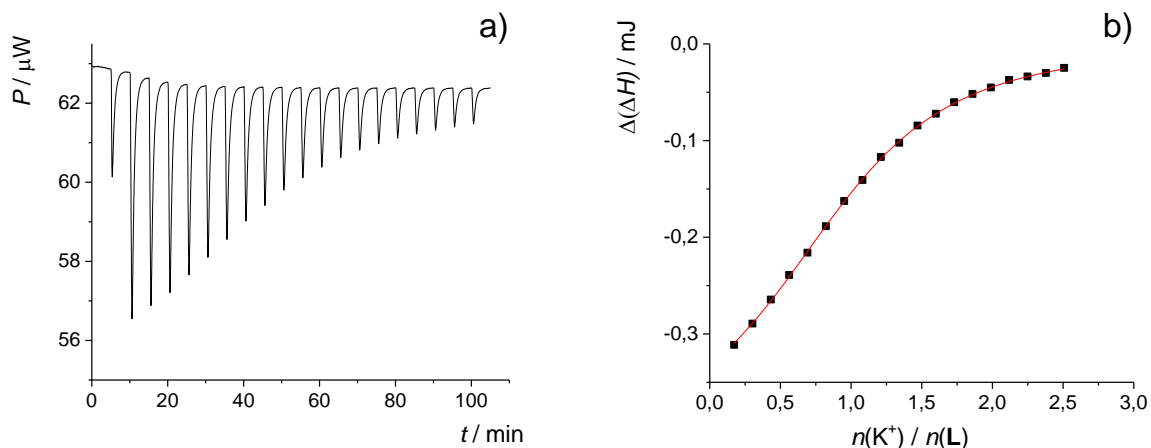
pripisati povoljnom entalpijskom doprinosu, budući da je kompleksiranje  $\text{Li}^+$  u etanolu endoterman proces.



**Slika 34.** a) Spektrofotometrijska titracija spoja **L** ( $c = 1,06 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) s KI ( $c = 1,11 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) 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 333 nm o omjeru množina dodanog KI i spoja **L**. ■ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.



**Slika 35.** a) Fluorimetrijska titracija spoja **L** ( $c = 5,46 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ) s KI ( $c = 1,04 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) 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 374 nm o omjeru množina dodanog KI i spoja **L**. ■ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.

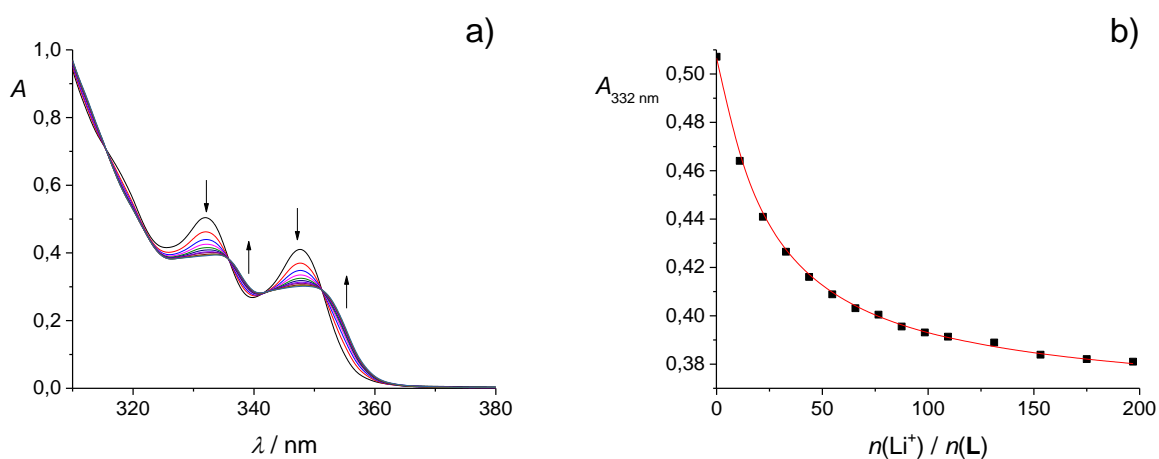


**Slika 36. a)** Termogram mikrokalorimetrijske titracije spoja **L** ( $c = 1,61 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) s KI ( $c = 1,69 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u etanolu;  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $V(\mathbf{L}) = 1,42 \text{ cm}^3$ . **b)** Ovisnost sukcesivne promjene entalpije o omjeru množina dodanog KI i spoja **L**. ■ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.

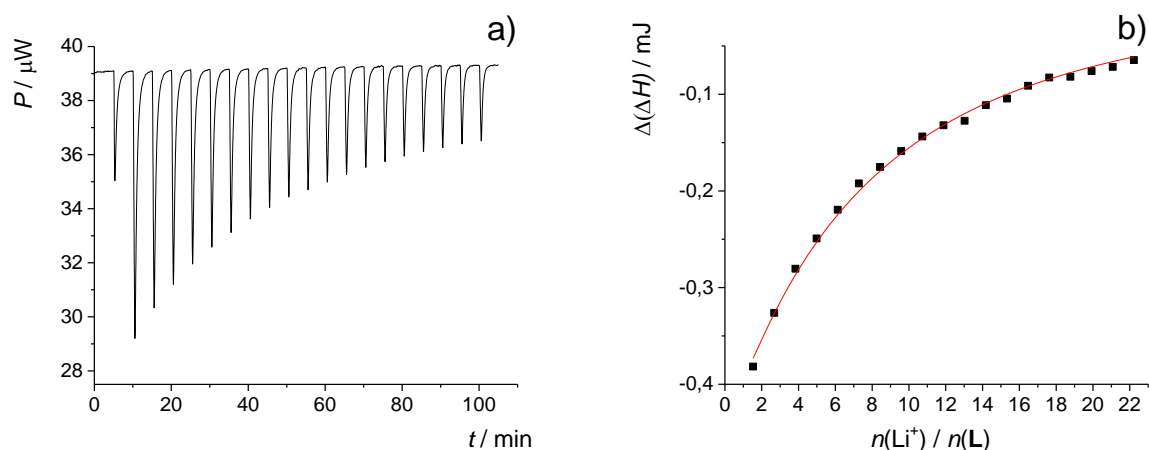
Zbog slabe topljivosti rubidijevih i cezijevih soli u etanolu, istraživanje afiniteta kaliksarena **L** prema spomenutim kationima nije bilo moguće provesti u tom otapalu.

#### 4.1.4 Otopalo: *N,N*-dimetilformamid

Istraživanje kompleksiranja  $\text{Li}^+$  u *N,N*-dimetilformamidu provedeno je spektrofotometrijski (slika 37) te mikrokolorimetrijski (slika 38). Budući da je opaženo da se emisijski spektar liganda mijenja vremenom, najvjerojatnije kao posljedica fotodekompozicije liganda **L** uslijed izloženosti pobudnom zračenju, kompleksiranje kationa u *N,N*-dimetilformamidu nije bilo moguće kvantitativno istražiti fluorimetrijski. Izgled titracijskih krivulja upućuje na relativno slabo vezanje navedenog kationa, što je u skladu s određenim konstantama stabilnosti kompleksa  $\text{LiL}^+$  prikazanima u tablici 5. Konstanta stabilnosti kompleksa  $\text{LiL}^+$  u *N,N*-dimetilformamidu je 8 redova veličine manja nego u acetonitrilu (tablica 1), dok je nešto bliža, ali još uvijek niža u odnosu na one u metanolu (tablica 3) i etanolu (tablica 4). U prethodno opisanim otapalima to je posljedica povoljnog entropijskog doprinosa, koji u acetonitrilu dodatno podupire i povoljan entalpijski doprinos. Iako je entalpijski doprinos povoljniji od onog u etanolu (tablica 4), razlog slabijem vezanju je nepovoljan entropijski doprinos. Entropija solvatacije  $\text{Li}^+$  u DMF-u ( $\Delta_{\text{sol}} S^{\ominus} = -189 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )<sup>34</sup> znatno je manja nego u ranije opisanim otapalima, što može pojasniti dobivene razlike.



**Slika 37.** a) Spektrofotometrijska titracija spoja **L** ( $c = 1,15 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) s  $\text{LiClO}_4$  ( $c = 5,04 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u *N,N*-dimetilformamidu;  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $V_0(\mathbf{L}) = 2,0 \text{ cm}^3$ ;  $l = 1 \text{ cm}$ . Spektri su korigirani za razrjeđenje. b) Ovisnost apsorbanca otopine spoja **L** pri 332 nm o omjeru množina dodanog  $\text{LiClO}_4$  i spoja **L**. ■ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.



**Slika 38.** a) Termogram mikrokalorimetrijske titracije spoja **L** ( $c = 1,88 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) s  $\text{LiClO}_4$  ( $c = 2,05 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u *N,N*-dimetilformamidu;  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $V(\mathbf{L}) = 1,42 \text{ cm}^3$ . b) Ovisnost sukcesivne promjene entalpije o omjeru množina dodanog  $\text{LiClO}_4$  i spoja **L**. ■ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.

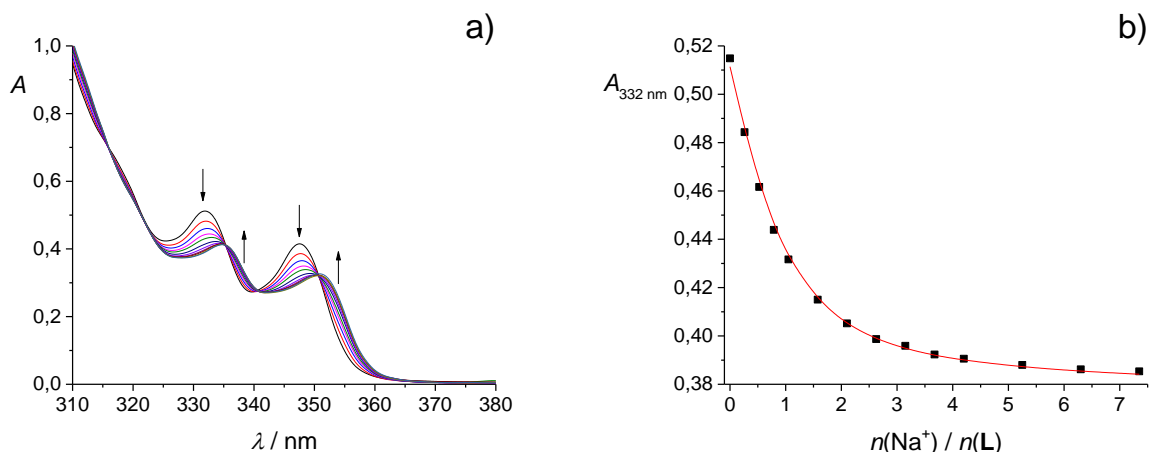
**Tablica 5.** Termodinamičke veličine kompleksiranja spoja **L** s kationima alkalijskih metala u *N,N*-dimetilformamidu pri  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

kation	$\log K^\ominus (\text{ML}^+) \pm \text{SE}$		$\frac{\Delta_r G^\ominus \pm \text{SE}}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_r H^\ominus \pm \text{SE}}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_r S^\ominus \pm \text{SE}}{\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}$
	<i>a</i>	<i>c</i>			
$\text{Li}^+$	$2,53 \pm 0,02$	$2,49 \pm 0,02$	$-14,22 \pm 0,02$	$-24,9 \pm 0,1$	$-36 \pm 3$
$\text{Na}^+$	$4,44 \pm 0,01$	$4,375 \pm 0,004$	$-24,970 \pm 0,002$	$-43,74 \pm 0,03$	$-63 \pm 1$
$\text{K}^+$	$1,695 \pm 0,005$				

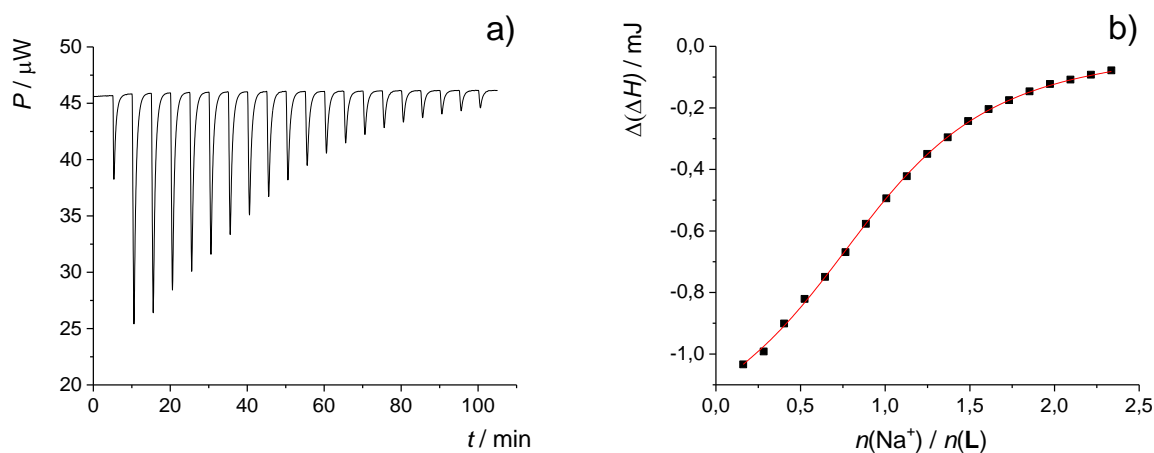
SE = standardna pogreška aritmetičke sredine ( $N = 3$ )

*a* spektrofotometrija, *c* mikrokalorimetrija

Afinitet liganda **L** spram natrijevog kationa istražen je spektrofotometrijski (slika 39) i mikrokalorimetrijski (slika 40). Kao što je slučaj u metanolu i etanolu, i u *N,N*-dimetilformamidu ligand **L** najjače veže natrijev kation (tablica 5). Konstanta stabilnosti kompleksa  $\text{NaL}^+$  u DMF je gotovo dva reda veličine veća od one za kompleks  $\text{LiL}^+$  čemu je, unatoč nešto negativnijoj entropiji kompleksiranja, razlog znatno povoljniji entalpijski doprinos. Ti su rezultati u skladu s odnosima entalpija solvatacije ( $\Delta_{\text{sol}} H^\ominus (\text{Li}^+) = -556,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta_{\text{sol}} H^\ominus (\text{Na}^+) = -448,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ )<sup>34</sup> i entropija solvatacije ( $\Delta_{\text{sol}} S^\ominus (\text{Li}^+) = -189 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ,  $\Delta_{\text{sol}} S^\ominus (\text{Na}^+) = -178 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )<sup>34</sup> tih dvaju kationa u istraživanom otapalu.



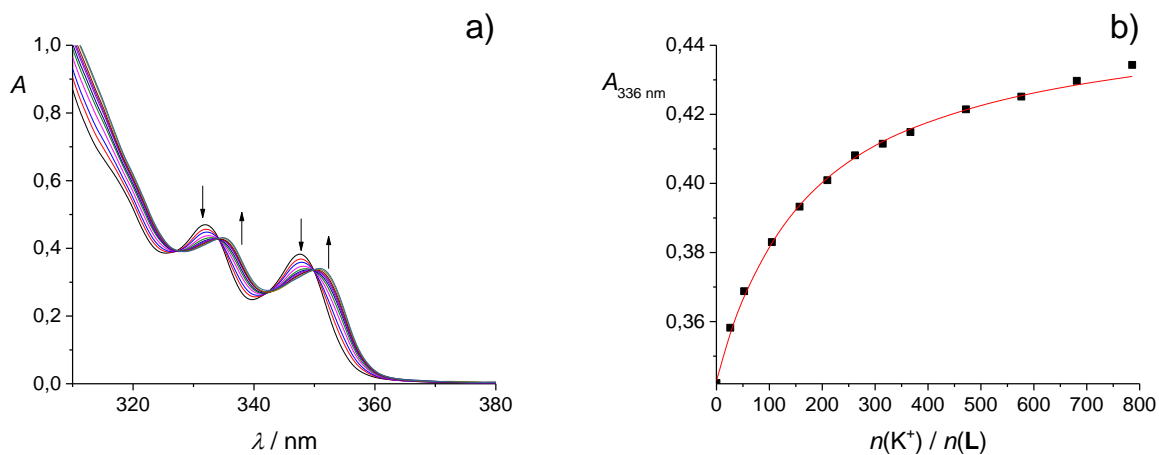
**Slika 39. a)** Spektrofotometrijska titracija spoja **L** ( $c = 1,15 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) s  $\text{NaClO}_4$  ( $c = 1,21 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u *N,N*-dimetilformamidu;  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $V_0(\text{L}) = 2,0 \text{ cm}^3$ ;  $l = 1 \text{ cm}$ . Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost apsorbancije otopine spoja **L** pri 333 nm o omjeru množina dodanog  $\text{NaClO}_4$  i spoja **L**. ■ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.



**Slika 40. a)** Termogram mikrokalorimetrijske titracije spoja **L** ( $c = 1,88 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) s  $\text{NaClO}_4$  ( $c = 2,04 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u *N,N*-dimetilformamidu;  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $V(\text{L}) = 1,42 \text{ cm}^3$ . **b)** Ovisnost sukcesivne promjene entalpije o omjeru množina dodanog  $\text{NaClO}_4$  i spoja **L**. ■ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.

Konstanta stabilnosti kompleksa  $\text{KL}^+$  u *N,N*-dimetilformamidu određena je spektrofotometrijski (slika 41, tablica 5). Dobivene rezultate nije moguće objasniti isključivo na temelju desolvatacije kationa, budući da je desolvatacija  $\text{K}^+$  entalpijski i entropijski

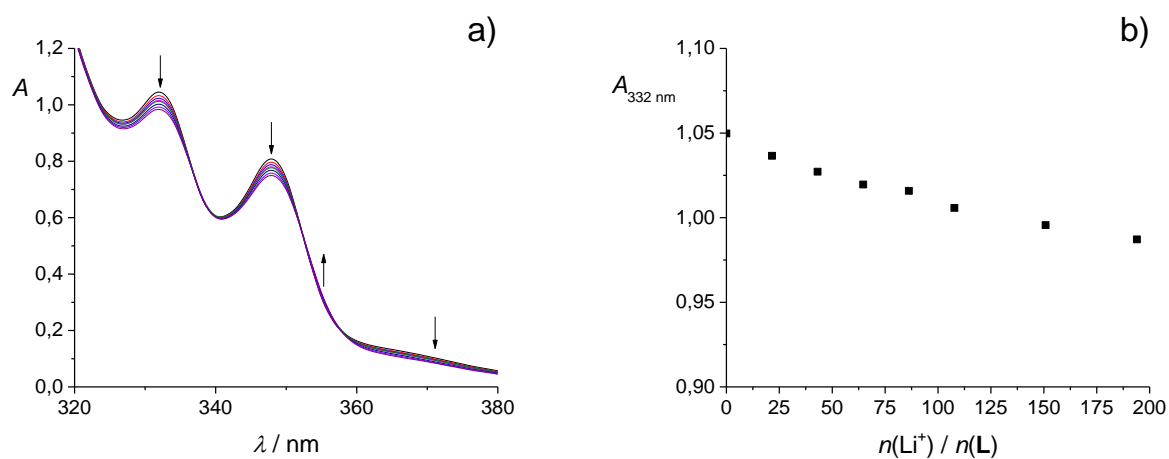
povoljnija od desolvatacije  $\text{Li}^+$  u istom otapalu.<sup>34</sup> Unatoč povoljnijoj desolvataciji, vjerojatan uzrok slabijeg vezanja iona  $\text{K}^+$  je manja prikladnost veznog mjesta liganda **L** za veće katione.



**Slika 41. a)** Spektrofotometrijska titracija spoja **L** ( $c = 1,00 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) s  $\text{KClO}_4$  ( $c = 1,05 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u *N,N*-dimetilformamidu;  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $V_0(\mathbf{L}) = 2,0 \text{ cm}^3$ ;  $l = 1 \text{ cm}$ . Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost apsorbancije otopine spoja **L** pri 336 nm o omjeru množina dodanog  $\text{KClO}_4$  i spoja **L**. ■ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.

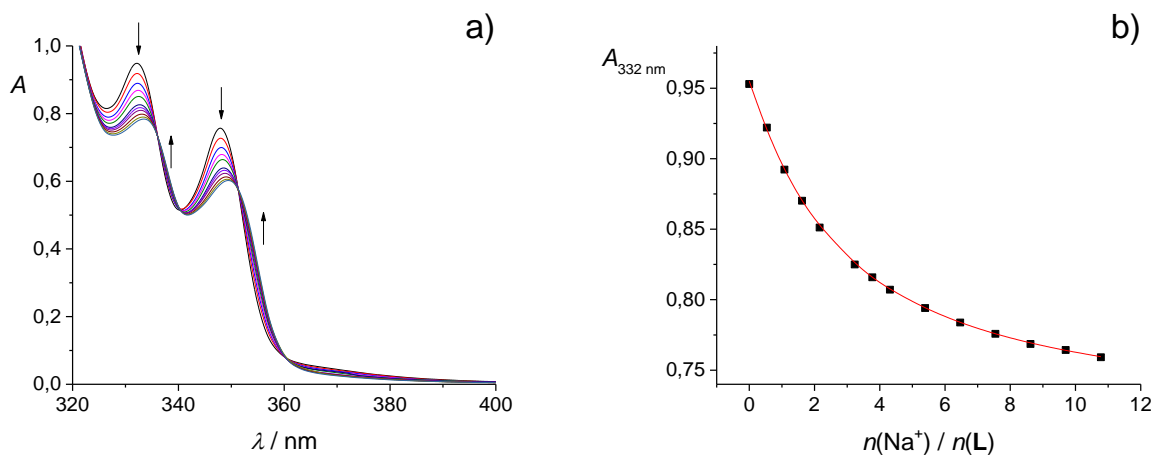
#### 4.1.5 Otopalo: dimetilsulfoksid

Kompleksiranje liganda **L** s litijevim kationom u dimetilsulfoksidu istraženo je spektrofotometrijski (slika 42) pri čemu su uočene male spektralne promjene prilikom dodatka otopine LiClO<sub>4</sub> u otopinu kaliksarena do omjera titransa i titranda ≈200. Konstantu stabilnosti kompleksa LiL<sup>+</sup> stoga nije bilo moguće odrediti pri primijenjenim eksperimentalnim uvjetima. Kao i kod *N,N*-dimetilformamida, fluorimetrijsko određivanje konstante stabilnosti nije bilo moguće zbog promjena u emisijskom spektru liganda, najvjerojatnije izazvanih fotodekompozicijom spoja **L**.

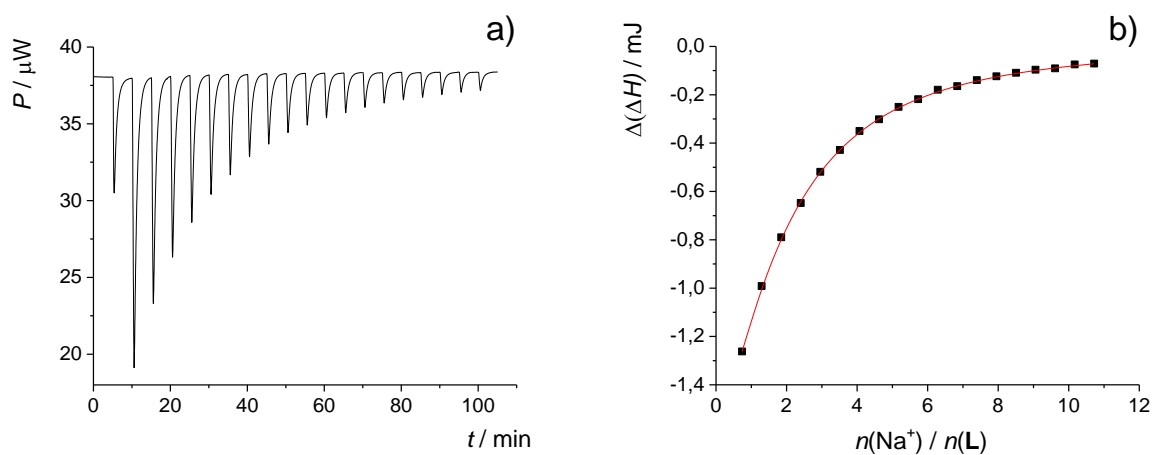


**Slika 42.** a) Spektrofotometrijska titracija spoja **L** ( $c = 1,97 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) s LiClO<sub>4</sub> ( $c = 9,35 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u dimetilsulfoksidu;  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $V_0(\mathbf{L}) = 2,2 \text{ cm}^3$ ;  $l = 1 \text{ cm}$ . Spektri su korigirani za razrjeđenje. b) Ovisnost apsorbanije otopine spoja **L** pri 332 nm o omjeru množina dodanog LiClO<sub>4</sub> i spoja **L**.

S druge strane, konstanta stabilnosti kompleksa NaL<sup>+</sup> u DMSO određena je spektrofotometrijski (slika 43) i mikrokalorimetrijski (slika 44). Dobiveni su rezultati (tablica 6) u dobrom slaganju. Unatoč entropiji kompleksiranja koja je vrlo bliska onoj u *N,N*-dimetilformamidu (tablica 5), razlog gotovo red veličine manjoj konstanti kompleksiranja Na<sup>+</sup> u dimetilsulfoksidu je nešto nepovoljnija entalpija reakcije kompleksiranja (tablica 6).



**Slika 43. a)** Spektrofotometrijska titracija spoja **L** ( $c = 1,97 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) s  $\text{NaClO}_4$  ( $c = 9,35 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u dimetilsulfoksidu;  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $V_0(\text{L}) = 2,2 \text{ cm}^3$ ;  $l = 1 \text{ cm}$ . Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost apsorbancije otopine spoja **L** pri 332 nm o omjeru množina dodanog  $\text{NaClO}_4$  i spoja **L**. ■ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.



**Slika 44. a)** Termogram mikrokolorimetrijske titracije spoja **L** ( $c = 1,97 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) s  $\text{NaClO}_4$  ( $c = 9,35 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u dimetilsulfoksidu;  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $V(\text{L}) = 1,42 \text{ cm}^3$ . **b)** Ovisnost sukcesivne promjene entalpije o omjeru množina dodanog  $\text{NaClO}_4$  i spoja **L**. ■ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.



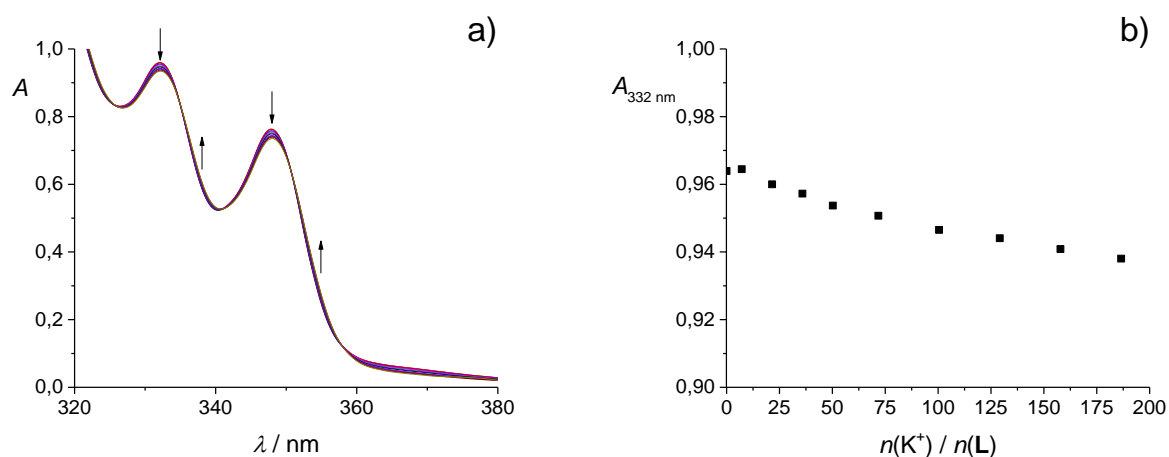
**Tablica 6.** Termodinamičke veličine kompleksiranja spoja **L** s  $\text{Na}^+$  u dimetilsulfoksidu pri  $25\text{ }^\circ\text{C}$ .

kation	$\log K^\ominus(\text{ML}^+) \pm \text{SE}$		$\frac{\Delta_r G^\ominus \pm \text{SE}}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_r H^\ominus \pm \text{SE}}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_r S^\ominus \pm \text{SE}}{\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}$
	<i>a</i>	<i>c</i>			
$\text{Na}^+$	$3,25 \pm 0,03$	$3,340 \pm 0,002$	$-19,066 \pm 0,001$	$-38,8 \pm 0,4$	$-66 \pm 1$

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

*a* spektrofotometrija, *c* mikrokalorimetrija

Kao i u slučaju  $\text{Li}^+$ , značajno kompleksiranje  $\text{K}^+$  s ligandom **L** u DMSO nije uočeno spektrofotometrijski (slika 45) sve do 200 ekvivalenata dodanog kationa. Smanjen afinitet spoja **L** za vezanje sva tri kationa u DMSO može se barem djelomično objasniti povoljnijom solvatacijom kationa u tom otapalu u odnosu na ostala.



**Slika 45.** a) Spektrofotometrijska titracija spoja **L** ( $c = 1,97 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) s  $\text{KClO}_4$  ( $c = 6,32 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u dimetilsulfoksidu;  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ ;  $V_0(\text{L}) = 2,2 \text{ cm}^3$ ;  $l = 1 \text{ cm}$ . Spektri su korigirani za razrjeđenje. b) Ovisnost apsorbancije otopine spoja **L** pri 332 nm o omjeru množina dodanog  $\text{KClO}_4$  i spoja **L**.

#### 4.1.6 Utjecaj otapala na kompleksiranje liganda **L** s alkalijskim kationima

Termodinamički parametri reakcija kompleksiranja liganda **L** s kationima alkalijskih metala u acetonitrilu, metanolu, etanolu, *N,N*-dimetilformamidu i dimetilsulfoksidu pri 25 °C objedinjeni su u tablici 7.

**Tablica 7.** Termodinamičke veličine kompleksiranja spoja **L** s kationima alkalijskih metala pri 25 °C.

otapalo	kation	log $K^\ominus$ (ML <sup>+</sup> ) ± SE			$\frac{\Delta_r G^\ominus \pm SE}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_r H^\ominus \pm SE}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_r S^\ominus \pm SE}{\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}$
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>			
MeCN	Li <sup>+</sup>	≥ 5	≥ 6	10,92 ± 0,01	-62,32 ± 0,04	-33,66 ± 0,04	96,1 ± 0,3
	Na <sup>+</sup>	≥ 5	≥ 6	10,50 ± 0,01	-59,88 ± 0,04	-52,09 ± 0,08	26,4 ± 0,4
	K <sup>+</sup>	≥ 5	≥ 6	6,35 ± 0,02	-36,2 ± 0,1	-32,0 ± 0,2	14 ± 2
	Rb <sup>+</sup>	4,63 ± 0,01	4,55 ± 0,02	4,65 ± 0,01	-26,46 ± 0,08	-27,7 ± 0,3	-4 ± 1
	Cs <sup>+</sup>	2,85 ± 0,01	2,71 ± 0,02	2,85 ± 0,02	-16,3 ± 0,1	-19,1 ± 0,3	-10 ± 2
MeOH	Li <sup>+</sup>	3,15 ± 0,01	3,03 ± 0,02			≈ 0	
	Na <sup>+</sup>	≥ 5	6,12 ± 0,03	5,80 ± 0,03	-33,1 ± 0,2	-30,4 ± 0,2	10 ± 2
	K <sup>+</sup>	3,77 ± 0,03	3,54 ± 0,03	3,712 ± 0,003	-21,18 ± 0,02	-23,6 ± 0,2	-7,9 ± 0,6
	Rb <sup>+</sup>	3,14 ± 0,01					
EtOH	Li <sup>+</sup>	3,75 ± 0,02	3,61 ± 0,01	3,66 ± 0,04	-20,9 ± 0,2	10,5 ± 0,4	104 ± 1
	Na <sup>+</sup>	≥ 5		5,99 ± 0,02	-34,2 ± 0,1	-22,4 ± 0,3	40 ± 1
	K <sup>+</sup>	4,31 ± 0,04	4,37 ± 0,03	4,37 ± 0,01	-24,94 ± 0,05	-16,9 ± 0,4	27 ± 1
	Rb <sup>+</sup>						
DMF	Li <sup>+</sup>	2,53 ± 0,02		2,49 ± 0,02	-14,22 ± 0,02	-24,9 ± 0,1	-36 ± 3
	Na <sup>+</sup>	4,44 ± 0,01		4,375 ± 0,004	-24,970 ± 0,002	-43,74 ± 0,03	-63 ± 1
	K <sup>+</sup>	1,695 ± 0,005					
DMSO	Na <sup>+</sup>	3,25 ± 0,03		3,340 ± 0,002	-19,066 ± 0,001	-38,8 ± 0,4	-66 ± 1

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

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

Iz navedenih podataka može se zaključiti da je, osim u slučaju Li<sup>+</sup> u etanolu, proces kompleksiranja entalpijski kontroliran. Entropijski su doprinosi povoljniji u acetonitrilu,

metanolu i etanolu, i to najpovoljniji za manje katione, dok su u jače kation-solvatirajućim otapalima, poput *N,N*-dimetilformamida i dimetilsulfoksida, reakcijske entropije redom negativne. Te podatke moguće je objasniti na temelju izraženijeg strukturiranja otapala oko manjih kationa (posebice  $\text{Li}^+$ ), zbog čega uslijed desolvatacije dolazi do otpuštanja velikog broja molekula otapala iz solvatacijskih sfera kationa. Taj je doprinos izraženiji u metanolu i etanolu, čemu u prilog može ići mogućnost stvaranja vodikovih veza između molekula otapala, što nije slučaj u *N,N*-dimetilformamidu i dimetilsulfoksidu. Za detaljnije tumačenje utjecaja solvatacije trebalo bi poznavati ne samo termodinamičke funkcije solvatacije kationa, već i liganda **L** i odgovarajućih kompleksa.

Stabilnost istraživanih kompleksa smanjuje se u nizu:  $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$  (MeCN),  $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Li}^+, \text{Rb}^+$  (MeOH),  $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Li}^+$  (EtOH),  $\text{Na}^+ > \text{Li}^+ > \text{K}^+$  (DMF), dok je u DMSO bilo moguće odrediti isključivo konstantu stabilnosti kompleksa  $\text{NaL}^+$ . Osim u acetonitrilu, gdje je afinitet liganda **L** spram  $\text{Li}^+$  nešto veći nego prema  $\text{Na}^+$ , u ostalim istraženim otapalima termodinamički najstabilniji kompleks liganda **L** je i onaj s  $\text{Na}^+$ . Razlog tome su najnegativnije vrijednosti reakcijskih entalpija, što je dobrim dijelom posljedica kompatibilnosti veličine  $\text{Na}^+$  i veznog mjesta istraživanog kaliks[4]arena.

## 5. ZAKLJUČAK

Konstante stabilnosti kompleksa fenantridinskog derivata kaliks[4]arena s alkalijskim kationima u acetonitrilu, metanolu, etanolu, *N,N*-dimetilformamidu i dimetilsulfoksidu određene su spektrofotometrijskim, fluorimetrijskim i mikrokalorimetrijskim titracijama pri 25 °C. U slučajevima kada su vrijednosti konstanti stabilnosti kompleksa bile iznad granice odredivosti za određene metode, njihove su vrijednosti procijenjene ili određene kompeticijskim titracijama. Ostali termodinamički parametri (standardna reakcijska entalpija i entropija) reakcija kompleksiranja određeni su mikrokalorimetrijskim titracijama pri 25 °C. Stehiometrija svih istraživanih kompleksa je 1:1 (kation:ligand). Vrijednosti određene navedenim metodama u dobrom su slaganju.

Dobiveni rezultati sugeriraju da spoj **L** dobro veže alkalijske katione u acetonitrilu, znatno slabije u metanolu i etanolu te još slabije u *N,N*-dimetilformamidu i dimetilsulfoksidu. U acetonitrilu su vrijednosti konstanti stabilnosti kompleksa najveće u slučaju manjih kationa,  $\text{Li}^+$  i  $\text{Na}^+$ , nakon čega opadaju u skupini alkalijskih metala. Razlog tome je većim dijelom sve manja kompatibilnost u veličini veznog mjesta ispitivanog kaliksarena i većih kationa, što je vidljivo iz znatnog pada afiniteta vezanja  $\text{Rb}^+$  i  $\text{Cs}^+$ , pri čemu je vezanje  $\text{Cs}^+$  uočeno isključivo u acetonitrilu. Entalpije reakcija kompleksiranja u svim su otapalima najnegativnije u slučaju  $\text{Na}^+$ , što je u skladu s činjenicom da su vezno mjesto kaliks[4]arena i natrijev kation veličinom najkompatibilniji.

Manja stabilnost kompleksa u metanolu i etanolu mogla bi biti uzrokovana povoljnijom solvatacijom liganda i kationa nego kompleksa. U tim je otapalima moguće ostvarivanje vodikovih veza između molekula **L** i otapala, a kationi su uglavnom bolje solvatirani u odnosu na acetonitril. Prilikom reakcije najprije mora doći do za proces kompleksiranja nepovoljne desolvatacije liganda i kationa. Jaču (a time za proces kompleksiranja nepovoljnu) solvataciju manjih kationa u metanolu moguće je objasniti činjenicom da je  $\text{Li}^+$ , kao kation velike gustoće naboja (tvrđ kation), puno bolje solvatiran otapalom koje je tvrda Lewisova baza. Kod većih kationa, poput  $\text{K}^+$  i  $\text{Rb}^+$ , taj je doprinos manje izražen, dok je kod  $\text{Na}^+$  nepovoljna desolvatacija nadomještena entalpijski vrlo povoljnim procesom vezanja kationa u odgovarajuće vezno mjesto. Budući da se vodikove veze ostvaruju između molekula otapala i atoma kisika karbonilnih skupina, moguće je pretpostaviti da su molekule metanola i etanola u izravnoj kompeticiji s metalnim kationima što, dakako, smanjuje konstante stabilnosti kompleksa.

Znatno slabije vezanje kationa u izrazito dobrim kation-solvatirajućim otapalima, poput DMF i DMSO, upućuje na zaključak o još značajnijem utjecaju otapala. Naime, kao što je slučaj kod alkoholnih otapala, što je solvatacija reaktanata povoljnija, to je proces kompleksiranja nepovoljniji. Budući da elektron-donirajuća otapala izuzetno dobro solvatiraju katione, njihova će desolvatacija biti entalpijski još nepovoljnija nego što je slučaj u alkoholnim otapalima, što je u skladu s dobivenim rezultatima. Naime, konstante stabilnosti već spomenutog najstabilnijeg kompleksa  $\text{NaL}^+$  čak su 2 do 3 reda veličine manje nego u metanolu i etanolu, odnosno čak 6 do 7 redova veličine manje nego u acetonitrilu.

O tome koliko je prilikom razmatranja utjecaja otapala na reakcije kompleksiranja važno uzeti u obzir solvataciju svih sudionika tih reakcija zorno govori činjenica da se gore spomenute razlike u termodinamičkim stabilnostima kompleksa ne bi ni na koji način mogle opisati isključivo uzevši u obzir razlike u solvataciji kationa. Naime, iz podataka danih u tablici 7, razvidno je da je, za razliku od entalpijskog doprinosa, koji je u *N,N*-dimetilformamidu i dimetilsulfoksidu nešto povoljniji nego u metanolu i etanolu, entropijski doprinos reakcijskoj Gibbsovoj energiji u DMF i DMSO izrazito nepovoljan. Niti jedno niti drugo nije u skladu s razlikama u entalpijama i entropijama solvatacije kationa u tim otapalima.<sup>34,35</sup>

U svrhu detaljnije interpretacije utjecaja otapala na reakcije kompleksiranja, u planu je ispitati topljivost liganda u navedenim otapalima te konstruirati termodinamičke cikluse koji će uključivati prijenos sudionika reakcije između tih otapala. Na taj se način može dobiti dodatan uvid u razlike u solvataciji reaktanata i produkata te objasniti razlike u reakcijskim termodinamičkim parametrima u nizu otapala. Također, u planu je istražiti i dolazi li do inkluzije molekula otapala u hidrofobnu kaliksarensku šupljinu. Može bitni alosterički utjecaj tog procesa mogao bi dodatno pojasniti visok afinitet navedenog liganda spram kationa u acetonitrilu, kao što je ranije ustanovljeno sa sličnim receptorima.<sup>36,37</sup>

## 6. ZAHVALE

Prije svega, želim se zahvaliti prof. Tomišiću zbog kojeg sam istinski zavoljela fizikalnu kemiju i sve ovo čime se trenutno bavim(o). Hvala na svim *kemijskim* razgovorima koji su do toga doveli, ali i na onim *polivalentnim* zbog kojih su nekako s guštom znali proletjeti sati. Da se opet ne oduži, još samo ovo: upravo zbog Vas sam tu gdje jesam.

Bezbroj puta hvala Katarini, koja je bila uz mene u svakom trenutku ovog posla, a vrlo često i van toga. Mentor, psiholog, *life coach*, *Katica za sve*. Mislim da u ove dvije godine nisam dovoljno iskazala koliko mi sve to znači. Pogotovo što ste primili ovog švedskog parazita u 205, zato moram zahvaliti i *docentu cimiju*, Nikoli. Vama dvoje jedno veliko hvala što ste me toliko naučili, poticali me, uvijek pomagali, tjerali suze na oči od smijeha, ali i bili uz mene u najtežim trenucima. *Eee, Švedi, Švedi...*

Na samom kraju, hvala onima koji su sa mnom od samog početka: Usenikovi. Mojim najdražim nonićima, koji su mi izbrusili radnu etiku, a rezultate toga nažalost ne mogu vidjeti. Tati, na lekcijama iz „ako nemaš, snađi se“ pristupa rješavanju (eksperimentalnih) problema. Katji, jer su naša spontana druženja i nekonvencionalno sestrinstvo najbolji začini životu. I naravno, mami, zbog apsolutno svega...

Rad je izrađen u okviru projekta Hrvatske zaklade za znanost pod nazivom SupraCAR (IP-2014-09-7309).

# 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. A. Ikeda, S. Shinkai, *Chem. Rev.* **97** (1997) 1713–1734.
10. 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.
11. 23. A. F. Danil de Namor, R. M. Cleverley, M. L. Zapata-Ormachea, *Chem. Rev.* **98** (1998), 2495–2525.
12. 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.
13. V. Böhmer, *Calixarenes*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **34** (1995) 713–745.
14. R. Ludwig, N. T. K. Dzung, *Sensors*, **2** (2002) 397–416.
15. W. Sliwa, T. Girek, *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **66** (2010) 15–41.
16. A. F. Danil de Namor, R. M. Cleverley, M. L. Zapata-Ormachea, *Chem. Rev.* **98** (1998), 2495–2525.
17. D.-S. Guo, K. Wang, Y. Liu, *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **62** (2008) 1–21.
18. V. Francisco, A. Piñeiro, W. M. Nau, L. García-Río, *Chem. Eur. J.* **19** (2013) 17809–17820.

19. A. J. Parker, *Chem. Rev.* **69** (1969) 1–32.
20. 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.
21. C. Park, S. Chun, R. A. Bartsch, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **66** (2010) 95–105.
22. P. K. Lo, M. S. Wong, *Sensors* **8** (2008) 5313–5335.
23. C. Xu, L. Yuan, X. Shen, M. Zhai, *Dalton Trans.* **39** (2010) 3897–3902.
24. W. Śliwa, *Croat. Chem. Acta* **75** (2002) 131–153.
25. H. H. Dam, D. N. Reinhoudt, W. Verboom, *Chem. Soc. Rev.* **36** (2007) 367–377.
26. T. L. Mako, J. M. Racicot, M. Levine, *Chem. Rev.* **119** (2019) 322–477.
27. J. Kim, D. T. Quang, *Chem. Rev.* **107** (2007) 3780–3799.
28. A. Depauw, N. Kumar, M.-H. Ha-Thi, I. Leray, *J. Phys. Chem. A* **119** (2015) 6065–6073.
29. J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer, Boston, 2006.
30. C. A. Parker, W. T. Rees, *Analyst* **87** (1962) 83–111.
31. P. Thordarson, *Chem. Soc. Rev.* **40** (2011) 1305–1323.
32. P. Gans, A. Sabatini, A. Vacca, *Talanta* **43** (1996) 1739–1753.
33. Origin 7.5. OriginLab Corp., Northampton, MA, <http://www.originlab.com>.
34. Y. Marcus, *Ion properties*, Marcel Dekker, New York, 1997.
35. 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.
36. A. S. de Araujo, O. E. Piro, E. E. Castellano, A. F. Danil de Namor, *J. Phys. Chem. A* **112** (2008) 11885–11894.
37. G. Horvat, V. Stilinović, T. Hrenar, B. Kaitner, L. Frkanec, V. Tomišić, *Inorg. Chem.* **51** (2012) 6264–6278.



# SAŽETAK

## TERMODINAMIKA KOMPLEKSIRANJA KATIONA ALKALIJSKIH METALA S FLUORESCENTNIM DERIVATOM KALIKS[4]ARENA U ORGANSKIM OTAPALIMA

Andrea Usenik

U ovom je radu sustavno istraženo kompleksiranje kationa alkalijskih metala s derivatom kaliks[4]arena (**L**) 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 reakcija kompleksiranja istraživanja su provedena u acetonitrilu, metanolu, etanolu, *N,N*-dimetilformamidu i dimetilsulfoksidu. Kompleksiranje je istraženo spektrofotometrijskim, fluorimetrijskim te izotermnim mikrokalorimetrijskim 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 velik afinitet prema alkalijskim kationima, koji je najveći spram natrijevog kationa, osim u acetonitrilu gdje je kompleks s litijevim kationom nešto stabilniji. Konstante stabilnosti kompleksa opadaju u nizu otapala: acetonitril > metanol, etanol > *N,N*-dimetilformamid > dimetilsulfoksid. Razlike u afinitetima vezanja kationa posljedica su različite solvatacije vrsta prisutnih u otopini i kompatibilnosti veličine kationa i veznog mjesta liganda. Reakcije kompleksiranja su redom entalpijski kontrolirane, osim u slučaju vezanja  $\text{Li}^+$  u metanolu i etanolu gdje je proces entropijski kontroliran, što se barem dijelom može objasniti razlikom u solvataciji kationa u odnosu na druga otapala.

Spoj **L** pokazao se vrlo efikasnim i donekle selektivnim fluorescentnim receptorom alkalijskih kationa.

Ključne riječi: kaliks[4]areni, ionski receptori, termodinamika, solvatacija, fluorescencija

Mentor: prof. dr. sc. Vladislav Tomišić

Neposredni voditelj: Katarina Leko, mag. chem.

# SUMMARY

## THERMODYNAMICS OF COMPLEXATION OF ALKALI-METAL CATIONS BY A FLUORESCENT CALIX[4]ARENE DERIVATIVE IN ORGANIC SOLVENTS

Andrea Usenik

Complexation of alkali-metal cations by calix[4]arene derivative (**L**) comprising two phenanthridine subunits and two tertiary-amide-based substituents at the lower rim was thoroughly studied. These functionalities provided the ligand to be fluorescent and to possess an effective cation-binding site. In order to obtain a deeper insight into the solvent effect on the complexation equilibria, binding affinities of **L** towards cations in several organic solvents (acetonitrile, methanol, ethanol, *N,N*-dimethylformamide and dimethyl sulfoxide) were investigated. The stability constants of the corresponding complexes (and derived standard reaction Gibbs energies) were determined by means of UV spectrophotometry, fluorimetry and isothermal microcalorimetry. The latter technique also provided information on standard reaction enthalpies and entropies.

The investigated ligand exhibited high affinity towards alkali-metal cations, with peak affinity for Na<sup>+</sup>, except in acetonitrile where its binding ability for Li<sup>+</sup> was slightly greater. The stability constants of the complexes formed were by far the largest in acetonitrile, whereas they were significantly lower in methanol and ethanol, and the decrease in complex stabilities was even more pronounced in *N,N*-dimethylformamide and dimethylsulfoxide. The differences in cation-binding abilities were a consequence of the differences in solvation of the species present in solution, as well as compatibility of the cation and ligand binding site sizes. The binding reactions were enthalpically controlled, except in the case of Li<sup>+</sup> complexation in methanol and ethanol, where the process was found to be entropically controlled. That can be at least partly explained by taking into account the differences in cation solvation in these and in the other investigated solvents.

The compound **L** was proven to be very effective and rather selective fluorescent receptor for alkali-metal cations.

Keywords: calix[4]arenes, ion receptors, thermodynamics, solvation, fluorescence

Mentor: Professor Vladislav Tomišić

Cosupervisor: Katarina Leko, mag. chem.

# ŽIVOTOPIS

Andrea Usenik rođena je 20. svibnja 1995. godine u Rijeci gdje je pohađala OŠ Vladimir Gortan i Prirodoslovnu i grafičku školu Rijeka, u kojoj je 2014. proglašena učenicom generacije. Tijekom srednjoškolskog obrazovanja sudjelovala je na državnim natjecanjima iz kemije na kojima je osvojila dva prva, drugo i peto mjesto. 2014. godine sudjelovala je na 46. Međunarodnoj kemijskoj olimpijadi (Hanoi, Vijetnam), gdje je osvojila brončanu medalju. Dobitnica je tri Oskara znanja Agencije za odgoj i obrazovanje. Preddiplomski studij kemije na PMF-u Sveučilišta u Zagrebu upisuje 2014., a završava 2017. godine. Trenutno je redovan student 2. godine diplomskog studija kemije, istraživački smjer, grane anorganska i fizikalna kemija. Uz studij aktivno sudjeluje u znanstveno-popularizacijskim manifestacijama Otvoreni dan kemije, Smotra Sveučilišta u Zagrebu te u pripremama učenika za Međunarodnu kemijsku olimpijadu. Od 2015. do 2017. godine bila je uključena u znanstveni rad na Zavodu za organsku kemiju, dok je od 2017. godine uključena u znanstveni rad na Zavodu za fizikalnu kemiju, gdje ujedno izrađuje diplomski rad. Koautor je jedne znanstvene publikacije te je sudjelovala na nekoliko znanstvenih skupova (25. i 26. Hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera, 2<sup>nd</sup> Adriatic NMR Conference, 1.–5. Simpozij studenata kemičara) s ukupno četiri posterska i jednim usmenim priopćenjem.