



Sveučilište u Zagrebu

PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Kemijski odsjek

Matija Modrušan

**TERMODINAMIKA KOMPLEKSIRANJA
ALKALIJSKIH I ZEMNOALKALIJSKIH KATIONA S
KETONSKIM DERIVATOM KALIKSARENA**

Zagreb, 2020.

Ovaj rad je izrađen u Zavodu za fizikalnu kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Josipa Požara i neposrednim vodstvom Katarine Leko, mag. chem. i predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2019./2020.

Sadržaj

1. UVOD.....	1
2. LITERATURNI PREGLED.....	3
2.1. Kaliksareni.....	3
2.2. Kaliksareni kao ionski receptori.....	4
2.3. Određivanje termodinamičkih veličina reakcija kompleksiranja.....	5
2.3.1 Spektrofotometrija.....	7
2.3.2 Izotermna titracijska mikrokalorimetrija.....	10
2.4. Termodinamičke funkcije transfera soluta.....	14
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	16
3.1. Materijali.....	16
3.2. Instrumentne metode.....	17
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	19
4.1. Kompleksiranje alkalijskih kationa s ligandom L.....	19
4.1.1 Otapalo: acetonitril.....	19
4.1.2 Otapalo: metanol.....	26
4.2. Kompleksiranje kationa zemnoalkalijskih metala s ligandom L.....	32
4.2.1 Otapalo: acetonitril.....	32
4.2.2 Otapalo: metanol.....	36
4.3. Topljivost i termodinamički veličine za proces otapanja spoja L u metanolu i acetonitrilu.....	40
4.4. Inkluzija molekula otapala.....	43
4.5. Utjecaj otapala i konformacije kaliksarena na termodinamičke parametre kompleksiranja.....	47
4.5.1 Alkalijski metali.....	47
4.5.2 Zemnoalkalijski metali.....	53
5. ZAKLJUČAK.....	56
6. ZAHVALE.....	57
LITERATURNI IZVORI.....	58
SAŽETAK.....	62
SUMMARY.....	63
DODATAK.....	64
ŽIVOTOPIS.....	66

1. UVOD

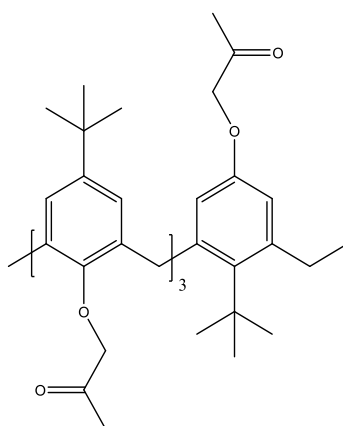
Supramolekulska kemija se u posljednjih nekoliko desetljeća vrlo brzo razvija. Njezin je cilj priprava makromolekulskih receptora koji velikom efikasnošću i selektivnošću vežu određene ione ili molekule.¹ Vežanje neutralnog gosta na receptor najčešće je posljedica stvaranja vodikovih veza i Wan der Waalsovih interakcija, dok u slučaju iona dolazi do koordinacijskog vezanja gosta elektrostatskim interakcijama.² Na povoljnost ostvarenih interakcija uvelike utječu veličina gosta i struktura veznog mjesta receptora (kemijski sastav i udaljenost između atoma koji ostvaruju interakcije). Makrociklički spojevi su najčešće korištena skupina molekularskih receptora upravo zbog dobro definirane strukture veznog mjesta. U spomenutu skupinu receptora ubrajaju se krunasti eteri, kaliksareni, ciklopeptidi, ciklodekstrini i kukurbiturili izgrađeni od najmanje devet atoma. Oni, ovisno o svojoj veličini i funkcionalnim skupinama mogu vezati ione³, molekule⁴ pa čak i neki drugi makrociklički spoj.⁵ Sposobnost selektivnog vezanja različitih gostiju dovela je do intenzivnog proučavanja njihova svojstava te njihove primjene u raznim područjima ljudske djelatnosti poput medicine,^{6,7} biologije,⁸ kemiji materijala,^{9,10} farmaceutskoj, kemijskoj i srodnim industrijskim granama.¹¹

Od nekoliko najčešće istraživanih skupina makrocikličkih receptora brojem pripremljenih derivata ističu se kaliksareni. Kaliksareni su makrociklički spojevi građeni od fenolnih podjedinica povezanih metilenskim skupinama.¹² Posjeduju gornji i donji obod koje je relativno jednostavno funkcionalizirati. Gornji obod se najčešće funkcionalizira velikim alifatskim supstituentima koji „zaključavaju“ kaliksaren u određenoj konformaciji i ne dopuštaju okretanje fenolnih podjedinica.¹² U slučaju kaliksarena koji se koriste kao receptori iona donirajuće skupine najčešće se vežu na donji obod makrocikla. Funkcionalne skupine vezane na kaliksaren određuju vrstu prikladnih gostiju i doprinose selektivnosti receptora, a kaliksarenska jezgra služi oblikovanju veznog mjesta i definira njegovu veličinu.¹³ Primjerice, alkalijski i zemnoalkalijski kationi preferiraju kisikove atome u veznom mjestu, dok su za vezanje prijelaznih i teških metala prikladnije funkcionalne koje sadrže atome sumpora i dušika.¹³ Stabilnost kompleksa s određenim supstratom jasno ovisi i o veličini veznog mjesta. Primjerice, kaliks[4]areni od alkalijskih metala najjače vežu natrijev kation, dok makrocikli s većim brojem fenolnih podjedinica bolje vežu alkalijske katione većeg radiusa.^{13,14} Pored vrste funkcionalnih skupina i veličine receptora, na termodinamiku kompleksiranja kemijskih vrsta s kaliksarenima znatno utječe i otapalo u kojemu se reakcija zbiva.¹⁵⁻¹⁷ To je posljedica razlika u solvataciji reaktanata i kompleksa, što je posebno izraženo u reakcijama vezanja ionskih

vrsta. Naime, solvatacija slobodnih, ali i kompleksnih kationa i aniona znatno ovisi o reakcijskom mediju.¹⁸ Osim toga, kaliksareni i njihovi kompleksi mogu stvarati inkluzijske komplekse s molekulama otapala njihovim vezanjem u hidrofobnu šupljinu receptora.^{19,20–23}

Afinitet kaliksarena uvjetovan je i konformacijom makrocikla. Promjenom konformacije dolazi do promjene veličine veznog mjesta i mape elektronske gustoće što utječe na način, mjesto i jačinu vezanja gosta na kaliksaren.^{13,24,25} Utjecaj konformacije na receptorska svojstva nije često istraživano zbog zahtjevne pripreme kaliksarena u određenoj konformaciji. Naime, derivati kaliksarena koji nisu funkcionalizirani velikim inertnim funkcionalnim skupinama na gornjem obodu (poput *tert*-butila) slabo vežu ione upravo zbog slobodne rotacije fenolnih podjedinica i prisutnosti svih mogućih konformera u otopini. S druge strane njihovo uvođenje rezultira pripremom receptora u konformaciji stošca koja je najpogodnija za vezanje iona. U laboratoriju za fizikalnu kemiju Kemijskog odsjeka nedavno je priređen ketonski derivat kaliks[4]arena (**L**) u konformaciji djelomičnog stošca (slika 1).

Cilj ovog rada bio je istražiti termodinamiku kompleksiranja alkalijskih i zemnoalkalijskih metala sa ligandom **L** te usporediti dobivene rezultate s onima dobivenima u slučaju spoja u konformaciji stošca. Istraživanja su provedena u acetonitrilu i metanolu jer su konstante stabilnosti te topljivosti spoja u tim otapalima kod izomera u konformaciji stošca bile najveće.¹⁵ Dodatno, u acetonitrilu i metanolu dolazi do povoljne inkluzije molekula otapala u hidrofobnu šupljinu kompleksa s alkalijskim kationima što znatno utječe na termodinamiku reakcija kompleksiranja. Kompleksiranje kationa prve i druge skupine sa spojem **L** te proces inkluzije otapala u ovome je redu istraženo spektrofotometrijski i mikrokalorimetrijski, te pomoću spektroskopije nuklearne magnetske rezonancije.

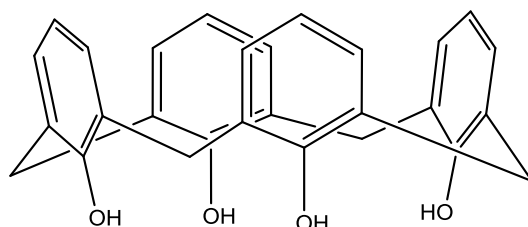


Slika 1. Ketonski derivat kaliksarena **L**.

2. LITERATURNI PREGLED

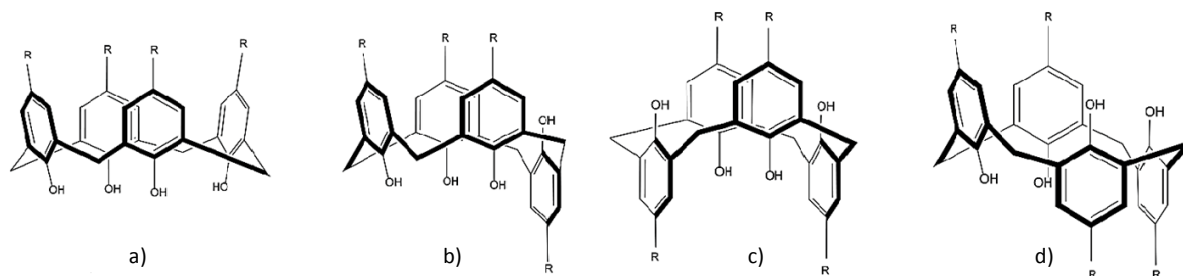
2.1. Kaliksareni

Kaliksareni su makrociklički oligomeri koji se sastoje od fenolnih podjedinica povezanih metilenskim skupinama u *ortho* položaju fenola.¹² Dobivaju se hidroksilacijom fenola i aldehida, a ime im potječe od riječi *calix* (grč. pehar zbog toga što izgledom podsjećaju na pehar) i riječi *aren* jer su sastavljeni od aromatskih podjedinica.¹² Kaliksareni sadrže različiti broj fenolnih podjedinica u strukturi, no najčešći su oni sa parnim brojem podjedinica (4, 6 ili 8). Imenu kaliksarena dodaje se uglata zagrada u kojoj je naveden broj podjedinica od kojih se kaliksaren sastoji. Najjednostavniji kaliksaren prikazan je na slici 2.



Slika 2. Struktura kaliks[4]arena

Hidroksilne skupine fenola nederivatiziranih kaliksarena povezuju se vodikovim vezama tvoreći strukturu pehara s donjim (užim) obodom i gornjim (širim) obodom.²⁶⁻³⁰ Ovisno o usmjerenosti fenolnih podjedinica, postoje četiri glavne konformacije kaliksarena (slika 3), a orijentacija fenola u čvrstom stanju ovisi o uvjetima sinteze.¹² Osim toga, kod nesupstituiranih kaliksarena u otopini, zbog mogućnosti zakretanja metilenskih skupina, može doći do izvrtnja podjedinica i do promjene konformacije. Sprječavanje izvrtnja postiže se supstitucijom šireg oboda sterički velikim skupinama poput *tert*-butila.



Slika 3. Konformacije kaliksarena: a) stožac, b) djelomični stožac, c) 1,3-alternirajući stožac, d) 1,2-alternirajući stožac. (Prilagođeno prema ref. 31)

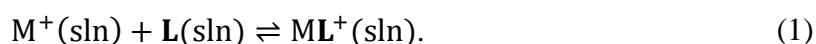
2.2. Kaliksareni kao ionski receptori

Šupljina kaliksarena je zbog prisutnih benzenskih prstenova nepolarna, a hidroksilne skupine u otopini najčešće su povezane vodikovim vezama stoga su nesupstituirani kaliksareni vrlo slabi receptori ionskih vrsta.²⁷ Hidroksilne skupine kaliksarena mogu se relativno jednostavno zamijeniti drugim, interesantnijim skupinama koje imaju mogućnosti vezanja iona.^{13,32,33} Ponekad se i vodikovi atomi na metilenskim skupinama supstituiraju heteroatomima što čini kemiju kaliksarena vrlo raznolikom.³⁴ Funkcionalizaciju donjeg oboda kaliksarena moguće je razmjerno jednostavno optimizirati i na taj način poboljšati selektivnost kaliksarena prema ionima. Prvi priređeni supstituirani kaliksareni bili su amidni, esterski i ketonski derivati koji su se pokazali vrlo dobrim receptorima kationa alkalijskih i zemnoalkalijskih metala.^{21,35-40}

Kako je spomenuto u Uvodu, na selektivnost kaliksarena prema kationima pored vrste funkcionalnih skupina utječe i broj fenolnih podjedinica, otapalo, a ponekad i pH otopine. Derivati kaliks[4]arena dobri su receptori malih kationa poput Li^+ , Na^+ , K^+ , dok kaliksareni sa većim brojem podjedinica (6, 8 i više) bolje vežu veće katione (Rb^+ , Cs^+).^{14,15,41-43} Otapalo također uvelike utječe na konstantu stabilnosti kompleksa kaliksarena i kationa. Mediji koji vrlo povoljno solvatiraju katione metala ostvaruju vrlo povoljne interakcije s kationima, što dovodi do smanjenja pripadnih termodinamičkih reakcijskih veličina kompleksiranja. Razlika u konstanti stabilnosti kompleksa s određenim kationom metala ovisno o otapalu može iznositi i do sedam redova veličine.¹⁵ Mali kationi visoke gustoće naboja imaju velike solvatacijske sfere (pored primarne posjeduju sekundarne, a ponekad i tercijarne solvatacijske sfere u kojima orijentiraju otapalo), što znatno utječe i na entropijski doprinos Gibbsovoj energiji kompleksiranja prilikom vezanja na kaliksaren. Primjerice, pokazano je da u acetonitrilu litijev kation, iako mali i relativno nekompatibilan šupljini kaliks[4]arena, ponekad ima veću konstantu stabilnosti nego kompleks s natrijevim kationom.¹⁶ Solvatacija liganda i kompleksa također utječe na konstantu stabilnosti. U slučaju kada otapalo dobro solvatira ligand dolazi do nastajanja kompleksa manje stabilnosti dok obrnuto vrijedi za solvataciju nastalog produkta.^{15,44-46} Funkcionalne skupine koje se nalaze na donjem obodu kaliksarena mogu biti podložne i protonaciji/deprotonaciji što također utječe na vezanje kationa.²⁷

2.3. Određivanje termodinamičkih veličina reakcija kompleksiranja

U prethodnim poglavljima bio je govora o kaliksarenima i ostalim makrocikličkim spojevima u kontekstu receptora kemijskih vrsta u otopini. Kod takvih je spojeva vrlo bitna selektivnost liganda prema gostima. Afinitet receptora kemijskih vrsta kvantitativno se izražava pomoću konstanti stabilnosti kompleksa. U slučaju kada kaliksareni stvaraju komplekse molarnih omjera 1:1 nastajanje kompleksa liganda **L** i kationa metala M^+ možemo prikazati kemijskom reakcijom:



Standardna konstanta ravnoteže za prethodnu reakciju definirana je pomoću ravnotežnih, relativnih aktiviteta svih vrsta koje sudjeluju u reakciji:

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

gdje je a_i aktivitet pojedine vrste, a ν_i pripadni stehiometrijski koeficijent. U slučaju reakcije (1) proizlazi:

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

gdje je γ koeficijent aktiviteta pojedine vrste, c^\ominus označava standardno stanje otopine (1 mol L^{-1}), a uglate zagrade označavaju ravnotežnu koncentraciju sudionika reakcije. U slučaju relativno razrijeđenih otopina možemo pretpostaviti da su koeficijenti aktiviteta svih ionskih vrsta jednaki i da koeficijenti aktiviteta nenabijenih vrsta iznose 1. Tada relacija (3) poprima oblik:

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

gdje je K_c koncentracijska konstanta ravnoteže. Kada se u tu jednadžbu uvrste jednadžbe bilanci masa:

$$c_{M^+} = [M^+] + [ML^+] \quad (5)$$

$$c_L = [L] + [ML^+], \quad (6)$$

gdje su c_{M^+} i c_L analitičke koncentracije vrsta M^+ i L , rezultat je jednostavna jednadžba u kojoj koncentracijska konstanta ravnoteže izražena pomoću analitičkih koncentracija vrsta M^+ i L i ravnotežne koncentracije kompleksa (ML^+):

$$K_c = \frac{[ML^+]}{(c_{M^+} - [ML^+])(c_L - [ML^+])}. \quad (7)$$

Konstante stabilnosti mogu se odrediti raznim eksperimentalnim metodama. Najčešće se mjeri neko svojstvo uzorka koje ovisi o njegovoj koncentraciji te se na taj način određuju ravnotežne koncentracije sudionika reakcija. Tako se kod spektrofotometrije mjeri apsorbanacija, kod konduktometrije provodnost, kod NMR prati kemijski pomak, a kod kalorimetrije promjena entalpije uslijed kemijske reakcije. Svaka od tih metoda zahtjeva neku minimalnu količinu, odnosno koncentraciju reaktanata te o toj minimalnoj količini i osjetljivosti instrumenta ovisi pouzdanost i preciznost određivanja konstante. Direktnim titracijskim eksperimentima konstante ravnoteže veće od 10^5 (stehiometrija 1:1) ne mogu sa sigurnošću odrediti spektrofotometrijski. NMR spektroskopijom mogu se odrediti konstante do 10^4 , a mikrokalorimetrijski do vrijednosti od 10^6 . Za određivanje konstanti ravnoteža većeg iznosa provode se kompeticijski titracijski eksperimenti u kojima se gost u veznom mjestu zamjenjuje drugim gostom čiji je kompleks s receptorom najčešće veće konstante stabilnost.

Eksperimentalne metode korištene za određivanje konstanti stabilnosti alkalijskih i zemnoalkalijskih metala s ligandom L u ovom radu su spektrofotometrija i mikrokalorimetrija, a za određivanje inkluzije otapala koristila se 1H NMR spektroskopija. One će biti pobliže opisane u sljedećim poglavljima.

2.3.1 Spektrofotometrija

Spektrofotometrija je metoda kojom se određuje intenzitet interakcije tvari s elektromagnetskim zračenjem. Temelji se na određivanju apsorbancije A otopine u , za elektromagnetsko zračenje, propusnoj ćeliji točno određene duljine optičkog puta.⁴⁷ Apsorbancija je povezana sa intenzitetom propuštenog zračenja relacijom:

$$A = -\log T = -\log \frac{I}{I_0}, \quad (8)$$

gdje je T transmitancija definirana kao omjer intenziteta zrake koja je prošla kroz uzorak (I) i intenziteta upadne zrake svjetlosti, I_0 . Apsorbancija pri nekoj valnoj duljini je direktno povezana sa koncentracijom spoja koji apsorbira:

$$A(\lambda) = \varepsilon(\lambda)cb, \quad (9)$$

gdje je $\varepsilon(\lambda)$ molarni apsorpcijski koeficijent pri određenoj valnoj duljini, c je koncentracija spoja koji apsorbira, a b je duljina optičkog puta, odnosno duljina kivete u kojem se uzorak nalazi. U slučaju kada se u uzorku nalazi više spektralno aktivnih vrsta, ukupna apsorbancija suma je apsorbancija svih spektralno aktivnih vrsta pri nekoj valnoj duljini:

$$A(\lambda) = \sum_i A_i(\lambda) = b \sum_i \varepsilon_i(\lambda)c_i \quad (10)$$

Za sustav u kojem se zbiva reakcija (1) dvije su spektralno aktivne vrste, \mathbf{L} i \mathbf{ML}^+ . Kombiniranjem izraza (1) i (10) proizlazi sljedeća jednačba:

$$a = \frac{A}{l} = \varepsilon_{\mathbf{L}}[\mathbf{L}] + \varepsilon_{\mathbf{ML}^+}[\mathbf{ML}^+] = \varepsilon_{\mathbf{L}}c_{\mathbf{L}} - (\varepsilon_{\mathbf{L}} - \varepsilon_{\mathbf{ML}^+})[\mathbf{ML}^+]. \quad (11)$$

Kada se iz izraza (7) izluči ravnotežna koncentracija kompleksa \mathbf{ML}^+ i uvrsti u relaciju (11) slijedi:

$$a = \varepsilon_{\mathbf{L}}c_{\mathbf{L}} - (\varepsilon_{\mathbf{L}} - \varepsilon_{\mathbf{ML}^+}) \frac{c_{\mathbf{L}} + c_{\mathbf{M}} + \frac{1}{K_c} - \sqrt{(c_{\mathbf{L}} + c_{\mathbf{M}} + \frac{1}{K_c})^2 - 4c_{\mathbf{L}}c_{\mathbf{M}}}}{2}. \quad (12)$$

Nelinearnom regresijom ovisnosti a o analitičkoj koncentraciji liganda i kationa metala može se odrediti konstanta stabilnosti spoja ML^+ te molarni apsorpcijski koeficijenti liganda i kompleksa.

Konstanta stabilnosti prilikom spektrofotometrijskog određivanja najčešće se određuje uporabom naprednijih računalnih programa koji za utočnjavanje konstante stabilnosti koriste čitav spektar valnih duljina elektromagnetskog zračenja. Takva metoda naziva se multivarijantna analiza podataka i mnogo je preciznija i točnija od nelinearne regresije eksperimentalnih podataka prikupljenih pri jednoj valnoj duljini. Riječ je o iterativnom postupku utočnjavanja ravnotežnih koncentracija iz kojih se, kada konvergiraju, računa konstanta stabilnosti. Spektar od m valnih duljina, u slučaju kada se u kiveti nalazi samo jedna spektralno aktivna vrsta, može se prikazati u obliku vektora apsorbancija:

$$\mathbf{a} = \begin{bmatrix} A(\lambda_1) \\ \vdots \\ A(\lambda_m) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \varepsilon(\lambda_1) \\ \vdots \\ \varepsilon(\lambda_m) \end{bmatrix} \cdot c \cdot l. \quad (13)$$

Prilikom titracije od k dodataka, uz uvjet da uzorak ima n spektralno aktivnih vrsta, gornja jednadžba poprima oblik:

$$\mathbf{a} = \begin{bmatrix} A_1(\lambda_1) & \cdots & A_k(\lambda_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ A_1(\lambda_m) & \cdots & A_k(\lambda_m) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \varepsilon_1(\lambda_1) & \cdots & \varepsilon_n(\lambda_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varepsilon_1(\lambda_m) & \cdots & \varepsilon_n(\lambda_m) \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} c_{11} & \cdots & c_{1k} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ c_{n1} & \cdots & c_{nk} \end{bmatrix} \cdot l, \quad (14)$$

odnosno zapisano matričnom obliku:

$$\mathbf{A} = \mathbf{E} \mathbf{C} l, \quad (15)$$

gdje je \mathbf{E} matrica apsorpcijskih koeficijenata, a \mathbf{C} matrica ravnotežnih koncentracija. U prvom koraku postupka utočnjavanja pretpostavi se vrijednost konstante stabilnosti K iz koje se, pomoću analitičkih koncentracija reaktanata izračuna \mathbf{C} . Iz izračunate matrice \mathbf{C} se pomoću pseudoinverze računa matrica \mathbf{E}' :

$$(\mathbf{A}/l) \mathbf{C}^T (\mathbf{C} \mathbf{C}^T)^{-1} = \mathbf{E}'. \quad (16)$$

Nakon toga se pomoću jednadžbe (15) računa \mathbf{A}' te se na kraju računa suma kvadrata odstupanja između matrica \mathbf{A} i \mathbf{A}' :

$$SS = \sum_i \sum_j (A'_{ij} - A_{ij})^2 \quad (17)$$

Postupak se ponavlja iterativno, mijenjanjem iznosa konstante stabilnosti. Kada suma kvadrata u izrazu (17) poprimi minimalnu vrijednost dobiva se optimalna vrijednost konstante stabilnosti kompleksa.

2.3.2 Izotermna titracijska mikrokalorimetrija

Titracijska kalorimetrija je eksperimentalna metoda kojom se mjeri promjena entalpije prilikom dodatka titransa u titrand.⁴⁸ Za razliku od ostalih metoda navedenih u radu kojima se određuju samo konstante stabilnosti kompleksa, kalorimetrija omogućava određivanje reakcijske entalpije i standardne entropije procesa kompleksiranja. Promjena unutarnje energije sustava u kojemu se zbiva neka kemijska reakcija jednaka je zbroju izmijenjene topline (q) i izmijenjenog rada (w) s okolinom :

$$dU = \delta q + \delta w \quad (18)$$

Uz pretpostavku da je jedini rad koji se izmjenjuje volumni, te da se reakcija zbiva u sustavu konstantnog volumena, ukupna promjena unutarnje energije jednaka je izmijenjenoj toplini s okolinom:

$$\Delta U = q \quad (19)$$

Kada se reakcija zbiva pri stalnom tlaku i temperaturi, izmijenjena toplina odgovara promjeni entalpije sustava, koji ovisi o dosegu reakcije (ξ) i reakcijskoj entalpiji ($\Delta_r H$):

$$q_p = \Delta_r H \Delta \xi. \quad (20)$$

Drugim riječima, izmijenjena toplina određena u mikrokalorimetrijskom eksperimentu direktno je povezana sa reakcijskom entalpijom. Doseg kemijske reakcije definiran je kao množina kemijskih pretvorbi. Obzirom da prije reakcije nije bilo produkata u reakcijskoj ćeliji, doseg reakcije odgovara ravnotežnoj množini produkta:

$$\Delta \xi = [\text{ML}^+]V, \quad (21)$$

gdje je V volumen reakcijske ćelije. Koncentraciju kompleksa ML^+ može se izvesti iz jednadžbe (7) i kombiniranjem izraza (21) u (20):

$$q_p = \Delta_r H \left[\frac{(c_{M^+} + c_L + 1) - \sqrt{\left(c_{M^+} + c_L + \frac{1}{K_c}\right)^2 - 4c_{M^+}c_L}}{2} \right] V \quad (22)$$

Pomoću izraza (22) se nelinearnom regresijom može odrediti konstanta stabilnosti spoja i standardna reakcijska entalpija. Standardna reakcijska Gibbsova energija i standardna reakcijska entropija mogu se odrediti korištenjem sljedećih termodinamičkih relacija:

$$\Delta_r G^\ominus = -RT \ln(K^\ominus) \quad (23)$$

$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T \Delta_r S^\ominus \quad (24)$$

¹H NMR spektroskopija

NMR spektroskopija je metoda koja proučava interakciju elektromagnetskog zračenja i jezgara atoma koje imaju određeni nuklearni magnetski moment spina. U spektrometrima NMR jezgre u atomima, smještene u vanjskom magnetskom polju, pobuđuju se radiofrekventnim pulsevima te se detektira njihova rezonantna frekvencija.⁴⁹ Najčešće se koriste ¹H i ¹³C NMR eksperimentalne tehnike u kojima se određuje intenzitet apsorpcije zračenja ¹H, odnosno ¹³C jezgara. Kada se atom nalazi u magnetnom polju na elektronskom omotaču stvara se induktivno magnetno polje koje je suprotnog mjera od vanjskog pa jezgra osjeća efektivno magnetno polje. Tako primjerice vodikovi atomi u nekoj molekuli različito osjećaju vanjsko magnetno polje jer su okruženi različitim funkcionalnim skupinama pa je i elektronska gustoća oko svakog od njih različita. Posljedično i njihova je rezonancijska frekvencija različita. Prilikom kompleksiranja kationa s kaliksarenskim receptorom dolazi do promjene elektronske gustoće na atomima koju su blizu veznog mjesta pa se mijenja i njihov kemijski pomak. Određivanjem kemijskog pomaka npr. vodikovih atoma u ovisnosti o omjeru titransa i titranda može se izračunati konstanta stabilnosti kompleksa. Prilikom titracije, u svakom trenutku, na mikroskopskoj razini dolazi do disocijacije i nastanka kompleksa (kemijska izmjena). U slučaju kada je kemijska izmjena brža u odnosu na ¹H NMR vremensku skalu opaženi pomak nekog protona liganda biti će množinskim udjelom uprosječeni pomak protona u kompleksu i slobodnom ligandu:

$$\delta_{\text{obs}} = \chi_{\text{L}}\delta_{\text{L}} + \chi_{\text{ML}^+}\delta_{\text{ML}^+} \quad (25)$$

Uvrštavanjem jednadžbi bilance mase (izrazi (5) i (6)) može se jednostavno izvesti ovisnost opaženog kemijskog pomaka o množinskim koncentracijama kompleksa i slobodnog liganda. U slučaju kada je izmjena spora u spektru prisutna su dva signala istog protona koji odgovaraju kompleksu, odnosno slobodnom ligandu. Omjer površina ispod dvaju spomenutih signala u spektru jednak je omjeru množina slobodnog liganda i kompleksa. Ukoliko je brzina izmjene usporediva s ¹H NMR vremenskom skalom konstantu stabilnosti nije moguće odrediti.

Ako se tijekom titracije promatraju kemijski pomaci više protona tada jednadžba (25) poprima oblik:

$$\begin{bmatrix} J_{\text{obs},1}(\text{H}_1) & \cdots & J_{\text{obs},n}(\text{H}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ J_{\text{obs},1}(\text{H}_m) & \cdots & J_{\text{obs},n}(\text{H}_m) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} J(\text{H}_1 - \text{L}) & J(\text{H}_1 - \text{ML}^+) \\ \vdots & \vdots \\ J(\text{H}_m - \text{L}) & J(\text{H}_m - \text{ML}^+) \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \chi_{\text{eq},1}(\text{H} - \text{L}) & \cdots & \chi_{\text{eq},n}(\text{H} - \text{L}) \\ \chi_{\text{eq},1}(\text{H} - \text{ML}^+) & \cdots & \chi_{\text{eq},n}(\text{H} - \text{ML}^+) \end{bmatrix} \quad (26)$$

odnosno u matričnom obliku:

$$J_{\text{obs}} = J \cdot X, \quad (27)$$

gdje je J_{obs} matrica kemijskih pomaka, J matrica kemijskih protona u ligandu i kompleksa, a X matrica ravnotežnih množinskih udjela vrsta L i ML^+ . Konstanta stabilnosti određuje se iterativno, pri čemu se u prvom koraku pretpostavi iznos konstante stabilnosti i pomoću nje odredi matrica ravnotežnih množinskih udjela (X') iz koje se pomoću pseudoinverze računa matrica kemijskih pomaka J' . Iz dobivenih matrica računa se J_{obs}' . Postupak se ponavlja variranjem početne vrijednosti konstante ravnoteže sve dok suma kvadrata odstupanja ne postigne uvjet konvergencije:

$$SS = \sum_i \sum_j \left(J_{\text{obs},ij}' - J_{\text{obs},ij} \right)^2. \quad (28)$$

2.4. Termodinamičke funkcije transfera soluta¹⁸

Na kinetiku i termodinamiku reakcija koje se zbivaju u otopinama znatno utječe otapalo. Kemijske vrste u otopini bivaju solvatirane, odnosno okružene molekulama otapala što rezultira interakcijama s molekulama otapala. Za opis utjecaja solvatacijskih svojstava molekula otapala na termodinamiku reakcija kompleksiranja služe termodinamičke funkcije transfera soluta iz jednog otapala iz drugo. U slučaju reakcija kompleksiranja kationa s derivatima kaliksarena razmatraju se termodinamičke funkcije transfera iona, liganda te nastalih kompleksa.

Premda se termodinamičke funkcije transfera mnogih jednostavnih iona za brojna otapala mogu pronaći u literaturi, nije ih moguće odrediti bez usvajanja ekstratermodinamičkih konvencija. Postoji nekoliko različitih načina, odnosno konvencija za procjenu termodinamičkih funkcija transfera pojedinih iona, od kojih je najrašireniji odabir referentnog elektrolita za čije se ione bilo koja standardna termodinamička funkcija transfera dijeli ravnopravno. Referentni elektrolit mora biti izgrađen od velikih iona približno jednakih veličina i male gustoće naboja (velikog radijusa) kako bi utjecaj tih iona na strukturu otapala te ostvarene interakcije s otapalom bile čim sličnije. U najčešće korištenoj konvenciji kao referentni elektrolit odabire se tetrafenilarsonijev tetrafenilborat (tzv. TATB konvencija).

Proces transfera neutralnog liganda iz jednog otapala (referentno; ref) u ispitivano otapalo (isp) može se opisati jednadžbom:



Pripadne termodinamičke funkcije transfera ($\Delta_{\mathbf{t}}X$) liganda mogu se izračunati korištenjem izraza:

$$\Delta_{\mathbf{t}}X(\mathbf{L}, \text{ref} \rightarrow \text{isp}) = \Delta_{\text{sol}}X(\mathbf{L}, \text{ref}) - \Delta_{\text{sol}}X(\mathbf{L}, \text{isp}), \quad (30)$$

gdje X predstavlja bilo koju termodinamičku funkciju (G , H , S), a oznaka $\Delta_{\text{sol}}X$ standardnu termodinamičku funkciju otapanja. Gibbsova energija transfera liganda određuje se dakle iz razlike u topljivosti receptora u dva otapala od interesa. Entalpija transfera liganda iz jednog otapala u drugo određuje se kalorimetrijski, poznavanjem entalpija otapanja liganda u

referentnom i ispitivanom otapalu, ili iz temperaturne ovisnosti topljivosti (van'T Hoffova jednažba).

Za određivanje termodinamičkih funkcija transfera kompleksa potrebno je poznavati termodinamičke funkcije transfera slobodnog kationa, liganda te standardne termodinamičke reakcijske veličine procesa kompleksiranja ($\Delta_r X$) u oba otapala. Pomoću njih se konstruiraju tzv. termodinamički ciklusi iz kojih se korištenjem Hessovog zakona računaju funkcije transfera prema izrazu:

$$\begin{aligned} \Delta_t X(\text{ML}^+, \text{MeCN} \rightarrow \text{MeOH}) \\ = \Delta_r X(\text{MeOH}) + \Delta_t X(\text{M}^+, \text{MeCN} \rightarrow \text{MeOH}) \\ + \Delta_t X(\text{L}, \text{MeCN} \rightarrow \text{MeOH}) - \Delta_r X(\text{MeCN}) \end{aligned} \quad (31)$$

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

Otopine kationa pripremljene su korištenjem sljedećih soli: litijev perklorat (Sigma-Aldrich 99,99 %), natrijev perklorat (Fluka 98+ %), kalijev perklorat (Fluka 99+ %), kalijev klorid (Gram-mol 99,5 %), rubidijev klorid (Sigma-Aldrich, $\geq 99,8$ %), rubidijev jodid (Sigma-Aldrich 99,9 %), cezijev jodid (Merck 99,5 %), magnezijev perklorat heksahidrat (Sigma-Aldrich 99,99 %), kalcijev perklorat tetrahidrat (Sigma-Aldrich 98+ %), stroncijev perklorat trihidrat (Merck, *p.a.*), barijev perklorat (Merck, Sigma-Aldrich). Za pripremu otopina korišten je acetonitril (J. T. Baker, HPLC Gradient Grade) bez dodatnog pročišćavanja i metanol (J. T. Baker, HPLC Gradient Grade) koji je prethodno destiliran. Perklorati su korišteni zbog inertnosti perkloratnog aniona s obzirom na ionsko sparivanje i jer ne apsorbiraju u promatranom području valnih duljina. Otopine su pripravljane otapanjem odvaganih krutina. U slučajevima kada perklorati nisu bili dovoljno topljivi ili dostupni, korištene su soli s drugim protuionima.

Za spektrofotometrijske titracije liganda s kationima alkalijskih i zemnoalkalijskih metala u acetonitrilu i metanolu korištene su otopine liganda u koncentracijskom rasponu od 2×10^{-4} mol dm⁻³ do 3×10^{-4} mol dm⁻³ i otopine soli koncentracija od 3×10^{-3} mol dm⁻³ do 5×10^{-2} mol dm⁻³.

Za mikrokolorimetrijske titracija liganda s kationima alkalijskih i zemnoalkalijskih metala u acetonitrilu i metanolu korištene su otopine liganda u koncentracijskom području 2×10^{-4} mol dm⁻³ do 9×10^{-3} mol dm⁻³ te otopine soli u rasponu koncentracija od 2×10^{-4} mol dm⁻³ do 2×10^{-2} mol dm⁻³.

Za određivanje karakterističnih spektara liganda prilikom spektrofotometrijskog određivanja topljivosti u acetonitrilu i metanolu korištena je otopina liganda koncentracije $1,09 \times 10^{-3}$ mol dm⁻³.

Prilikom ¹H NMR titracija korištena je otopina liganda **L** koncentracije 6×10^{-3} mol dm⁻³ i otopina kompleksa Na**L**⁺ koncentracije 6×10^{-3} mol dm⁻³.

3.2. Instrumentne metode

Spektrofotometrijske titracije provedene su pomoću UV-Vis spektrofotometra Cary 60 tvrtke Agilent. Titracije su provedene dodavanjem titransa (otopina soli alkalijskog ili zemnoalkalijskog metala) izravno u kvarcnu kivetu duljine optičkog puta 1 cm koja je sadržavala otopinu liganda ($2,2 \text{ cm}^3$). Spektri su snimani s korakom od 1 nm i integracijskim vremenom od 0,2 s uz korekciju osnovne linije, pri temperaturi od $(25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$. Dobiveni spektrofotometrijski podaci obrađeni su pomoću programskog paketa HYPERQUAD.⁵⁰ Karakteristični spektri liganda (250 nm–320 nm) u metanolu i acetonitrilu određeni su dodatkom otopine kaliksarena u kivetu s otapalom ($2,2 \text{ cm}^3$). Topljivost receptora pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$ određena je spektrofotometrijski, mjerenjem apsorbancije alikvota zasićene otopine liganda u istraživanim otapalima. Prosječne vrijednosti konstanti stabilnosti kompleksa određene su iz najmanje tri ponovljena eksperimenta.

Mikrokalorimetrijske titracije provedene su pomoću izoternog mikrokalorimetra MicroCal VP-ITC tvrtke Malvern volumena reakcijske ćelije $1,42 \text{ cm}^3$. Eksperimenti su provedeni postupnim, automatiziranim dodatkom titransa u titrand pomoću birete ($V = 300 \text{ }\mu\text{L}$) pri temperaturi $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$. Dobivene promjene entalpije korigirane su za entalpije razrjeđenja titransa. Konstanta stabilnosti i prosječne vrijednosti standardnih termodinamičkih parametara kompleksiranja određeni su iz rezultata najmanje tri ponovljena eksperimenta. Dobiveni mikrokalorimetrijski podaci obrađeni su pomoću programa Microcal OriginPro 7.0 i OriginPro 7.5.⁵¹

Entalpije otapanja spoja **L** u acetonitrilu i metanolu određene su mikrokalorimetrijski pri $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$ pomoću izoternog disolucijskog kalorimetra TAM IV tvrtke TA Instruments. U navedenu svrhu određena količina spoja ($\approx 6 \text{ mg}$) otopljena je u 16 cm^3 otapala uz akviziciju popratne toplinske snage između ćelije s uzorkom i referentne ćelije koja je sadržavala isti volumen otapala. Entalpija otapanja spoja određena je kao srednja vrijednost rezultata triju eksperimenata.

Inkluzija molekula otapala u hidrofobnu šupljinu kaliksarena istražena je postupnim dodatkom otopine MeOH ili otopine MeCN u CDCl_3 pri čemu je kao interni standard za kemijske pomake protona korišten TMS. Titracijski eksperimenti izvedeni su pomoću spektrometra NMR Bruker Avance III HD 400 MHz/54 mm Ascend opremljenog s 5 mm PA

BBI 1H/D-BB probnom glavom sa z-gradijentom i automatskim ugađanjem. Svi protonski spektri dobiveni su korištenjem 64K podatkovnih točaka, spektralne širine od 20 ppm na temelju 16 skenova. U otopinu spoja **L** ili kompleksa Na**L**⁺ dodavana je otopina acetonitrila, odnosno metanola pri temperaturi od 25,0 °C. Dobiveni spektralni podatci obrađeni su pomoću programa HypNMR iz programskog paketa HYPERQUAD⁵⁰ te programa Origin 7.5.⁵¹

4. REZULTATI I RASPRAVA

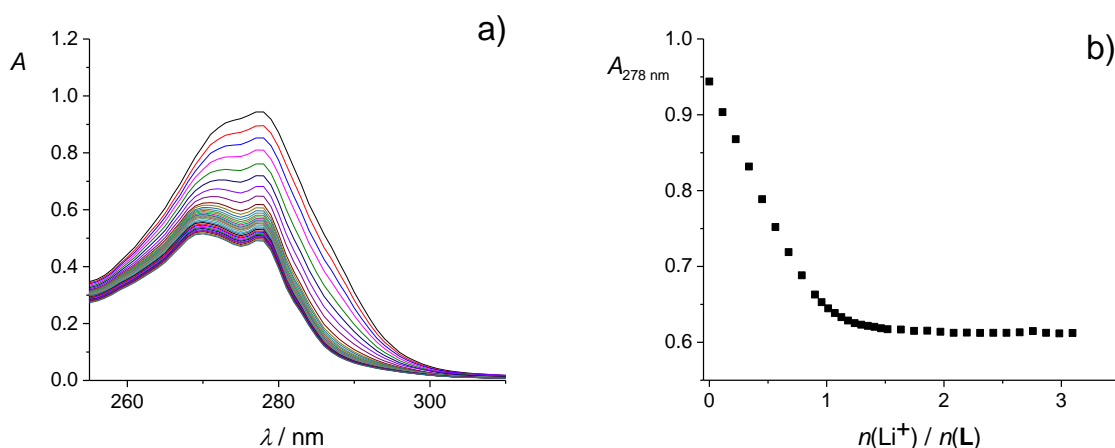
Kompleksiranje alkalijskih i zemnoalkalijskih kationa s ligandom **L** istraženo je spektrofotometrijski i kalorimetrijski u acetonitrilu i metanolu. Inkluzija otapala ispitana je ^1H NMR spektroskopijom, a topljivost liganda **L** u oba otapala određena je spektrofotometrijski.

4.1. Kompleksiranje alkalijskih kationa s ligandom **L**

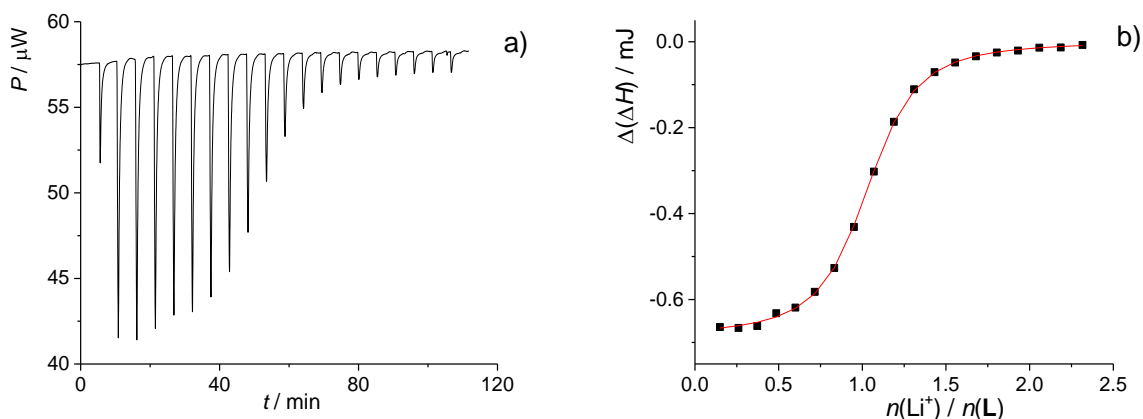
4.1.1 Otapalo: acetonitril

Primjer spektrofotometrijske titracije spoja **L** litijevim perkloratom prikazan je na slici 4. Kako je vidljivo, apsorbancija se u čitavom spektralnom području smanjuje sve do množinskog omjera 1:1 nakon čega se više ne mijenja (slika 4b). Opisani rezultati ukazuju na nastanak kompleksa stehiometrije 1:1 i jako vezanje litijevog kationa, odnosno visoku konstantu stabilnosti kompleksa LiL^+ , koju spektrofotometrijski nije bilo moguće odrediti.

Kompleksiranje navedenog kationa istraženo je kalorimetrijski (slika 5, tablica 1). Obradom rezultata kalorimetrijskih istraživanja određena je konstanta stabilnosti kompleksa LiL^+ , odnosno svi standardni termodinamički parametri kompleksiranja.



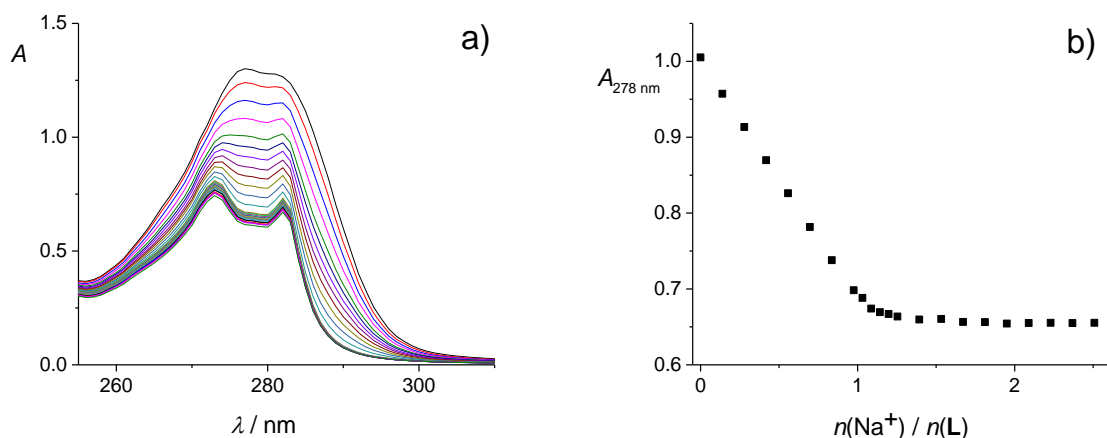
Slika 4. a) Spektrofotometrijska titracija spoja **L** ($c = 2,46 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) s litijevim perkloratom ($c = 3,05 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) u acetonitrilu; $\mathcal{G} = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$; $V_0(\text{L}) = 2,2 \text{ cm}^3$; $l = 1 \text{ cm}$. Spektri su korigirani za razrjeđenje. b) Ovisnost apsorbancije otopine spoja **L** pri 278 nm o omjeru množina dodanog LiClO_4 i spoja **L**.



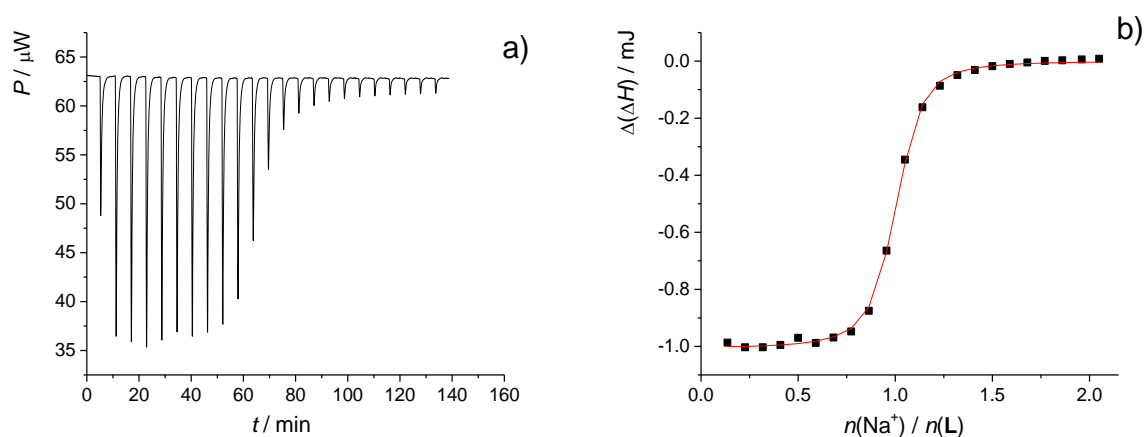
Slika 5. a) Mikrokalorimetrijska titracija **L** ($c = 3,00 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, $V = 1,42 \text{ cm}^3$) s litijevim perkloratom ($c = 2,58 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) u acetonitrilu pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$. **b)** Ovisnost sukcesivne promjene entalpije o množinskom omjeru reaktanata. Vrijednosti su korigirane za entalpije razrjeđenja. ■ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.

Entalpijski i entropijski doprinosi standardnoj Gibbsovoj energiji vezanja litijeva kationa su vrijednostima usporedivi ($\Delta_r H^\circ = -18,2 \text{ kJ mol}^{-1}$, $T\Delta_r S^\circ = 11,47 \text{ kJ mol}^{-1}$). Egzotermno kompleksiranje posljedica je povoljnih interakcija kationa s elektron-donorskim skupinama receptora, a pozitivna standardna entropija kompleksiranja može se pojasniti izrazitom solvatacijom litijeva kationa ($\Delta_{\text{sol}} S^\circ = -278 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).¹⁸ Naime, zbog visoke gustoće naboja Li^+ snažno veže molekule acetonitrila stoga je njihovo otpuštanje uslijed kompleksiranja izrazito entropijski povoljno.^{15,17,19,37,46,52}

Rezultati spektrofotometrijskih istraživanja vezanja natrijeva kationa u acetonitrilu vrlo su slični (slika 6). Ligand **L** s Na^+ također tvori vrlo stabilan kompleks stehiometrije 1:1 čiju konstantu stabilnosti nije bilo moguće odrediti spektrofotometrijski. Konstanta ravnoteže reakcije nastajanja kompleksa NaL^+ kao i pripadni standardni termodinamički parametri kompleksiranja određeni su mikrokalorimetrijski (slika 7, tablica 1).



Slika 6. a) Spektrofotometrijska titracija spoja **L** ($c = 3,11 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) s natrijevim perkloratom ($c = 2,48 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) u acetonitrilu; $\mathcal{G} = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$; $V_0(\mathbf{L}) = 2,2 \text{ cm}^3$; $l = 1 \text{ cm}$. Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost apsorbancije otopine spoja **L** pri 278 nm o omjeru množina dodanog NaClO₄ i spoja **L**.

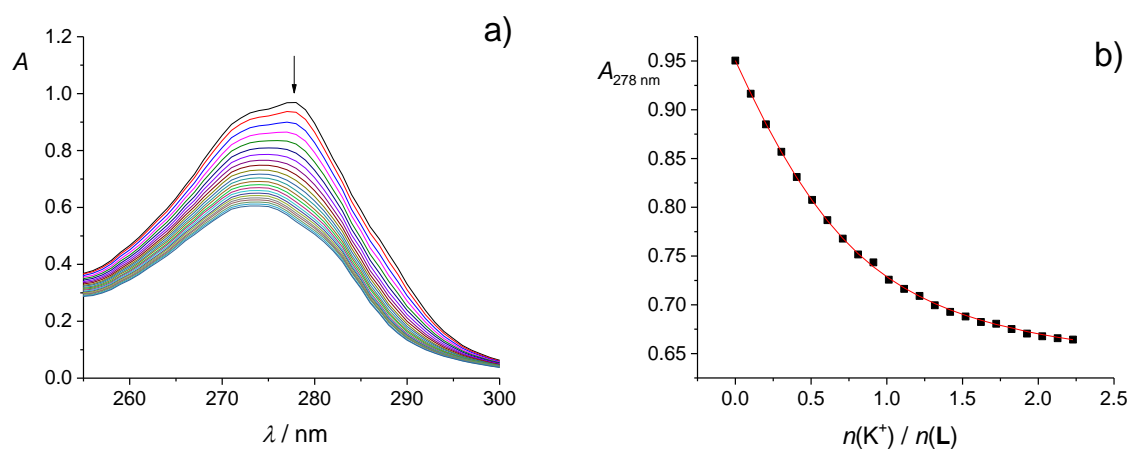


Slika 7. a) Mikrokalorimetrijska titracija **L** ($c = 2,37 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, $V = 1,42 \text{ cm}^3$) s natrijevim perkloratom ($c = 3,05 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) u acetonitrilu pri 25 °C. **b)** Ovisnost sukcesivne promjene entalpije o množinskom omjeru reaktanata. Vrijednosti su korigirane za entalpije razrjeđenja. ■ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.

Vežanje natrija s ligandom **L** gotovo je u potpunosti entalpijski kontrolirano ($\Delta_r H^\circ = -33,0 \text{ kJ mol}^{-1}$, $T\Delta_r S^\circ = 0,7 \text{ kJ mol}^{-1}$), a nastajanje kompleksa Na**L**⁺ entalpijski je povoljnije od nastajanja kompleksa Li**L**⁺. Uzevši u obzir ranije spomenutu kompatibilnost veličine natrijevog kationa i veznog mjesta kaliks[4]arena,^{13,17,19,46,53} rezultat nije neočekivan. S druge strane,

standardna entropija kompleksiranja Na^+ znatno je nepovoljnija nego u slučaju litijevog kationa. To se također može protumačiti u razlikama u veličini Na^+ i Li^+ . Veći natrijev kation, u solvatacijskoj sferi (primarna i sekundarna) veže manji broj molekula pa je njegova desolvatacija uslijed kompleksiranja entropijski manje povoljna.

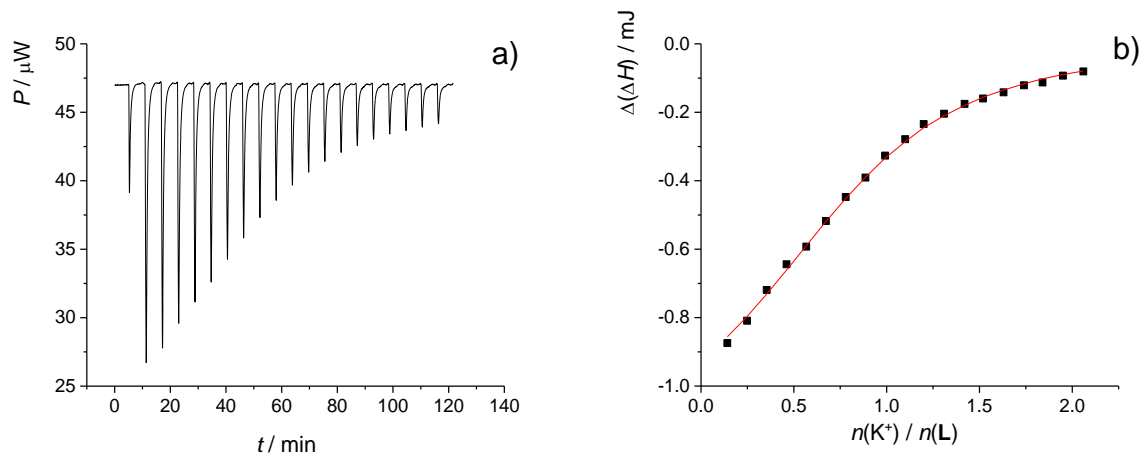
Afinitet receptora **L** za K^+ manji je od afiniteta za litijev i natrijev kation. Konstanta stabilnosti pripadnog kompleksa stoga je određena spektrofotometrijski (slika 8). Svi standardni termodinamički parametri koji karakteriziraju proces kompleksiranja kalijeva kationa određeni su kalorimetrijski (slika 9).



Slika 8. a) Spektrofotometrijska titracija spoja **L** ($c = 2.69 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) s kalijevim perkloratom ($c = 3.01 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) u acetonitrilu; $\mathcal{G} = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$; $V_0(\mathbf{L}) = 2,2 \text{ cm}^3$; $l = 1 \text{ cm}$. Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost apsorbancije otopine spoja **L** pri 278 nm o omjeru množina dodanog KClO_4 i spoja **L**. ■ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.

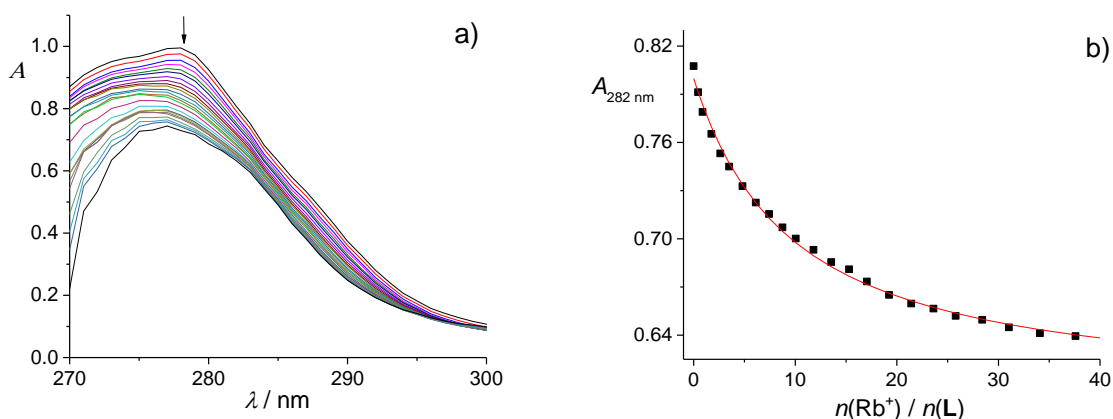
Već je ranije spomenuto da vezno mjesto kaliks[4]arena veličinom najviše odgovara natrijevu kationu, a s obzirom da je kalij smješteni u periodi s višim glavnim kvantnim brojem, promjena entalpije uzrokovana njegovim vezanjem trebala bi biti manje povoljna. Rezultati mikrokalorimetrijskih mjerenja to i potvrđuju. ($\Delta_r H^\circ (\text{LiL}^+) = -18,2 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_r H^\circ (\text{NaL}^+) = -33,0 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_r H^\circ (\text{KL}^+) = -25,7 \text{ kJ mol}^{-1}$). Izrastih razlika u entropijskom doprinosu Gibbsovoj energiji za kompleksiranje Na^+ i K^+ nema ($T\Delta_r S^\circ (\text{NaL}^+) = 0,7 \text{ kJ mol}^{-1}$, $T\Delta_r S^\circ (\text{KL}^+) = -3,0 \text{ kJ mol}^{-1}$). Generalno, manje povoljan entropijski doprinos kompleksiranju većih alkalijskih kationa može se djelomično objasniti razlikama u solvataciji

slobodnih iona. Naime, porastom ionskog radijusa entropija solvatacije postaje povoljnija ($\Delta_{\text{sol}}S^{\ominus}(\text{Li}^+) = -278 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $\Delta_{\text{sol}}S^{\ominus}(\text{Na}^+) = -232 \text{ k mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $\Delta_{\text{sol}}S^{\ominus}(\text{K}^+) = -204 \text{ k mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).¹⁸

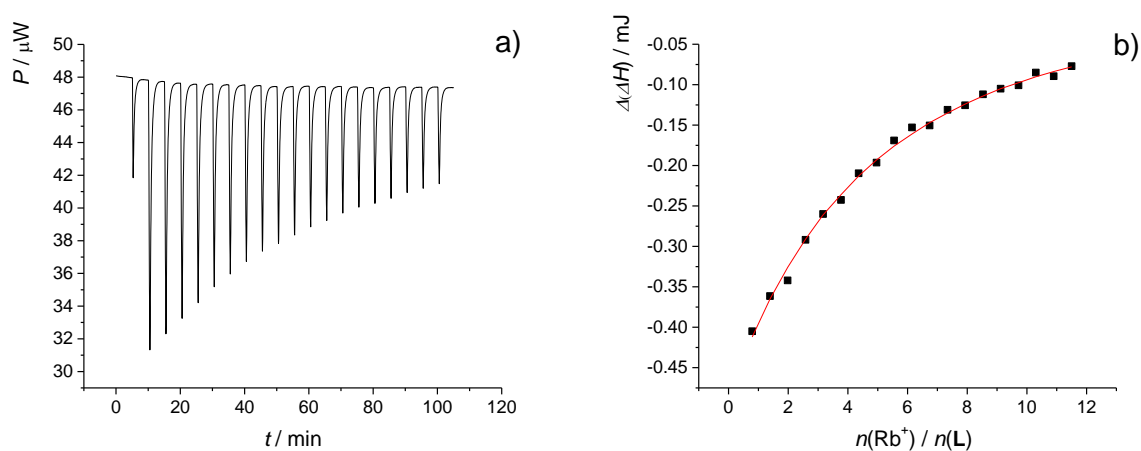


Slika 9. a) Mikrokalorimetrijska titracija **L** ($c = 2,90 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, $V = 1,42 \text{ cm}^3$) s kalijevim perkloratom ($c = 2,91 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) u acetonitrilu pri $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$. **b)** Ovisnost sukcesivne promjene entalpije o množinskom omjeru reaktanata. Vrijednosti su korigirane za entalpije razrjeđenja. ■ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.

Na slici 10 prikazan je primjer spektrofotometrijske titracije liganda **L** s rubidijevim jodidom u acetonitrilu. Pripadna konstanta stabilnosti kompleksa niže je vrijednosti u odnosu na katione manjeg radijusa ($\log K = 2,6$). Termodinamički parametri reakcije kompleksiranja rubidija u acetonitrilu, dobiveni obradom rezultata mikrokalorimetrijskih titracija (slika 11, tablica 1) ukazuju na znatno entalpijski nepovoljnije kompleksiranje u usporedbi s manjim alkalijskim kationima. To je dobrim dijelom posljedica slabijih interakcija rubidijevog kationa s veznim mjestom kaliksarena. Dodatno, entropijski doprinos standardnoj Gibbsovoj energiji je najnepovoljniji od svih alkalijskih kationa i može se protumačiti malom gustoćom naboja kationa.

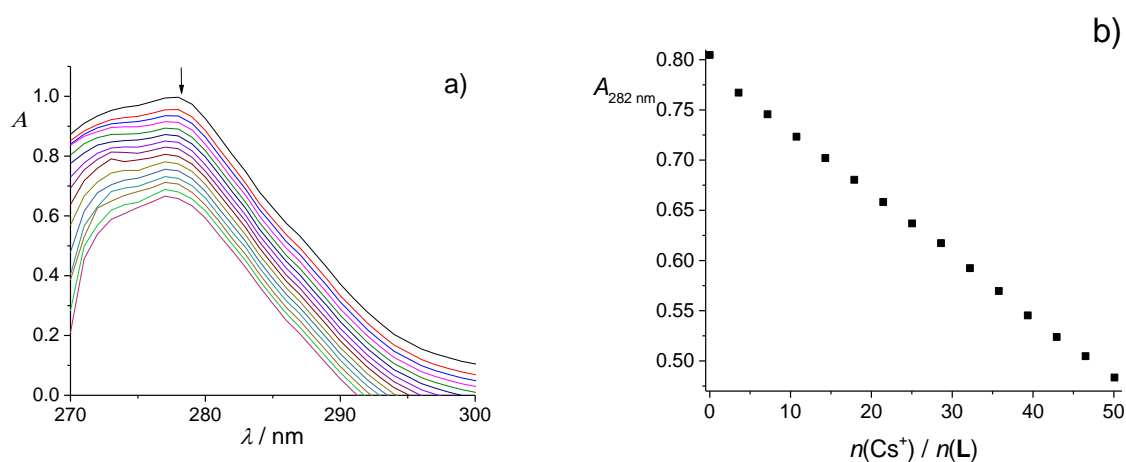


Slika 10. a) Spektrofotometrijska titracija spoja **L** ($c = 2,32 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) s rubidijevim jodidom ($c = 2,03 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$) u acetonitrilu; $\mathcal{Q} = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$; $V_0(\mathbf{L}) = 2,2 \text{ cm}^3$; $l = 1 \text{ cm}$. Spektri su korigirani za razrjeđenje i za apsorpciju jodidnog aniona. **b)** Ovisnost apsorbanije otopine spoja **L** pri 282 nm o omjeru množina dodanog RbI i spoja **L**. ■ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.



Slika 11. a) Mikrokolorimetrijska titracija **L** ($c = 3,28 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, $V = 1,42 \text{ cm}^3$) s rubidijevim jodidom ($c = 1,86 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$) u acetonitrilu pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$. **b)** Ovisnost sukcesivne promjene entalpije o množinskom omjeru reaktanata. Vrijednosti su korigirane za entalpije razrjeđenja. ■ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.

Slika 12 prikazuje rezultate spektrofotometrijske titracije spoja **L** cezijevim jodidom u acetonitrilu. Linearna ovisnost apsorbancije otopine o omjeru dodanog CsI i liganda **L** upućuje na vrlo slabo vezanje cezijevog kationa. Konstanta stabilnosti kompleksa Cs^+ s ligandom **L** stoga se nije mogla odrediti spektrofotometrijski. Zbog visokih entalpija razrjeđenja i slabih topljivosti cezijevih soli proces kompleksiranja ovog kationa s receptorom **L** nije bilo moguće istražiti kalorimetrijski. Opisani rezultati u skladu su s prethodnim istraživanjima derivata kaliks[4]arena, čiji je afinitet za cezijev ion bio najmanji u usporedbi s ostalim alkalijskim kationima.^{13–17,19,32,54}



Slika 12. a) Spektrofotometrijska titracija spoja **L** ($c = 2,32 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) s cezijevim jodidom ($c = 1,66 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$) u acetonitrilu; $\mathcal{G} = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$; $V_0(\mathbf{L}) = 2,0 \text{ cm}^3$; $l = 1 \text{ cm}$. Spektri su korigirani za razrjeđenje i za apsorpciju jodidnog aniona. **b)** Ovisnost apsorbancije otopine spoja **L** pri 282 nm o omjeru množina dodanog CsI i spoja **L**.

Tablica 1. Termodinamički parametri kompleksiranja spoja **L** alkalijskim kationima u acetonitrilu pri 25 °C.

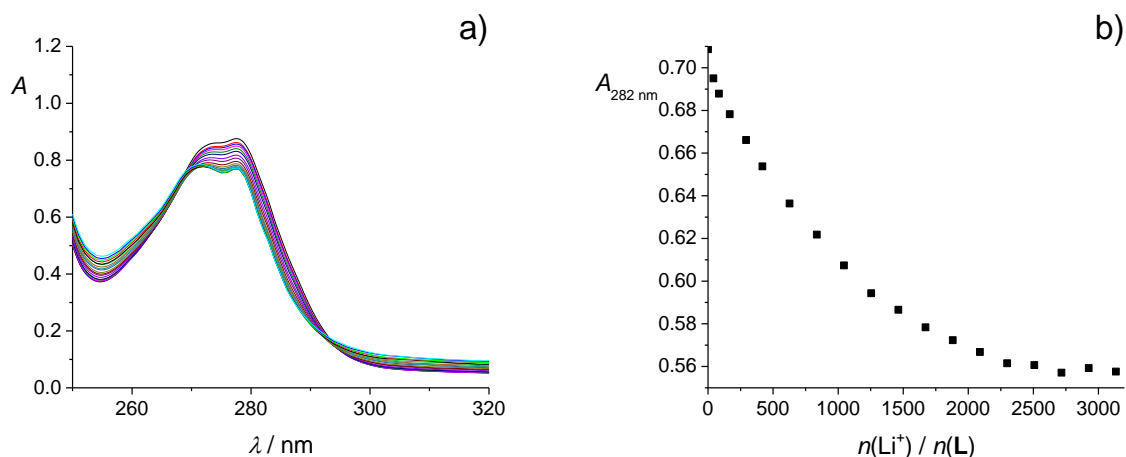
kation	$\log K^{\circ} (\text{ML}^+) \pm \text{SE}$	$\frac{\Delta_r G^{\circ} \pm \text{SE}}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_r H^{\circ} \pm \text{SE}}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_r S^{\circ} \pm \text{SE}}{\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}$
Li ⁺	5,39 ± 0,05_ b	-30,8 ± 0,3_ b	-18,2 ± 0,8_ b	42 ± 3_ b
Na ⁺	5,91 ± 0,02_ b	-33,8 ± 0,1_ b	-33,0 ± 0,2_ b	2,4 ± 0,4_ b
K ⁺	4,20 ± 0,04_ a	-24,0 ± 0,2_ a		
	4,10 ± 0,02_ b	-23,4 ± 0,2_ b	-25,7 ± 0,3_ b	-11 ± 3_ b
Rb ⁺	2,64 ± 0,02_ a	-15,1 ± 0,1_ a		
	2,515 ± 0,005_ b	-14,36 ± 0,02_ b	-20,2 ± 0,3_ b	-19 ± 1_ b
Cs ⁺	_c	_c	_c	_c

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

a određeno spektrofotometrijski, **b** određeno mikrokalorimetrijski, **c** nije bilo moguće odrediti

4.1.2 Otapalo: metanol

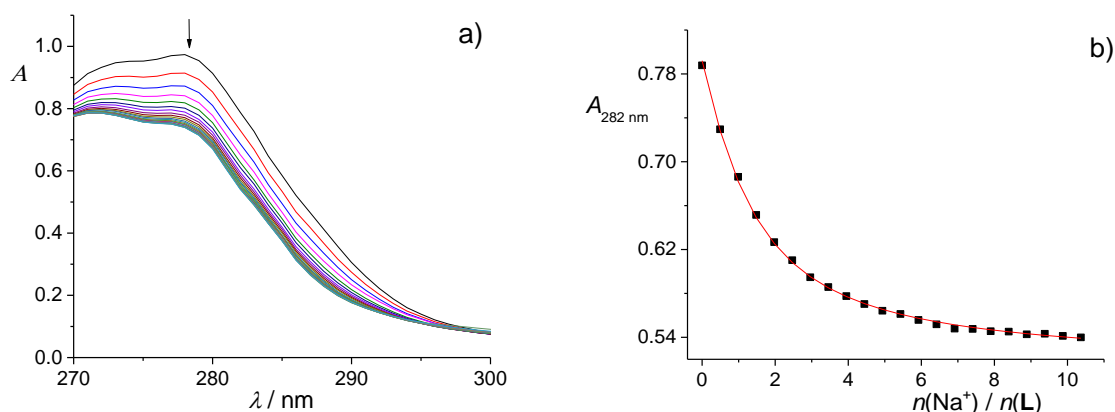
Na slici 13 prikazani su rezultati jedne od spektrofotometrijskih titracija spoja **L** litijevim perkloratom u metanolu. Omjeri množina kationa i receptora pri kojima se apsorbancija više nije mijenjala iznimno su visoki, što upućuje na vrlo slabo vezanje. Posljedično, konstantu stabilnosti kompleksa LiL⁺ u nije bilo moguće pouzdano odrediti. Valja istaknuti da je prilikom obrade eksperimentalnih podataka uzet u obzir i proces ionskog sparivanja litijeva perklorata u MeOH. Proces kompleksiranja litijeva kationa nije istraživao mikrokalorimetrijski.



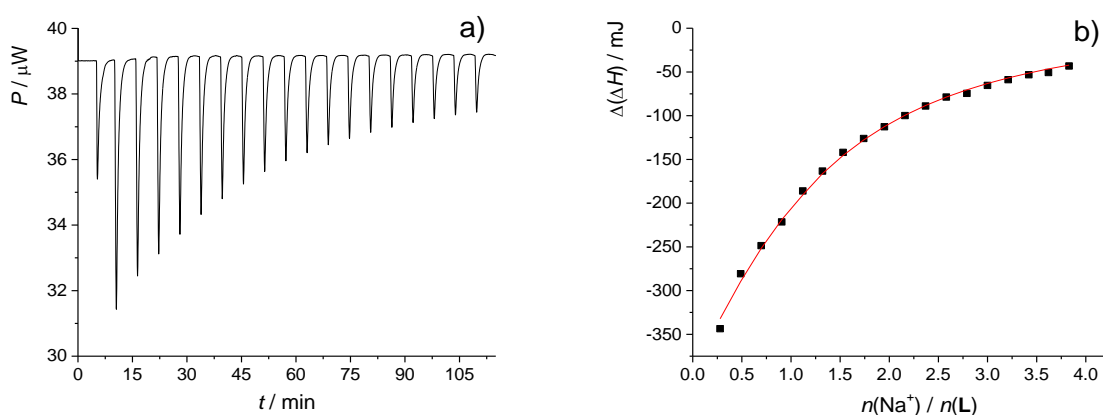
Slika 13. a) Spektrofotometrijska titracija spoja **L** ($c = 2,32 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) s litijevim perkloratom ($c = 9,64 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$) u metanolu; $\mathcal{G} = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$; $V_0(\mathbf{L}) = 1,9 \text{ cm}^3$; $l = 1 \text{ cm}$. Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost apsorbancije otopine spoja **L** pri 282 nm o omjeru množina dodanog LiClO_4 i spoja **L**.

Iznimni utjecaj otapala na termodinamiku kompleksiranja alkalijskih kationa s istraživanim receptorom se vrlo jasno vidi uspoređujući vezanje Li^+ u acetonitrilu i metanolu. Naime, konstante stabilnosti u dvama otapalima razlikuju se za pet ili više redova veličine. Smanjeni afinitet liganda **L** prema litijevom kationu u metanolu zasigurno je dobrim dijelom posljedica znatno povoljnije solvatacije tog iona u alkoholu ($\Delta_t G^\ominus (\text{MeCN} \rightarrow \text{MeOH}) = -21 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_t H^\ominus (\text{MeCN} \rightarrow \text{MeOH}) = -13,7 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_t S^\ominus (\text{MeCN} \rightarrow \text{MeOH}) = 24 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$).¹⁸ Sličan utjecaj otapala na kompleksiranje litijeva kationa uočen je u istraživanjima s drugim derivatima kaliks[4]arena.^{17,46}

Primjer spektrofotometrijske titracije liganda **L** s natrijevim perkloratom u metanolu prikazan je na slici 14. Obradom spektrofotometrijskih podataka određena je konstanta stabilnosti kompleksa NaL^+ ($\log K (\text{NaL}^+, \text{MeOH}) = 3,62$) koja za je dva reda veličine manja nego u acetonitrilu ($\log K (\text{NaL}^+, \text{MeCN}) = 5,91$). Kompleksiranje natrijevog kationa istraženo je i kalorimetrijski (slika 15). Vrijednosti svih standardnih termodinamičkih parametara kompleksiranja određenih mikrokalorimetrijski prikazani su u tablici 2. Kako je vidljivo, kompleksiranje natrijevog kationa je egzoterman proces. Standardna reakcijska entropija je pozitivna, međutim entropijski je doprinos standardnoj Gibbsovoj energiji znatno manji od entalpijskog.



Slika 14. a) Spektrofotometrijska titracija spoja **L** ($c = 2,32 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) s natrijevim perkloratom ($c = 5,03 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) u metanolu; $\mathcal{G} = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$; $V_0(\mathbf{L}) = 2,2 \text{ cm}^3$; $l = 1 \text{ cm}$. Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost apsorbancije otopine spoja **L** pri 282 nm o omjeru množina dodanog NaClO_4 i spoja **L**. ■ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.

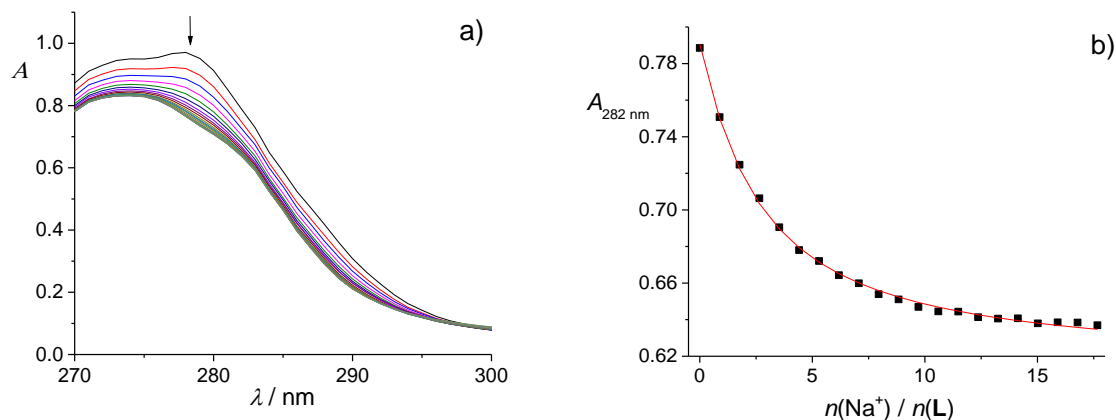


Slika 15. a) Mikrokalorimetrijska titracija **L** ($c = 2,10 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, $V = 1,42 \text{ cm}^3$) s natrijevim perkloratom ($c = 4,17 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) u metanolu pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$. **b)** Ovisnost sukcesivne promjene entalpije o množinskom omjeru reaktanata. Vrijednosti su korigirane za entalpije razrjeđenja. ■ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.

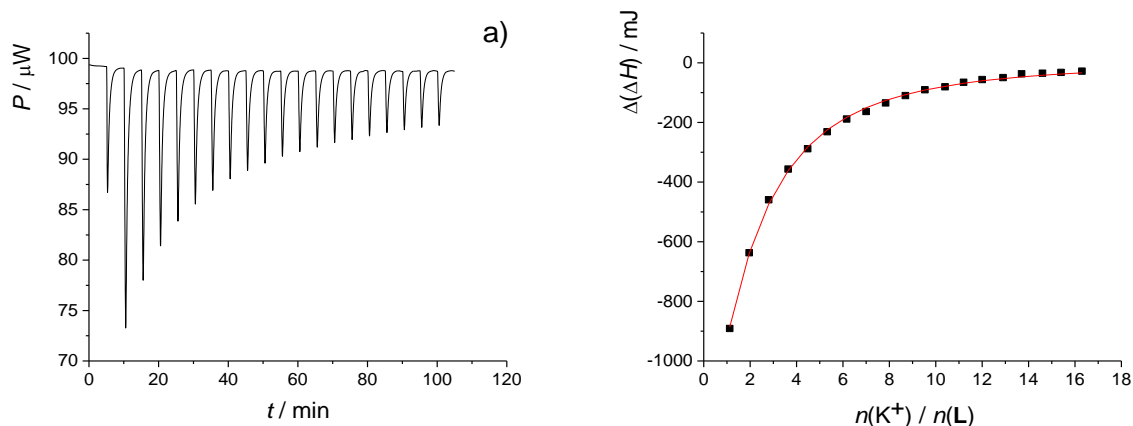
Usporede li se termodinamički parametri kompleksiranja natrijevog kationa u metanolu i acetonitrilu vidljiv je znatno manji entalpijski doprinos standardnoj Gibbsovoj energiji u metanolu ($\Delta_r H^\ominus (\text{NaL}^+, \text{MeCN}) = -33,0 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_r H^\ominus (\text{NaL}^+, \text{MeOH}) = -16,2 \text{ kJ mol}^{-1}$).

S druge strane, entropijski je doprinos vezanja kationa u metanolu znatno povoljniji ($T\Delta_r S^\circ$ (NaL^+ , MeCN) = 0,7 kJ mol⁻¹, $T\Delta_r S^\circ$ (NaL^+ , MeOH) = 3,6 kJ mol⁻¹). Iako na termodinamiku kompleksiranja u ispitanim otapalima evidentno utječe solvatacija slobodnog kationa, koja je bitno povoljnija u MeOH, za detaljno pojašnjenje razlika u termodinamičkim veličinama kompleksiranja u dvama otapalima potrebno je odrediti pripadne standardne termodinamičke funkcije transfera sudionika reakcije iz jednog otapala u drugo. To je moguće ukoliko su poznate termodinamičke funkcije transfera liganda između istraživanih otapala (poglavlje 4.3) Utjecaj otapala na termodinamiku kompleksiranja alkalijskih kationa s istraživanim kaliksarenom stoga će biti detaljno diskutiran u poglavlju 4.5.

Na slikama 16 i 17 prikazani su rezultati spektrofotometrijske i mikrokolorimetrijske titracije spoja **L** kalijevim kloridom. Standardni termodinamički parametri kompleksiranja određeni nelinearnom regresijskom analizom eksperimentalnih podataka prikazani su u tablici 2.



Slika 16. a) Spektrofotometrijska titracija spoja **L** ($c = 2,32 \times 10^{-4}$ mol dm⁻³) s kalijevim kloridom ($c = 9,00 \times 10^{-3}$ mol dm⁻³) u metanolu; $\mathcal{S} = (25,0 \pm 0,1)$ °C; $V_0(\mathbf{L}) = 2,2$ cm³; $l = 1$ cm. Spektri su korigirani za razrjeđenje. b) Ovisnost apsorbancije otopine spoja **L** pri 282 nm o omjeru množina dodanog KCl i spoja **L**. ■ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.

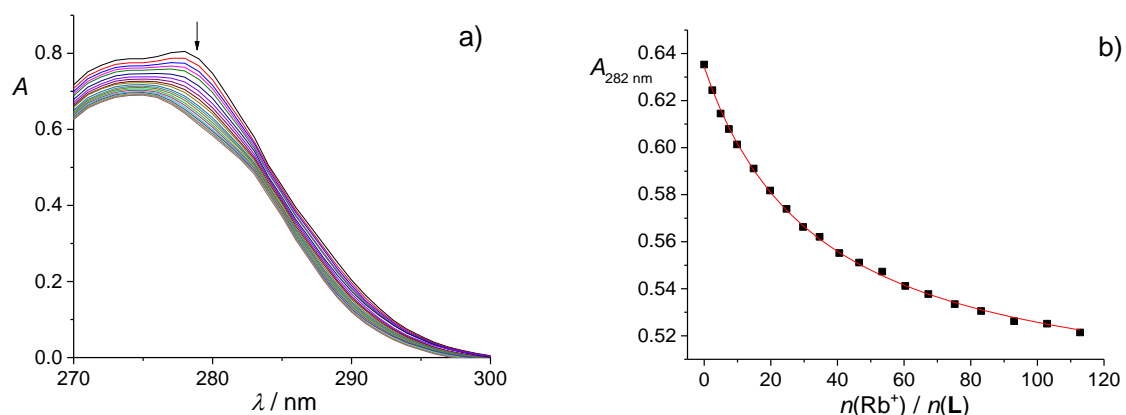


Slika 17. a) Mikrokalorimetrijska titracija **L** ($c = 2,10 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, $V = 1,42 \text{ cm}^3$) s kalijevim kloridom ($c = 1,68 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$) u metanolu pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$. **b)** Ovisnost sukcesivne promjene entalpije o množinskom omjeru reaktanata. Vrijednosti su korigirane za entalpije razrjeđenja. ■ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.

Vežanje kalijevog kationa na ligand **L** i u metanolu je slabije od vežanja natrijevog kationa i u potpunosti je entalpijski kontrolirano ($\Delta_r H^\circ = -22,9 \text{ kJ mol}^{-1}$, $T\Delta_r S^\circ = -16 \text{ kJ mol}^{-1}$).

Kompleksiranje rubidijevog kationa sa spojem **L** nije bilo moguće istražiti kalorimetrijski zbog prevelikih entalpija razrjeđenja rubidijevih soli. Spektrofotometrijski određena konstanta stabilnosti kompleksa RbL^+ u metanolu iznosi $\log K = 2,06$ (slika 18, tablica 2). Zanimljivo, njezin logaritam samo je za pola reda veličine manji od onog dobivenog u acetonitrilu.

Dodatkom otopine CsI u otopinu liganda **L** u MeOH nisu uočene spektralne promjene, što upućuje na vrlo slabo vežanje cezijevog kationa u ispitanom alkoholu. Zbog visokih entalpija razrjeđenja i slabih topljivosti cezijevih soli proces kompleksiranja ovog kationa s receptorom **L** također nije bilo moguće istražiti kalorimetrijski.



Slika 18. a) Spektrofotometrijska titracija spoja **L** ($c = 2,32 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) s rubidijevim kloridom ($c = 5,05 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$) u metanolu; $\mathcal{G} = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$; $V_0(\mathbf{L}) = 2,2 \text{ cm}^3$; $l = 1 \text{ cm}$. Spektri su korigirani za razrjeđenje. b) Ovisnost apsorbancije otopine spoja **L** pri 282 nm o omjeru množina dodanog RbCl i spoja **L**. ■ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.

Tablica 2. Termodinamički parametri kompleksiranja spoja **L** alkalijskim kationima u metanolu pri 25 °C.

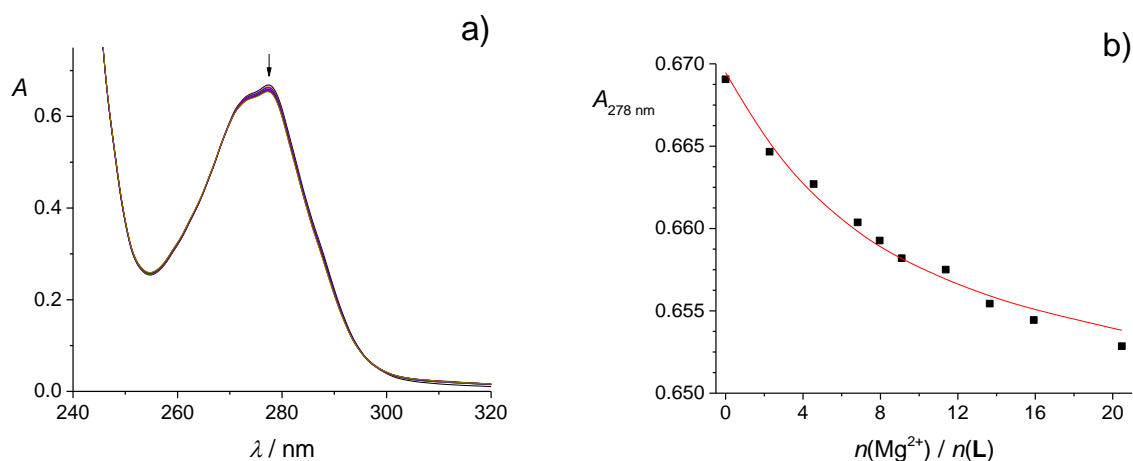
kation	$\log K^\circ (\text{ML}^+) \pm \text{SE}$	$\frac{\Delta_r G^\circ \pm \text{SE}}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_r H^\circ \pm \text{SE}}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_r S^\circ \pm \text{SE}}{\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}$
Li ⁺	_c	_c	_c	_c
Na ⁺	$3,62 \pm 0,03_a$ $3,54 \pm 0,02_b$	$-20,7 \pm 0,02_a$ $-20,2 \pm 0,01_b$	$-16,2 \pm 0,5_b$	$13 \pm 2_b$
K ⁺	$3,27 \pm 0,01_a$ $3,177 \pm 0,003_b$	$-18,66 \pm 0,06_a$ $-18,13 \pm 0,02_b$	$-22,9 \pm 0,3_b$	$-16 \pm 1_b$
Rb ⁺	$2,06 \pm 0,02_a$	$-11,8 \pm 0,1_a$	_c	_c

SE = standardna pogreška aritmetičke sredine ($N = 3$)
a spektrofotometrija, **b** mikrokalorimetrija, **c** nije bilo moguće odrediti

4.2. Kompleksiranje kationa zemnoalkalijskih metala s ligandom L

4.2.1 Otopalo: acetonitril

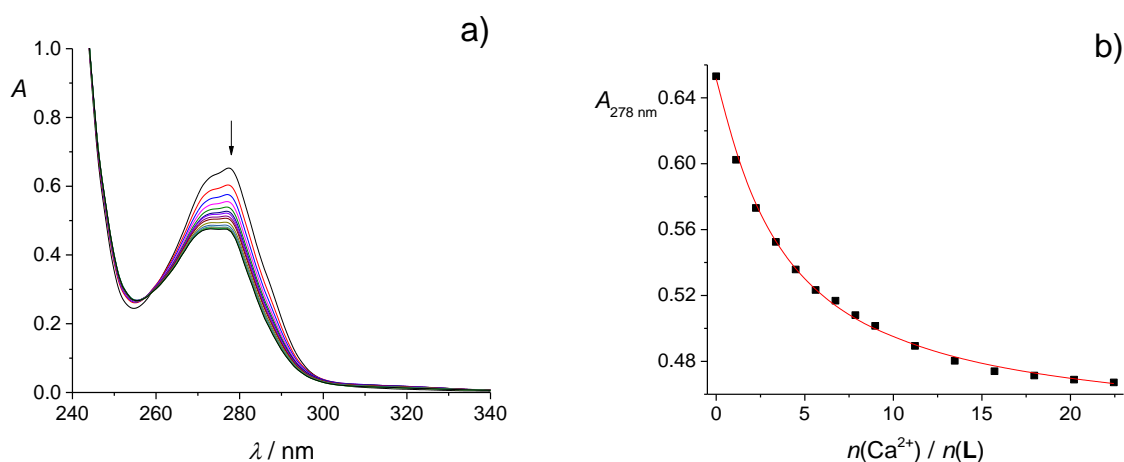
Na slici 19 prikazana je spektrofotometrijska titracija spoja L s magnezijevim perkloratom u acetonitrilu. Kako je vidljivo, apsorbancija otopine dodatkom soli metala se smanjuje te poprima konstantnu vrijednost tek pri iznimno visokim omjerima kationa i liganda. To ukazuje na slabo vezanje magnezija i spoja L. Sukladno, konstanta stabilnosti kompleksa s magnezijevim kationom, određena obradom spektrofotometrijskih podataka, relativno je mala ($\log K(\text{MgL}^{2+}) = 2,64$; tablica 3). Afinitet prema magnezijevom kationu istražen je i mikrokalorimetrijski, međutim zbog velike entalpije razrjeđenja magnezijevih soli standardne termodinamičke parametre kompleksiranja nije bilo moguće odrediti navedenom eksperimentalnom metodom.



Slika 19. a) Spektrofotometrijska titracija spoja L ($c = 1,99 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) s magnezijevim perkloratom ($c = 9,97 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) u acetonitrilu; $\mathcal{G} = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$; $V_0(\text{L}) = 2,2 \text{ cm}^3$; $l = 1 \text{ cm}$. Spektri su korigirani za razrjeđenje. b) Ovisnost apsorbancije otopine spoja L pri 278 nm o omjeru množina dodanog $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ i spoja L. ■ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.

Konstanta stabilnosti CaL^{2+} u metanolu također je određena spektrofotometrijski (slika 20) te iznosi $\log K(\text{CaL}^{2+}) = 3,17$ (tablica 3). Odgovarajuće kalorimetrijske eksperimente nije bilo moguće provesti zbog velike entalpije razrjeđenja kalcijevih soli. Veća stabilnost kompleksa CaL^{2+} u usporedbi s MgL^{2+} zasigurno je dobrim dijelom posljedica veće

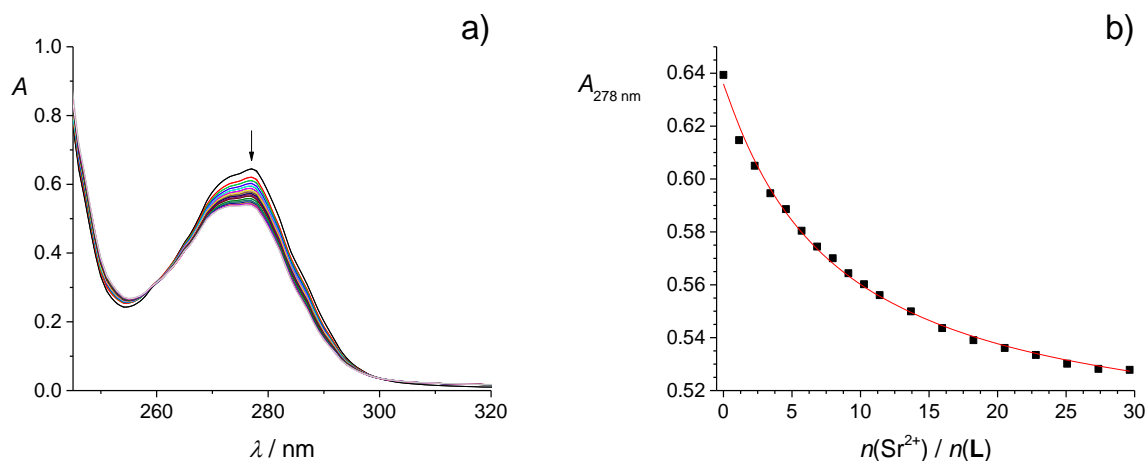
kompatibilnost veličine receptora i iona Ca^{2+} . Naime, Ca^{2+} je radijusom sličan Na^+ i veličinom je od svih zemnoalkalijskih kationa najkompatibilniji veznom mjestu spoja **L**.⁵⁵



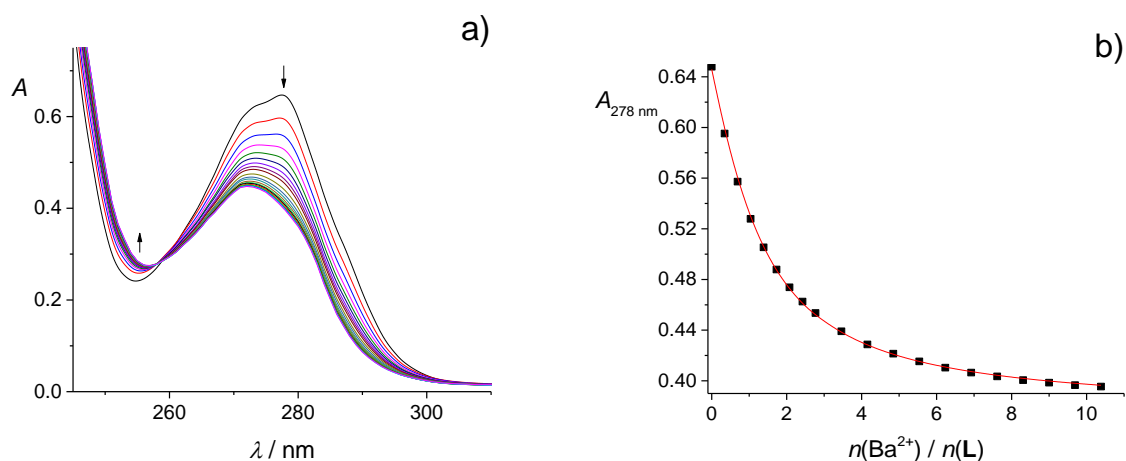
Slika 20. a) Spektrofotometrijska titracija spoja **L** ($c = 1,99 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) s kalcijevim perkloratom ($c = 9,84 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) u acetonitrilu; $\mathcal{G} = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$; $V_0(\mathbf{L}) = 2,2 \text{ cm}^3$; $l = 1 \text{ cm}$. Spektri su korigirani za razrjeđenje. b) Ovisnost apsorbancije otopine spoja **L** pri 278 nm o omjeru množina dodanog $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ i spoja **L**. ■ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.

Kao i u slučaju prethodnih zemnoalkalijskih kationa, vezanje Sr^{2+} sa spojem **L** istraženo je spektrofotometrijski (slika 21). Konstanta stabilnosti SrL^{2+} vrlo je slična onoj kompleksa CaL^{2+} (tablica 3). Nažalost, entalpija razrjeđenja stroncijevog perklorata bila je suviše visoka za mikrokalorimetrijsko određivanje standardnih termodinamičkih parametara kompleksiranja s receptorom **L**.

Rezultati spektrofotometrijske titracije spoja **L** sa barijevim perkloratom u acetonitrilu prikazani su na slici 22. Iz ovisnosti apsorbancije pri 278 nm o molarnom omjeru spoja Ba^{2+} i spoja **L** vidljivo je da spoj od zemnoalkalijskih metala najjače veže barijev kation. Pripadna konstanta stabilnosti BaL^{2+} iznosi $\log K = 3,74$ (tablica 3).



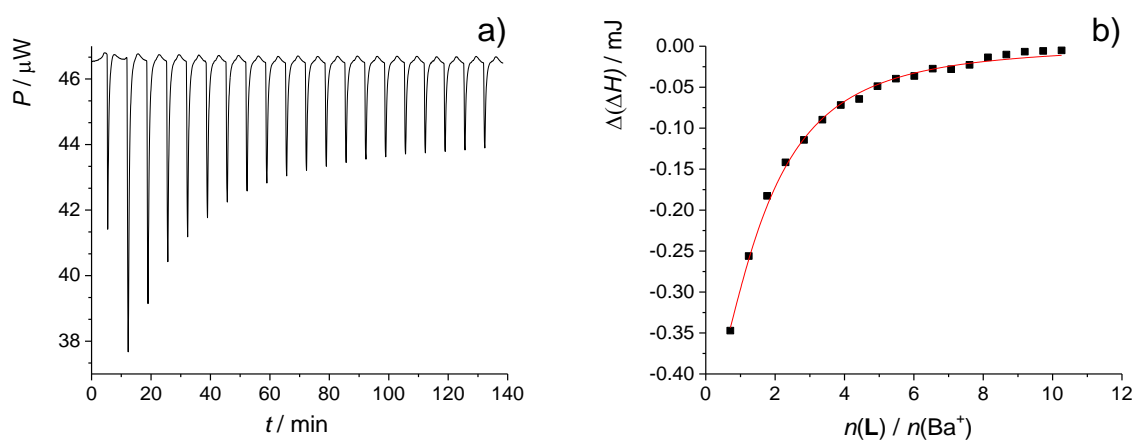
Slika 21. a) Spektrofotometrijska titracija spoja **L** ($c = 1,99 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) sa stroncijevim perkloratom ($c = 9,97 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) u acetonitrilu; $\mathcal{Q} = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$; $V_0(\mathbf{L}) = 2,2 \text{ cm}^3$; $l = 1 \text{ cm}$. Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost apsorbancije otopine spoja **L** pri 278 nm o omjeru množina dodanog $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$ i spoja **L**. ■ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.



Slika 22. a) Spektrofotometrijska titracija spoja **L** ($c = 1,99 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) s barijevim perkloratom ($c = 6,07 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) u acetonitrilu; $\mathcal{Q} = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$; $V_0(\mathbf{L}) = 2,2 \text{ cm}^3$; $l = 1 \text{ cm}$. Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost apsorbancije otopine spoja **L** pri 278 nm o omjeru množina dodanog $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ i spoja **L**. ■ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.

Svi standardni termodinamički parametri kompleksiranja Ba^{2+} u MeCN određeni su obradom eksperimentalnih podataka mikrokalorimetrijskih eksperimenata (slika 23, tablica 3). Reakcija

kompleksiranja je entalpijski i entropijski povoljna, pri čemu su entalpijski i entropijski doprinosi standardnoj reakcijskoj Gibbsovoj energiji približno jednaki.



Slika 23. a) Termogram mikrokolorimetrijske titracije otopine barijeva perklorata ($c = 1,5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) sa spojem **L** ($c = 7,6 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) u acetonitrilu; $\mathcal{G} = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$; $V(\mathbf{L}) = 1,42 \text{ cm}^3$. b) Ovisnost sukcesivne promjene entalpije o omjeru množina dodanog spoja **L** i $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$. ■ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.

Tablica 3. Termodinamički parametri kompleksiranja spoja **L** zemnoalkalijskim kationima u acetonitrilu pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

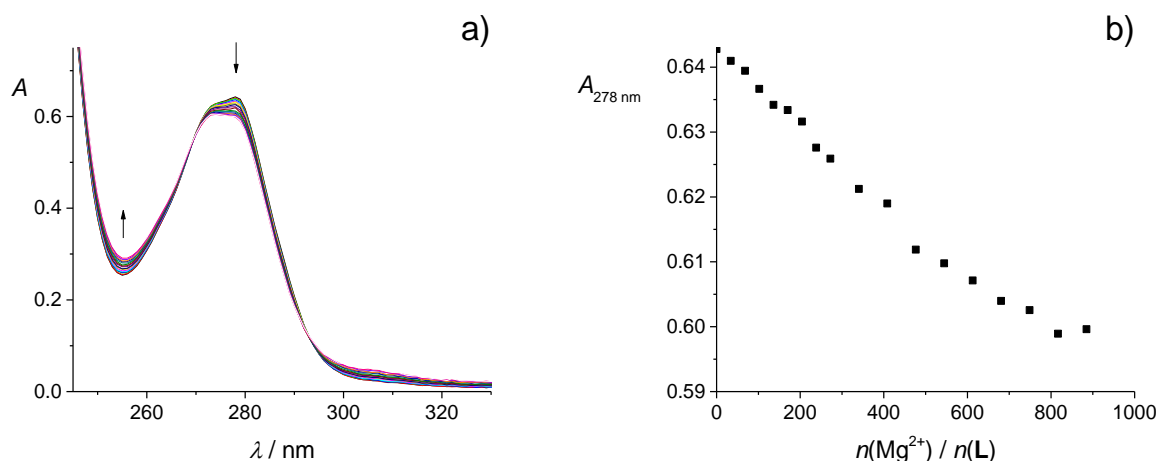
kation	$\log K^e (\text{ML}^+) \pm \text{SE}$	$\frac{\Delta_r G^e \pm \text{SE}}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_r H^e \pm \text{SE}}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_r S^e \pm \text{SE}}{\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}$
Mg^{2+}	$2,64 \pm 0,04_{\mathbf{a}}$	$-15,1 \pm 0,3_{\mathbf{a}}$	$_{\mathbf{c}}$	$_{\mathbf{c}}$
Ca^{2+}	$3,17 \pm 0,04_{\mathbf{a}}$	$-18,2 \pm 0,2_{\mathbf{a}}$	$_{\mathbf{c}}$	$_{\mathbf{c}}$
Sr^{2+}	$2,73 \pm 0,03_{\mathbf{a}}$	$-15,6 \pm 0,2_{\mathbf{a}}$	$_{\mathbf{c}}$	$_{\mathbf{c}}$
Ba^{2+}	$3,74 \pm 0,03_{\mathbf{a}}$	$-21,3 \pm 0,4_{\mathbf{a}}$		
	$3,65 \pm 0,01_{\mathbf{b}}$	$-20,81 \pm 0,07_{\mathbf{b}}$	$-9,5 \pm 0,4_{\mathbf{b}}$	$38 \pm 2_{\mathbf{b}}$

SE = standardna pogreška aritmetičke sredine ($N = 3$)
a spektrofotometrija, **b** mikrokolorimetrija, **c** nije bilo moguće odrediti

Iako veznom mjestu receptora **L** veličinom više odgovara Ca^{2+} ($r = 1,00 \text{ \AA}$)⁵⁵, spoj u acetonitrilu znatno bolje veže veći Ba^{2+} ($r = 1,35 \text{ \AA}$)⁵⁵. To je dijelom zasigurno posljedica znatno povoljnije solvatacije manjeg Ca^{2+} . Štoviše solvatacija kalcijeva iona toliko je povoljna da prilikom njegova kompleksiranja dolazi samo do djelomične desolvatacije, čime proces kompleksiranja postaje manje entalpijski, a najvjerojatnije i manje entropijski povoljan. Naime, jedna je ketonska skupina receptora **L** smještena na gornjem obodu makrocikla što vezno mjesto u usporedbi s ligandom u konformaciji stošca čini fleksibilnijim i manje selektivnim s obzirom na veličinu kationa, te favorizira vezanje uz djelomičnu solvataciju. Posebice u slučaju izrazito povoljne solvatacije zemnoalkalijskih kationa. Utjecaj konformacije ketonskog na kompleksiranje kationa bit će detaljnije diskutiran u poglavlju 4.5.

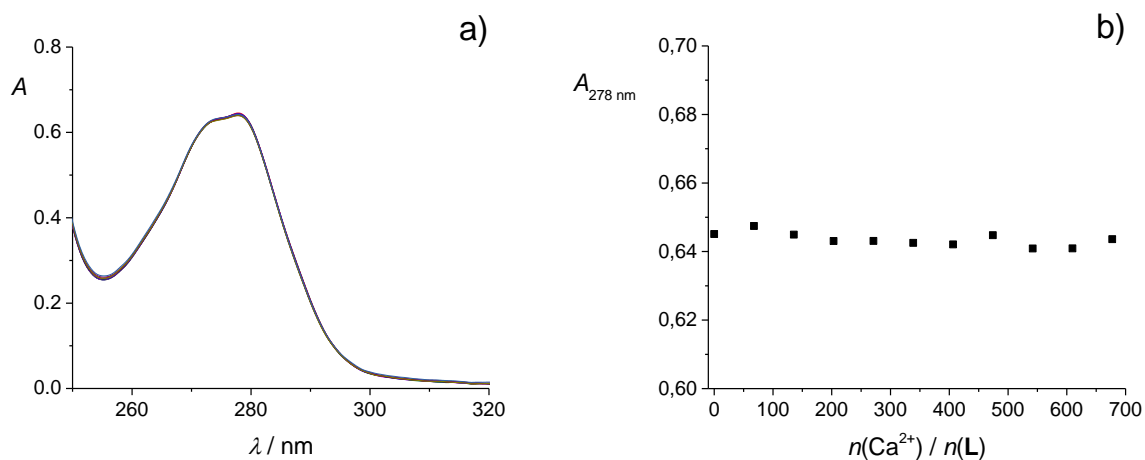
4.2.2 Otapalo: metanol

Rezultati spektrofotometrijske titracije spoja **L** s magnezijevim perkloratom u metanolu prikazani su na slici 24. Vidljivo je da se apsorbancija otopine **L** dodatkom magnezijeva perklorata linearno smanjuje do iznimno visokih omjera titransa i titranda što ukazuje na vrlo slabo vezanje i malu vrijednost konstante stabilnosti kompleksa, koju nije bilo moguće odrediti spektrofotometrijski niti kalorimetrijski.



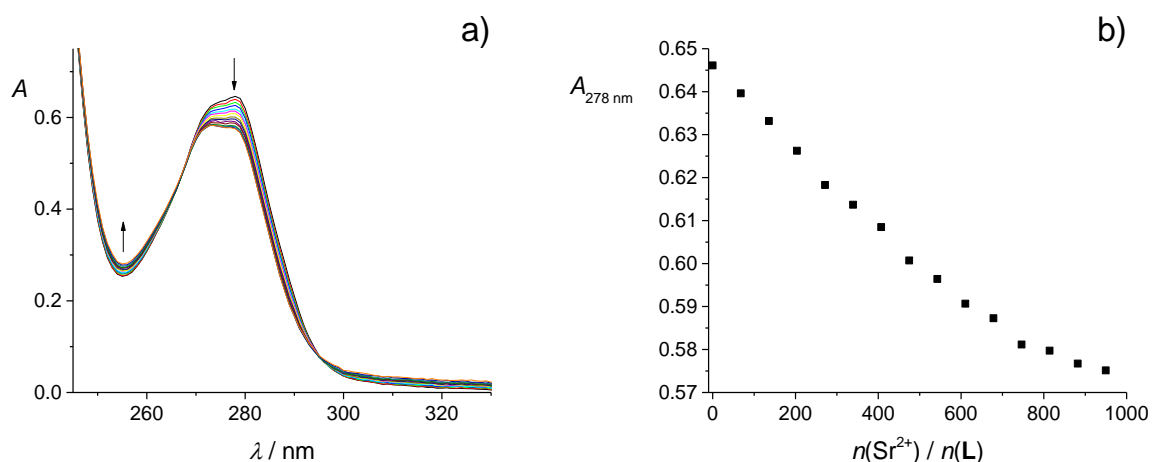
Slika 24. a) Spektrofotometrijska titracija spoja **L** ($c = 2,01 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) s magnezijevim perkloratom ($c = 3,01 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$) u metanolu; $\mathcal{S} = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$; $V_0(\text{L}) = 2,2 \text{ cm}^3$; $l = 1 \text{ cm}$. Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost apsorbancije otopine spoja **L** pri 278 nm o omjeru množina dodanog $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ i spoja **L**.

Kao primjer rezultata spektrofotometrijskih istraživanja reakcije kompleksiranja Ca^{2+} sa spojem **L** u metanolu na slici 25 a) prikazani su korigirani spektri apsorbancije spoja **L** uslijed titracije sa kalcijevim perkloratom. Pripadna ovisnost apsorbancije pri 278 nm (maksimalna vrijednost molarnog apsorpcijskog koeficijenta receptora) prikazana je na slici 25 b). Kako je vidljivo, dodatkom soli apsorbancije otopine liganda se ne mijenja što također ukazuje na vrlo slabo vezanje kalcijevog kationa na ligand **L** u metanolu. Kompleksiranje stoga nije niti istraživanom kalorimetrijski.



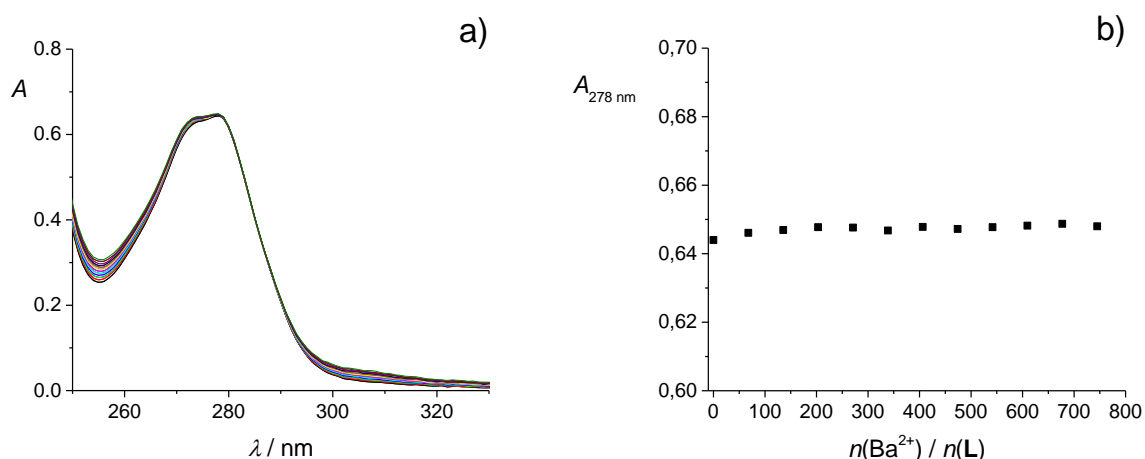
Slika 25. a) Spektrofotometrijska titracija spoja **L** ($c = 2,01 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) s kalcijevim perkloratom ($c = 3,00 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$) u metanolu; $\mathcal{G} = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$; $V_0(\text{L}) = 2,2 \text{ cm}^3$; $l = 1 \text{ cm}$. Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost apsorbancije otopine spoja **L** pri 278 nm o omjeru množina dodanog $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ i spoja **L**.

Prilikom spektrofotometrijskog istraživanja afiniteta spoja **L** za Sr^{2+} dobiveni su posve analogni rezultati kao i u slučaju analognih eksperimenata s Mg^{2+} (slika 26).



Slika 26. a) Spektrofotometrijska titracija spoja **L** ($c = 2,01 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) sa stroncijevim perkloratom ($c = 3,00 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$) u metanolu; $\mathcal{S} = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$; $V_0(\mathbf{L}) = 2,2 \text{ cm}^3$; $l = 1 \text{ cm}$. Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost apsorbancije otopine spoja **L** pri 278 nm o omjeru množina dodanog $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$ i spoja **L**

Dodatkom otopine $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ u otopinu liganda **L** u metanolu nisu se mogle zamijetiti nikakve spektralne promjene (slika 27). Navedena činjenica upućuje na vrlo slabo vezanje navedenog kationa u metanolu.

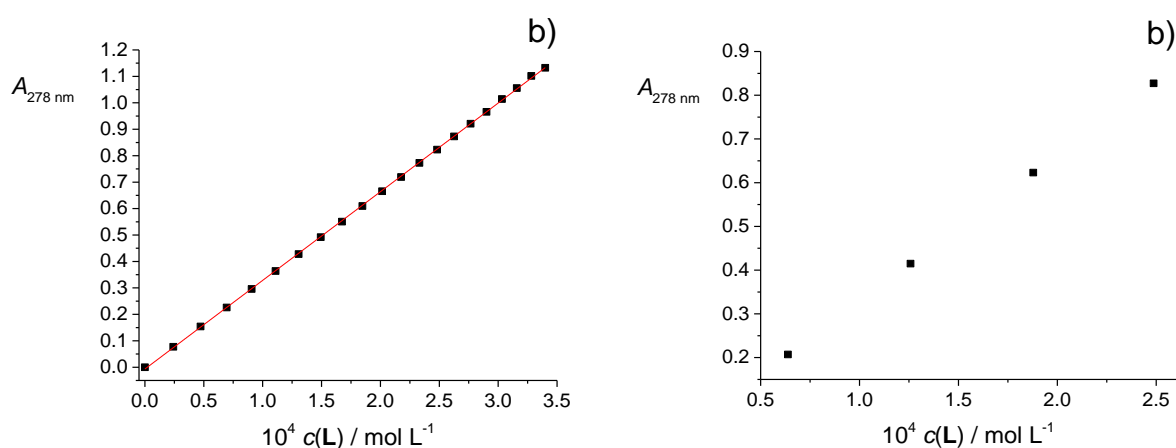


Slika 27. a) Spektrofotometrijska titracija spoja **L** ($c = 2,01 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) s barijevim perkloratom ($c = 3,00 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$) u metanolu; $\mathcal{S} = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$; $V_0(\mathbf{L}) = 2,2 \text{ cm}^3$; $l = 1 \text{ cm}$. Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost apsorbancije otopine spoja **L** pri 278 nm o omjeru množina dodanog $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ i spoja **L**.

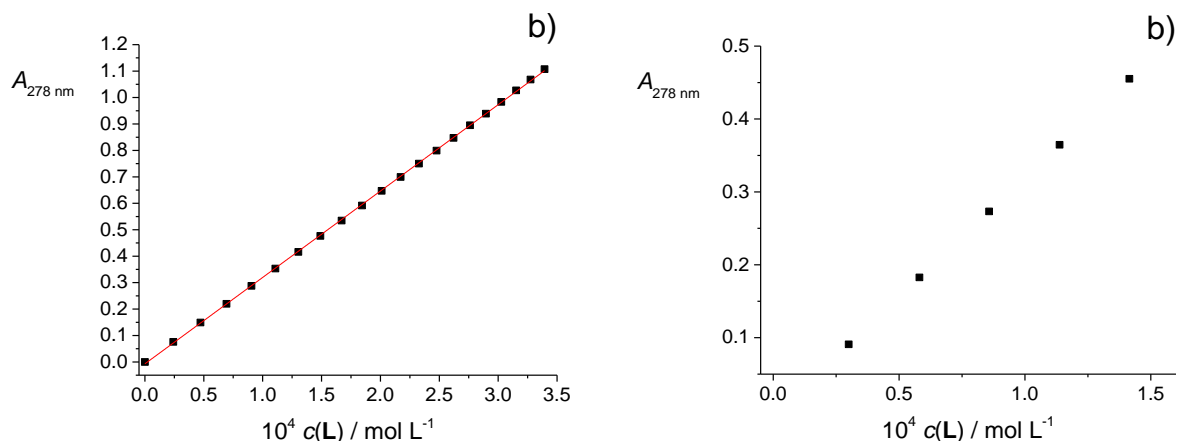
Bitno manja stabilnost kompleksa spoja **L** sa zemnoalkalijskim kationima u metanolu u odnosu na acetonitril može se zasigurno pojasniti znatno povoljnijom solvatacijom slobodnih iona u alkoholu. Kako je već spomenuto, utjecaj otapala na termodinamiku kompleksiranja kationa s istraženim kaliksarenom bit će detaljno diskutiran u poglavlju 4.5 u kojem su prikazane i termodinamičke funkcije transfera svih sudionika reakcije iz acetonitrila u metanol.

4.3. Topljivost i termodinamički veličine za proces otapanja spoja **L** u metanolu i acetonitrilu

Topljivost spoja **L** u acetonitrilu i metanolu pri 25 °C određena je spektrofotometrijski, a odgovarajuće entalpije otapanja kalorimetrijski. Termodinamički parametri za proces otapanja istraživanog spoja određeni su u svrhu izračuna termodinamičkih funkcija transfera liganda i kompleksa kako bi se dobio detaljniji uvid u utjecaj otapala na vezanje kationa alkalijskih i zemnoalkalijskih metala. Ovisnost apsorbancije spoja **L** u acetonitrilu pri 278 nm o koncentraciji prikazana je na slici 28. Pripadni molarni apsorpcijski koeficijent liganda, određen linearnom regresijom spektrofotometrijskih podataka, korišten je prilikom spektrofotometrijskog određivanja topljivosti spoja **L** u acetonitrilu. U tu su svrhu uzorkovani alikvoti zasićene otopine liganda pri 25 °C kojima su snimljeni spektri u MeCN (slika 28 b). Topljivost određena na opisani način navedena je u tablici 4. Topljivost liganda **L** u metanolu određena je na analogno (slika 29, tablica 4).

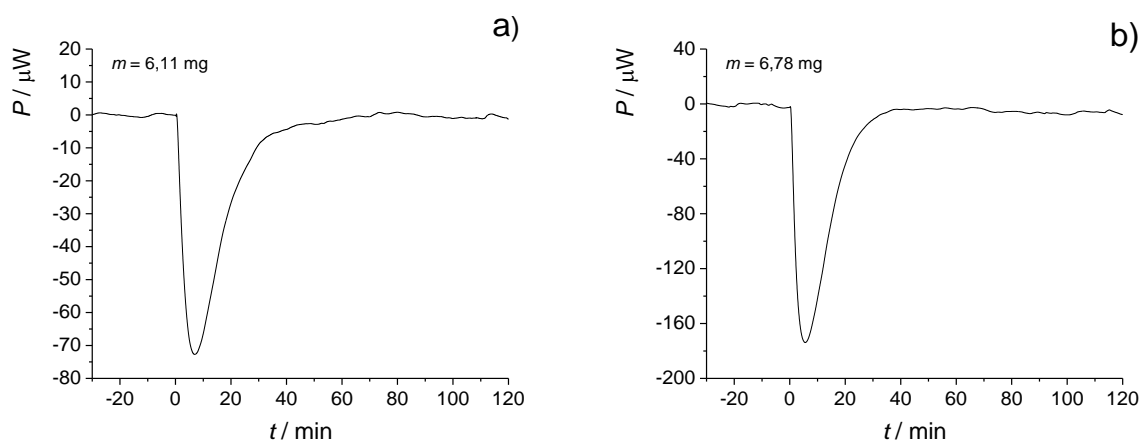


Slika 28. a) Ovisnost apsorbancije otopine spoja **L** o koncentraciji u acetonitrilu. b) Ovisnost apsorbancije otopine spoja **L** pri 278 nm o koncentraciji; $\mathcal{G} = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$; $V_0(\text{L}) = 2,2 \text{ cm}^3$; $l = 1 \text{ cm}$.



Slika 29. a) Spektrofotometrijsko praćenje apsorbancije otopine spoja **L** o koncentraciji u metanolu. b) Ovisnost apsorbancije otopine spoja **L** pri 278 nm o koncentraciji; $\vartheta = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$; $V_0(\mathbf{L}) = 2,2 \text{ cm}^3$; $l = 1 \text{ cm}$.

U svrhu određivanja entalpijskog i entropijskog doprinosa Gibbsovoj energiji otapanja liganda **L** provedeni su mikrokolorimetrijski eksperimenti prikazani na slici 30.



Slika 30. Mikrokolorimetrijsko određivanja entalpije otapanja spoja **L** u a) acetonitrilu i b) metanolu pri $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$; ($V = 16 \text{ mL}$).

Temeljem rezultata dobivenih obradom kalorimetrijskih podataka (tablica 4) može se zaključiti da je otapanje spoja **L** u acetonitrilu entalpijski kontroliran proces. Suprotno, otapanje spoja **L** u metanolu entalpijski je vrlo nepovoljno, dok je entropijski doprinos standardnoj Gibbsovoj

energiji otapanja povoljan ($\Delta_{\text{sol}}H^\circ = 19,8 \text{ kJ mol}^{-1}$, $T\Delta_{\text{sol}}S^\circ = 7,4 \text{ kJ mol}^{-1}$). Razlike u topljivosti i posljedično $\Delta_{\text{sol}}G^\circ$ nisu značajne.

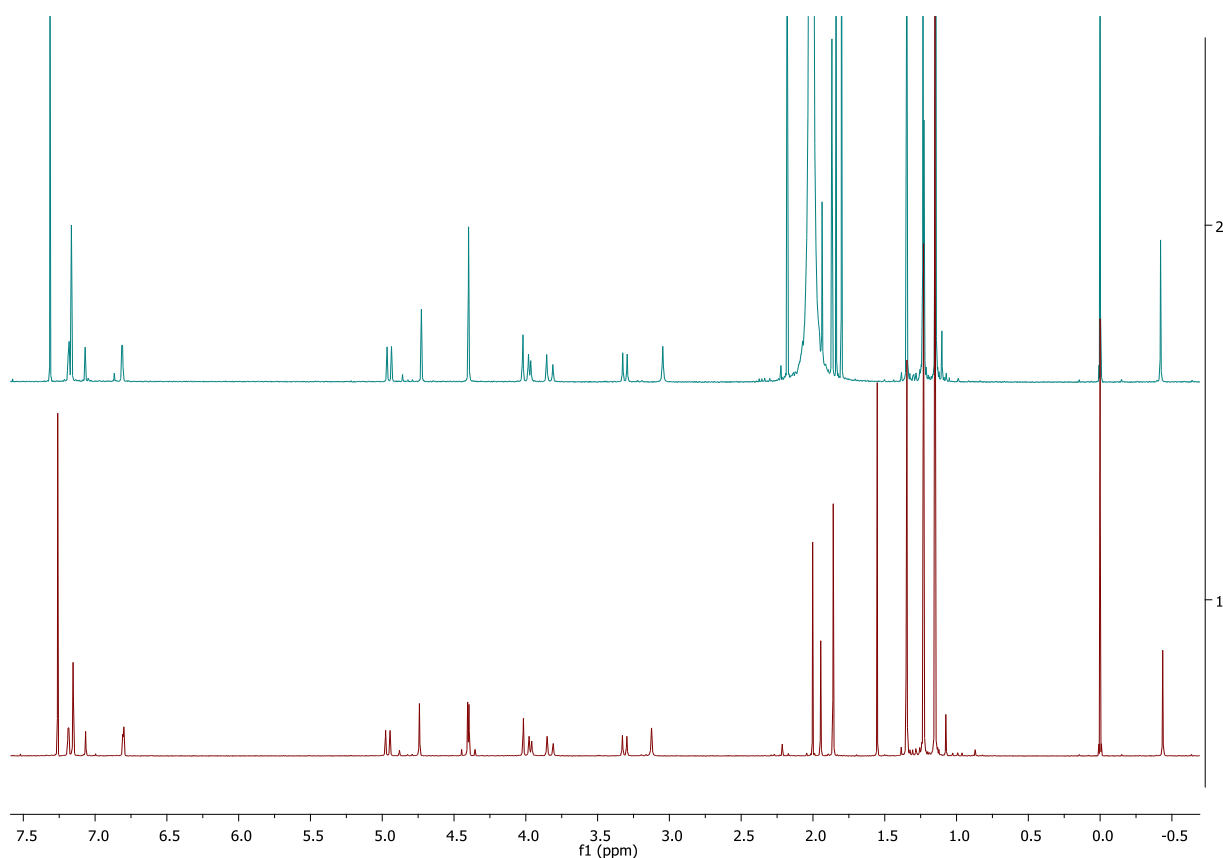
Tablica 4. Termodinamički parametri otapanja spoja **L** u acetonitrilu i metanolu pri 25 °C.

otapalo	$\frac{10^3 s(\mathbf{L}) \pm \text{SE}}{\text{mol L}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{sol}}G^\circ \pm \text{SE}}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{sol}}H^\circ \pm \text{SE}}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{sol}}S^\circ \pm \text{SE}}{\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}$
MeCN	$13,99 \pm 0,04$	$10,58 \pm 0,01$	$10,6 \pm 0,5$	≈ 0
MeOH	$6,44 \pm 0,05$	$12,51 \pm 0,02$	$19,8 \pm 0,2$	$24,8 \pm 0,7$

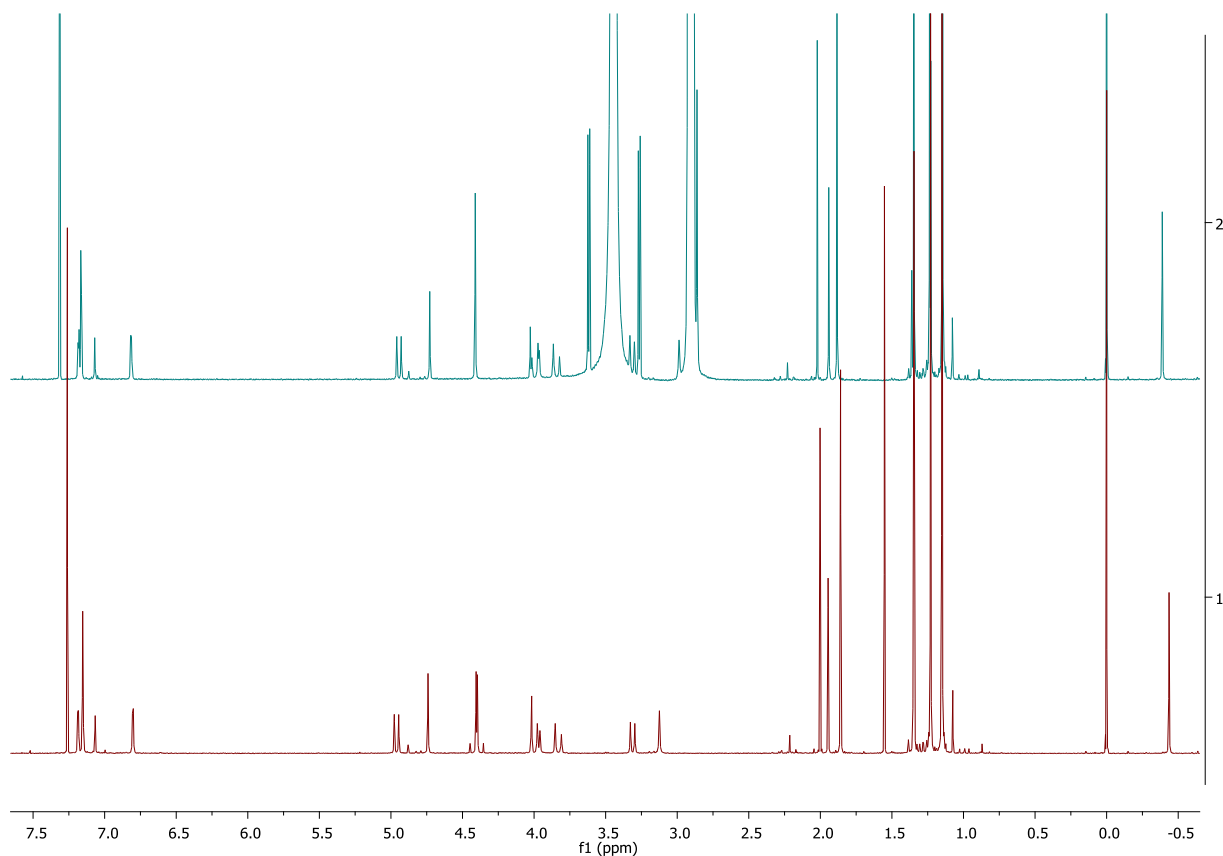
Pomoću dobivenih podataka konstruirani su termodinamički ciklusi kojima su se, pomoću standardnih termodinamičkih funkcija transfera soluta, pojasnile razlike u stabilnost kompleksa u metanolu i acetonitrilu (poglavlje 4.5).

4.4. Inkluzija molekula otapala

Inkluzija acetonitrila i metanola u kaliksarensku šupljinu proučavana je ^1H NMR spektroskopijom u deuteriranom kloroformu. Usporedbom spektara liganda prije i nakon dodatka velikog suviška acetonitrila (slika 31, tablica 5) i metanola (slika 32, tablica 5) mogu se uočiti tek neznatne promjene kemijskog pomaka protonskih signala receptora. Posljedično, afinitet kaliksarena za inkluziju MeOH i MeCN vrlo je malen stoga konstantu stabilnosti adukta s istraživanim otapalima u kloroformu nije bilo moguće odrediti. Takav rezultat je očekivan obzirom da do inkluzije ne dolazi niti u slučaju kaliksarena identične strukture u konformaciji stošca.¹⁸ Općenito, derivati kaliksarena vrlo slabo vežu molekule otapala, međutim njihovi kompleksi s ionima pokazuju bitno veći afinitet za vezanje otapala u hidrofobnu šupljinu makrocikla.^{15,19,23,52}



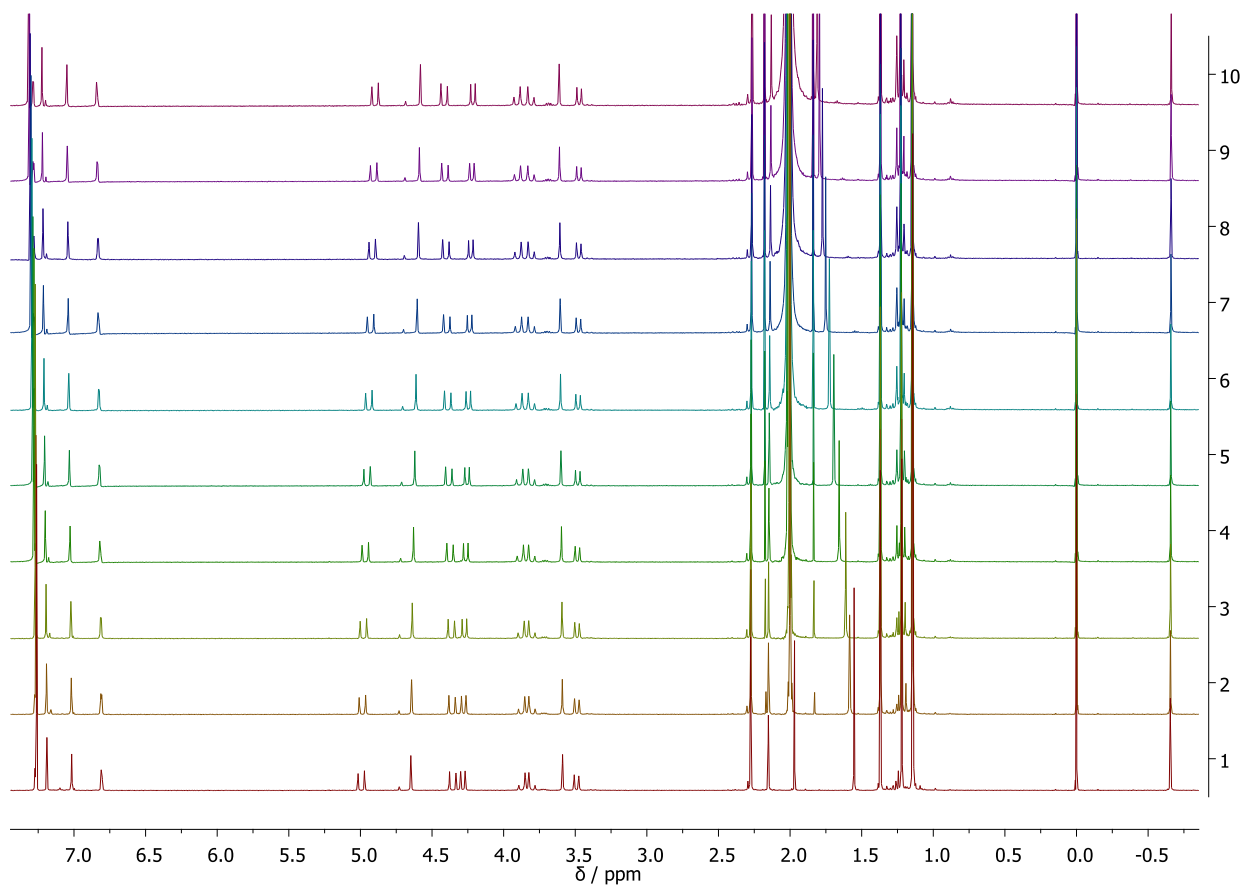
Slika 31. Spektar ^1H NMR spoja **L** ($c = 6,04 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, crveno) i nakon dodatka 160 μL acetonitrila ($c = 5,9350 \text{ mol dm}^{-3}$, plavo); $\mathcal{G} = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$; $V_0(\text{L}) = 500 \text{ } \mu\text{L}$.



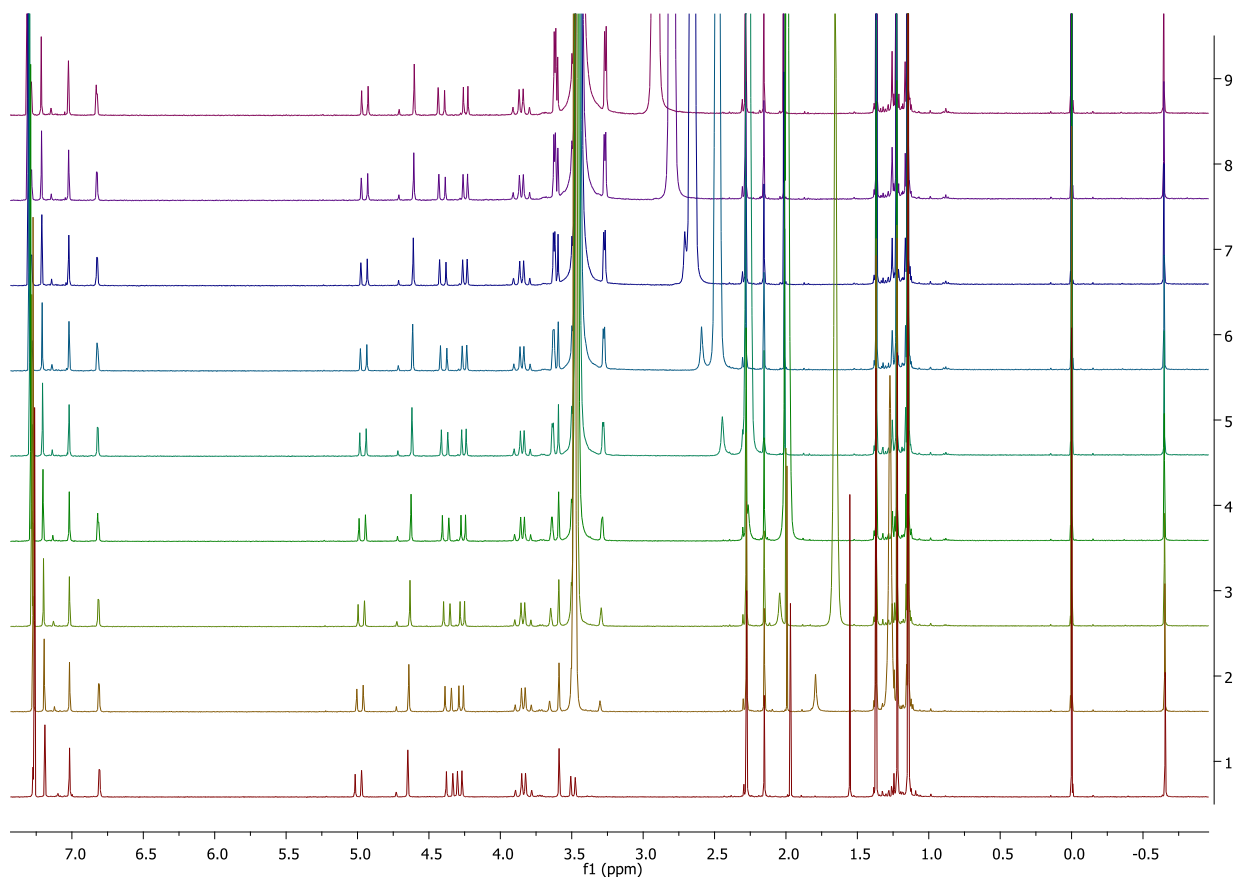
Slika 32. Spektar ^1H NMR spoja **L** ($c = 6,04 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, crveno) i nakon dodatka 160 μL metanola ($c = 6,0145 \text{ mol dm}^{-3}$, plavo); $\mathcal{G} = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$; $V_0(\mathbf{L}) = 500 \text{ } \mu\text{L}$.

U svrhu određivanja konstante stabilnosti kompleksa NaLO^+ , gdje O predstavlja ispitivano otapalo, provedene su titracije ^1H NMR liganda **L** s metanolom i acetonitrilom u deuteriranom kloroformu. (slike 33 i 34).

Dobiveni rezultati ukazuju na vrlo slabu inkluziju otapala u kaliksarensku šupljinu kompleksa s natrijevim kationom stoga pripadna konstanta ravnoteže nije mogla biti određena regresijskom analizom spektroskopskih podataka (tablica 5). Budući da kompleks kaliksarena u konformaciji stošca veže metanol ($\log K = 0,70$) i acetonitril ($\log K = 1,59$)¹⁵, utjecaj je konformaciji receptora na termodinamiku nastanka inkluzijskih kompleksa s otapalom značajan.



Slika 33. Titracija ¹H NMR kompleksa NaL⁺ ($c = 6,01 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) s acetonitriplom ($c = 5,9350 \text{ mol dm}^{-3}$) u CDCl₃; $\mathcal{G} = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$; $V_0(\text{L}) = 500 \text{ }\mu\text{L}$.



Slika 34. Titracija ^1H NMR kompleksa NaL^+ ($c = 6,01 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) s metanolom ($c = 6,0145 \text{ mol dm}^{-3}$) u CDCl_3 ; $\mathcal{S} = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$; $V_0(\text{L}) = 500 \text{ }\mu\text{L}$.

Tablica 5. Promjena kemijskih pomaka aromatskih (Ar-H) i *tert*-butilnih (tb-H) protona prilikom titracije otopine spoja **L**, odnosno kompleksa NaL^+ s otopinom acetonitrila i metanola u CDCl_3 , pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

domaćin (D)	gost (G)	$n(\text{G}) / n(\text{D})$	$\Delta\delta(\text{Ar-H}) / \text{ppm}$			$\Delta\delta(\text{tb-H}) / \text{ppm}$		
			7,27 ppm	7,19 ppm	6,81 ppm	1,37 ppm	1,22 ppm	1,14 ppm
L	MeCN	314	-0,0017	0,0118	0,0089	0,0013	0,0042	-0,0038
NaL^+	MeCN	316	0,0153	0,0344	0,0322	-0,0011	0,0094	0,0042
L	MeOH	319	-0,0039	0,0134	0,0129	0,0011	0,0068	-0,0030
NaL^+	MeOH	320	0,0163	0,0254	0,0194	-0,0036	0,0081	0,0041

4.5. Utjecaj otapala i konformacije kaliksarena na termodinamičke parametre kompleksiranja

4.5.1 Alkalijski metali

Termodinamički parametri kompleksiranja alkalijskih metala s ligandom **L** objedinjeni su u tablici 6. Usporedbom dobivenih rezultata vidi se značajan utjecaj otapala na konstantu stabilnosti kompleksa ML^+ . Najveća razlika u stabilnosti kompleksa u istraživanim otapalima zamijećena je u slučaju Li^+ čiju konstantu stabilnosti sa spojem **L** nije bilo moguće odrediti u metanolu. Kako je bilo za očekivati, konstante stabilnosti svih kompleksa manje su u metanolu^{15,16, 56–58} Spoj **L** u oba otapala tvori najstabilniji kompleks s Na^+ , što je karakteristično za kaliks[4]arene^{13,15,32} i može se protumačiti kompatibilnosti veličine veznog mjesta spomenutih receptora i natrijeva kationa. Navedeno pojašnjeno podrazumijeva da su interakcije ostvarene s natrijevim kationom najpovoljnije, odnosno pripadne reakcijske entalpije najnegativnije unutar skupine alkalijskih metala.^{15,16,17,54} Zanimljivo, iako je to slučaj u acetonitrilu, nije slučaj u metanolu u kojemu je entalpijski najpovoljnije kompleksiranje kalijeva kationa. Navedeni rezultat ukazuje na tek djelomičnu desolvataciju natrijeva kationa u alkoholu. Zadržavanje dijela solvatacijske sfere vezanog Na^+ gotovo je sigurno posljedica konformacije receptora. Naime, reakcija kompleksiranja natrijeva kationa u metanolu s receptorom u konformaciji stošca bitno je povoljnija u usporedbi s kalijem (tablica 7). Općenito, razlike u reakcijskim entalpijama kompleksiranja kationa s receptorom u konformaciji stošca bitno su izraženije u oba otapala u usporedbi s ligandom **L**. Kompleksiranje je entalpijski znatno povoljnije u slučaju liganda u konformaciji stošca. Može se zaključiti da neadekvatna orijentacija donorske skupine liganda u konformaciji djelomičnog stošca uvelike smanjuje receptorska svojstva ketonskog derivata kaliksarena. To je dijelom posljedica i smanjenog afiniteta kompleksa s ligandom **L** za inkluziju metanola i acetonitrila u usporedbi sa spojem kod kojeg se sve donorske skupine nalaze na donjem obodu makrocikla ($\log K(NaLMeCN^+) = 1,59$, $\log K(NaLMeOH^+) = 0,70$)¹⁵.

Tablica 6. Termodinamički parametri kompleksiranja kationa alkalijskih metala s ligandom **L** u acetonitrilu i metanolu pri 25 °C.

otapalo	kation	$\log K^e$ (ML ⁺)	$\frac{\Delta_r G^e}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_r H^e}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_r S^e}{\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}$
MeCN	Li ⁺	5,39	-30,8	-18,2	42
	Na ⁺	5,91	-33,8	-33,0	2,4
	K ⁺	4,10	-23,4	-25,7	-11
	Rb ⁺	2,515	-14,36	-20,2	-19
	Cs ⁺	a	a	a	a
MeOH	Li ⁺	a	a	a	a
	Na ⁺	3,54	-20,2	-16,2	13
	K ⁺	3,177	-18,13	-22,9	-16
	Rb ⁺	2,06	-11,8	b	b

^areceptor vrlo slabo veže katione, ^btermodinamički parametri kompleksiranja nisu određeni kalorimetrijski

Posve suprotno od reakcijskih entalpija, standardne reakcijske entropije vezanja kationa na receptor **L** bitno su povoljnije od onih na receptor u konformaciji stošca. Opaženo ponašanje ponovno se može dovesti u vezu sa stabilnosti adukta kompleksa s metanolom i acetonitrilom.^{19,20-23,59} Naime, inkluzija otapala u komplekse sa spojem u konformaciji stošca entalpijski povoljna i entropijski nepovoljna ($\Delta_r H^e$ (NaLMeCN⁺) = -30 kJ mol⁻¹, $T\Delta_r S^e$ (NaLMeCN⁺) = -68 kJ mol⁻¹)¹⁵. Dodatno, za očekivati je manje nepovoljan entropijski doprinos uređenja veznog mjesta za receptor **L** u usporedbi s rigidnijim receptorom, posebice u slučaju većih alkalijskih kationa.

Navedene razlike u standardnim termodinamičkim parametrima kompleksiranja dovode do znatno veće selektivnosti liganda u konformaciji stošca u usporedbi s istraživanim ligandom **L** koji je prisutan u konformaciji djelomičnog stošca. To je razumljivo budući da je veznom mjesto **L** znatno fleksibilnije, što očito pogoduje vezanju većih kationa, te najvjerojatnije omogućuje vezanje manjih kationa uz zadržavanje dijela solvatacijske sfere.

Tablica 7. Termodinamički parametri kompleksiranja kationa alkalijskih metala s tetraketonskim kaliks[4]arenom u konformaciji stošca u acetonitrilu i metanolu pri 25 °C.¹⁵

otapalo	kation	$\log K^\ominus (\text{ML}^+)$	$\frac{\Delta_{\text{sol}}G^\ominus}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{sol}}H^\ominus}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{sol}}S^\ominus}{\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}}$
MeCN	Li ⁺	7,19 ± 0,02_ b	-41,0 ± 0,1_ b	-37,6 ± 0,2_ b	11,6 ± 0,8_ b
	Na ⁺	9,31 ± 0,02_ b	-53,1 ± 0,01_ b	-66,7 ± 0,2_ b	-45,6 ± 0,7_ b
	K ⁺	5,02 ± 0,01_ b	-28,7 ± 0,01_ b	-43,0 ± 0,2_ b	-48,2 ± 0,5_ b
	Rb ⁺	2,27 ± 0,03_ b	-12,9 ± 0,9_ b	-27,8 ± 0,7_ b	-53 ± 2_ b
MeOH	Na ⁺	5,36 ± 0,06_ a	-30,6 ± 0,3_ a		
		5,56 ± 0,01_ b	-31,73 ± 0,05_ b	-45,8 ± 0,4_ b	-48 ± 2_ b
	K ⁺	3,11 ± 0,03_ a	-17,7 ± 0,2_ a		
		3,33 ± 0,01_ b	-19,01 ± 0,05_ b	-24,3 ± 0,5_ b	-8 ± 2_ b

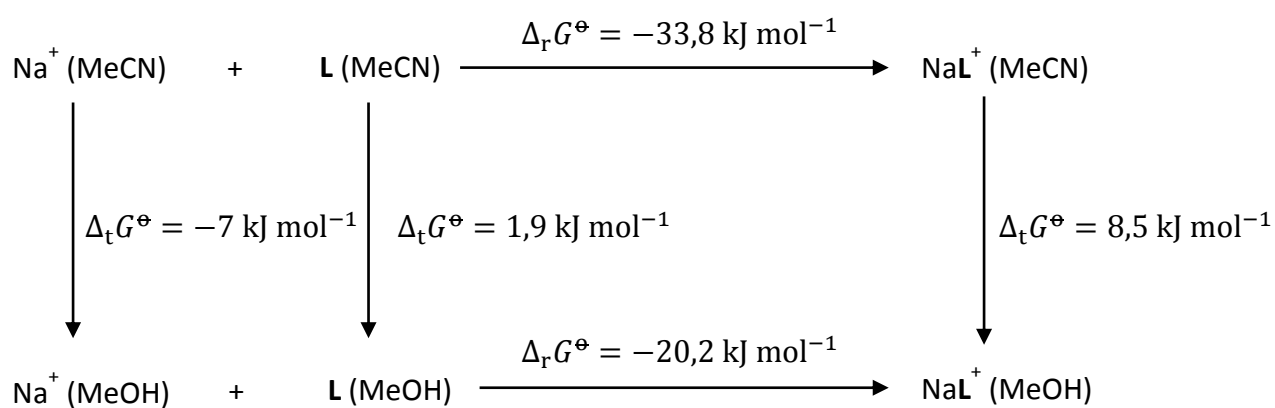
SE = standardna pogreška aritmetičke sredine ($N = 3$)
a-određeno spektrofotometrijski, **b**-određeno mikrokalorimetrijski

Kako je ranije spomenuto, u svrhu detaljnijeg pojašnjenja razlika u termodinamičkim parametrima kompleksiranja liganda **L** u metanolu i acetonitrilu određene su termodinamičke funkcije transfera liganda između istraživanih otapala pri 25 °C. Odgovarajući podatci za slobodne katione, temeljeni na TATB konvenciji pronađeni su u literaturi (tablica 8).¹⁸ Pomoću termodinamičkih funkcija transfera reaktanta i termodinamičkih parametara kompleksiranja u oba otapala izračunane su termodinamičke funkcije transfera kompleksa (izrazi (30) i (31)). Termodinamički ciklusi uz odabir acetonitrila kao referentnog otapala prikazani su na

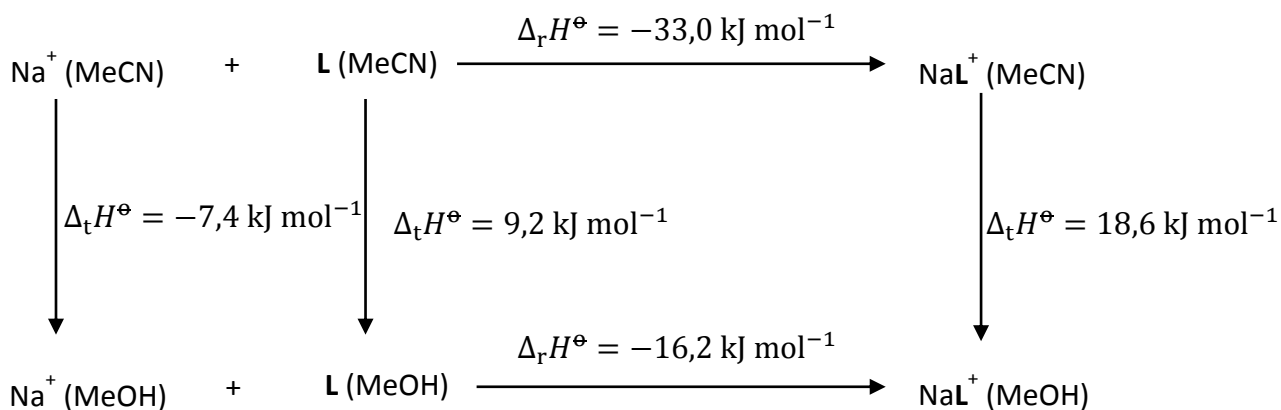
shemama 1-3. U tablici 9 navedene su termodinamičke funkcije transfera liganda i kompleksa iz acetonitrila u metanol.

Tablica 8. Termodinamičke funkcije transfera kationa alkalijskih metala iz acetonitrila u metanol pri 25 °C.¹⁸

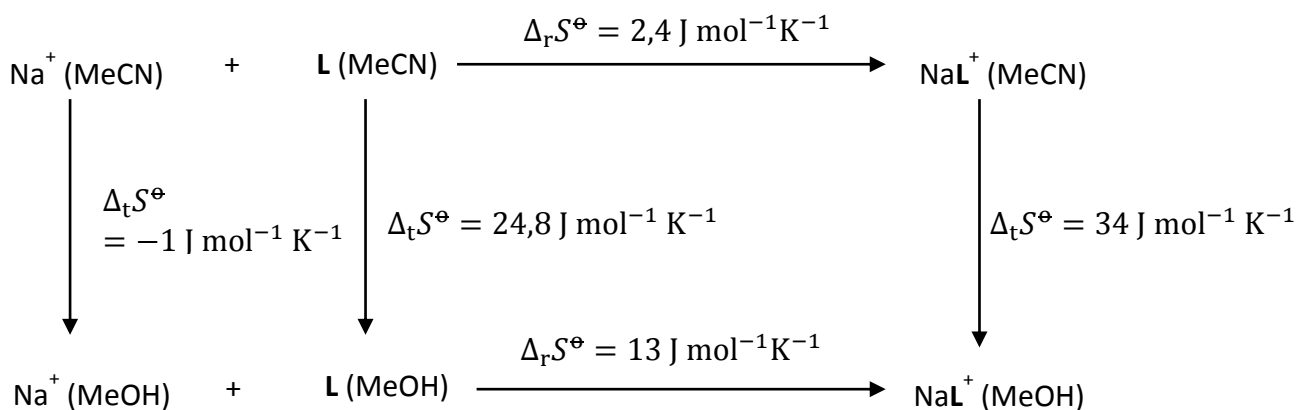
kation	$\frac{\Delta_t G^\ominus}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_t H^\ominus}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_t S^\ominus}{\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}$
Li ⁺	-21	-13,7	24
Na ⁺	-7	-7,4	-1
K ⁺	2	3,9	6
Rb ⁺	4	8,1	14
Cs ⁺	3	11,9	30



Shema 1. Termodinamički ciklus reakcije kompleksiranja Na⁺ i L u acetonitrilu i metanolu pri 25 °C iskazan preko Gibbsovih energija.



Shema 2. Termodinamički ciklus reakcije kompleksiranja Na^+ i L u acetonitrilu i metanolu pri 25 °C iskazan pomoću standardnih entalpija transfera sudionika reakcije.



Shema 3. Termodinamički ciklus reakcije kompleksiranja Na^+ i L u acetonitrilu i metanolu pri 25 °C iskazan pomoću standardnih entropija transfera sudionika reakcije.

Iz tablično prikazanih podataka vidljiv je slab utjecaj transfera liganda iz metanola u acetonitril na stabilnost kompleksa u istraživanim otapalima ($\Delta_t G^\ominus = 1,9 \text{ kJ mol}^{-1}$). Transfer slobodnih kationa (tablica 8) značajno stabilizira kompleks s Li^+ i Na^+ u acetonitrilu. Suprotno, solvatacija većih kationa je nešto nepovoljnija u metanolu i stoga favorizira alkohol kao reakcijski medij, premda ne značajno. Standardne Gibbsove funkcije transfera kompleksa iz acetonitrila u metanol nepovoljne su u sva tri slučaja što znatno pridonosi stabilnosti kompleksa u acetonitrilu. Dakle, razlike u termodinamičkim parametrima kompleksiranja u istraživanim otapalima uglavnom su posljedica razlika u solvataciji slobodnih iona (Li^+ i Na^+), odnosno kompleksa (Li^+ , Na^+ , K^+ i Rb^+).

Tablica 9. Termodinamičke funkcije transfera liganda i kompleksa iz acetonitrila u metanol pri 25 °C.

vrsta	$\frac{\Delta_t G^\ominus}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_t H^\ominus}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_t S^\ominus}{\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}$
L	1,9	9,2	24,8
NaL⁺	8,5	18,6	34
KL⁺	9,2	15,9	26
RbL⁺	8,5	*	*

*_ Kompleksiranje rubidijeva kationa u metanolu nije istraženo mikrokalorimetrijski.

4.5.2 Zemnoalkalijski metali

Termodinamički parametri kompleksiranja alkalijskih metala s ligandom **L** u acetonitrilu prikazani su ponovno u tablici 10. Odgovarajuće veličine u metanolu nije bilo moguće odrediti jer je afinitet receptora za zemnoalkalijske katione iznimno malen.

Tablica 10. Termodinamički parametri kompleksiranja kationa alkalijskih metala s ligandom **L** u acetonitrilu pri 25 °C.

otapalo	kation	$\log K^\ominus (\text{ML}^+)$	$\frac{\Delta_r G^\ominus}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_r H^\ominus}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_r S^\ominus}{\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}$
MeCN	Mg ²⁺	2,64	-15,1	*	*
	Ca ²⁺	3,19	-18,2	*	*
	Sr ²⁺	2,74	-15,6	*	*
	Ba ²⁺	3,65	-20,81	-9,5	38

* _Nije bilo moguće odrediti

Utjecaj otapala na stabilnost kompleksa ML^{2+} još je izraženiji u usporedbi s alkalijskim metalima. Razlike u receptorskim svojstvima liganda **L** u dvama otapalima zasigurno su posljedica bitno većih razlika u solvataciji slobodnih kationa u dvama otapalima ($\Delta_t G^\ominus (\text{Mg}^{2+}(\text{MeCN} \rightarrow \text{MeOH})) = -42 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_t G^\ominus (\text{Ba}^{2+}(\text{MeCN} \rightarrow \text{MeOH})) = -40 \text{ kJ mol}^{-1}$, podatci za ostale zemnoalkalijske katione nisu pronađeni)¹⁸ koje favoriziraju acetonitril kao kompleksacijski medij. Naime, zbog povoljnije solvatacije Mg²⁺ i Ba²⁺ očekuje se smanjenje konstante stabilnosti kompleksa za čak osam redova veličine. Činjenica da je vezanje u metanolu ipak zamijećeno kompleksiranje Mg²⁺ i Sr²⁺ ukazuje na povoljniju solvataciju kompleksa u acetonitrilu upravo kao i u slučaju kationa alkalijskih metala (sheme 1-3 i tablica 9). Uspoređujući vrijednosti konstanti stabilnosti kationa zemnoalkalijskih i alkalijskih metala

s ligandom **L** u acetonitrilu vidljiva je još slabija selektivnost receptora za dvovalentne katione. To se može protumačiti već spomenutom djelomičnom desolvatacijom iona, koja je bitno vjerojatnija u slučaju dvovalentnih kationa. Treba istaknuti da se potencijalna djelomična desolvatacija kationa u veznom mjestu liganda **L** namjerava istražiti se odgovarajućim strukturnim istraživanjima (primjerice metodama molekulske dinamike ili difrakcijom rendgenskog zračenja na jediničnim kristalima kompleksa).

Ako se usporede konstante stabilnosti jednovalentnih i dvovalentnih kationa sličnih ionskih radijusa ($r(\text{Mg}^{2+})/ \text{pm} = 72$, $r(\text{Li}^+)/ \text{pm} = 76$, $r(\text{Ca}^{2+})/ \text{pm} = 100$, $r(\text{Na}^+)/ \text{pm} = 102$, $r(\text{Ba}^{2+})/ \text{pm} = 135$, $r(\text{K}^+)/ \text{pm} = 138$ za koordinacijski broj šest)⁵⁵ sa spojem **L** u acetonitrilu vidljivo je da ligand slabije veže zemnoalkalijske katione. Uzevši u obzir da su interakcije s dvovalentnim kationima povoljnije od interakcija s monovalentnim kationima usporedivih radijusa opisano ponašanje zasigurno je posljedica znatno povoljnije solvatacije kationa većeg nabojnog broja. S druge strane, entropije desolvatacije zemnoalkalijskih kationa bitno su povoljnije od one alkalijskih kationa (reakcijska entalpija kompleksiranja barija iznimno je povoljna; $T\Delta_r S^* = 11 \text{ kJ mol}^{-1}$) što sigurno pridonosi stabilnosti kompleksa s dvovalentnim kationima.

U tablici 11 prikazani su termodinamički parametri kompleksiranja zemnoalkalijskih kationa s ligandom u konformaciji stošca. Utjecaj orijentacije donorskih skupina vrlo je velik u acetonitrilu, dok oba receptora vrlo slabo vežu zemnoalkalijske katione u metanolu, neovisno o konformaciji. Slično kao i u slučaju alkalijskih kationa i vezanje je zemnoalkalijskih kationa s ligandom u konformaciji stošca bitno povoljnije. Iako reakcijske entalpije kompleksiranja s receptorom u konformaciji djelomičnog stošca nije bilo moguće odrediti, razlog su opaženom ponašanju očigledno bitno povoljnije interakcije ostvarene s makrociklom sa svim ketonskim skupinama na donjem obodu. To dovodi i do većih stabilnosti adukata s otapalom kod receptora u konformaciji stošca, što povoljno utječe na pripadnu termodinamiku kompleksiranja.

Tablica 11. Termodinamički parametri kompleksiranja kationa zemnoalkalijskih metala s ketonskim derivatom kaliks[4]arenom u konformaciji stošca u acetonitrilu i metanolu pri 25 °C.⁶⁰

otapalo	kation	$\log K^\ominus (\text{ML}^+)$	$\frac{\Delta_r G^\ominus}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_r H^\ominus}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_r S^\ominus}{\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}}$
MeCN	Mg ²⁺	3,35	-19,1	0	64
	Ca ²⁺	>11		<-49,0	
	Sr ²⁺	9,22	-52,6	-32,0	69,4
	Ba ²⁺	6,11	-34,9	-30,6	14,3

SE = standardna pogreška aritmetičke sredine ($N = 3$)
a-određeno spektrofotometrijski, **b** -određeno mikrokalorimetrijski,

5. ZAKLJUČAK

U okviru rada istražena su kompleksacijska svojstva ketonskog derivata kaliks[4]arena u konformaciji djelomičnog stošca (**L**) s kationima alkalijskih i zemnoalkalijskih metala u acetonitrilu i metanolu. Određene su topljivosti i termodinamičke veličine otapanja spoja **L** te termodinamičke funkcije transfera kompleksa i spoja **L** iz acetonitrila u metanol. Pomoću ^1H NMR spektroskopije istražena je inkluzija molekula otapala u spoj **L** i kompleks NaL^+ .

Utvrđeno je smanjenje konstante stabilnosti kationa alkalijskih metala sa spojem **L** u nizu: $\text{Na}^+ > \text{Li}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+$ u acetonitrilu, odnosno $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+$ u metanolu. Natrijev kation veličinom najviše odgovara šupljini kaliks[4]arena što je uzrok vrlo povoljne entalpije vezanja u oba otapala. Kompleksiranje alkalijskih kationa na ligand **L** entalpijski je kontrolirano, dok je samo kod litijeveg kationa u acetonitrilu uočen značajniji entropijski doprinos standardnoj Gibbsovoj energiji kompleksiranja. Razlog tome je veličina litijeveg kationa i pripadna povoljna entropija desolvatacije. Afinitet kaliksarena prema kationima alkalijskih metala u metanolu je slabiji. Budući da se topljivosti receptora u dvama otapalima odviše ne razlikuju, nastanak stabilnijih kompleksa u acetonitrilu uzrokovan je pozitivnim Gibbsovima funkcijama transfera kompleksa iz acetonitrila u metanol te povoljnijom solvatacijom slobodnih kationa u metanolu. Zbog podjednakih Gibbsovih funkcija transfera kompleksa alkalijskih kationa može se zaključiti da smanjenje konstante stabilnosti s ionskim radijusom gotovo isključivo ovisi o solvataciji određenog kationa u otapalu. Zanimljivo, entalpija kompleksiranja receptora **L** s K^+ u metanolu povoljnija je od one za vezanje natrijeva kationa, što se može pojasniti tek djelomičnom desolvatacijom natrijeva kationa u alkoholu. Konstante stabilnosti kationa zemnoalkalijskih metala s ligandom **L** manje su nego u slučaju alkalijskih kationa. U acetonitrilu se one smanjuju u nizu: $\text{Ba}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$, dok konstante stabilnosti u metanolu nije bilo moguće odrediti. Najveća konstanta stabilnosti kompleksa s relativno velikim barijevim kationom ukazuje na tek djelomičnu desolvataciju kationa prilikom vezanja na receptor **L**, što se planira detaljnije istražiti. Utjecaj konformacije liganda na procese kompleksiranja kationa prve i druge skupine bio je izniman. Spoj **L** u konformaciji djelomičnog stošca znatno slabije te sa smanjenom selektivnošću veže ispitane katione u usporedbi sa strukturnim izomerom u konformaciji stošca. Dodatno, afinitet kompleksa spoja **L** s Na^+ za inkluziju molekula otapala bitno je manji od analognog kompleksa s konformerom čije se sve četiri ketonske podjedinice nalaze na donjem kaliksarenskom obodu.

6. ZAHVALE

Zahvaljujem mentoru izv. prof. dr. sc. Josipu Požaru na danoj prilici, uloženom trudu i strpljenju. Hvala Vam na korisnim savjetima i pozitivnom stavu tokom izrade ovog rada.

Katarina, trpiš me od treće godine faksa i još ti nisam dosadio. Hvala ti za sve stručne savjete na samom početku, za društvo svakog radnog vikenda, za hranu i prijevoz na faks.

Hvala svim djelatnicima Zavoda za fizikalnu kemiju, a posebno Nikoli (1), Nikoli (2), Mirjani, Đurđici i Valentini na poticajnim razgovorima i ugodnoj atmosferi.

Na kraju, hvala Petri i mojoj obitelji na beskrajnoj ljubavi i podršci.

LITERATURNI IZVORI

1. H.-J. Schneider, A. K. Yatsimirsky, *Chem. Soc. Rev.* **37** (2008) 263–277.
2. C. Zhang, R. S. Patil, J. L. Atwood, *Adv. Inorg. Chem.* **71** (2018) 247–276.
3. D. A. Nation, J. Reibenspies, A. E. Martell, *Inorg. Chem.* **35** (1996) 4597–4603.
4. Ž. Car, I. Kodrin, J. Požar, R. Ribić, D. Kovačević, V. Petrović Peroković, *Tetrahedron* **69** (2013) 8051–8063.
5. N. Basílio, V. Francisco, L. García-Río, *J. Org. Chem.* **77** (2012) 10764–10772.
6. C. G. Wermuth, D. Aldous, P. Raboisson, D. Rognan, *The Practice of Medicinal Chemistry Fourth Edition*, Academic Press, London, 2015, str. 267–274.
7. J. Mallinson, I. Collins, *Future Med. Chem.* **4** (2012) 1409–1438.
8. C. Heinis, *Nat. Chem. Biol.*, **10** (2014) 696–698.
9. Y. Zhou, K. Jie, R. Zhao, F. Huang, *Adv. Mater.*, **32** (2020) 1904824.
10. P. A. Wright, R. E. Morris, P. S. Wheatley, *Dalton Trans.* (2007) 5359–5368.
11. K. Leko, M. Hanževački, Z. Brkljača, K. Pičuljan, R. Ribić, J. Požar, *Chem. Eur. J.* **26** (2020) 5208–5219
12. C. D. Gutsche, *Calixarenes: An Introduction*, 2nd edition, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2008.
13. A. F. Danil de Namor, R. M. Cleverley, M. L. Zapata-Ormachea, *Chem. Rev.* **98** (1998), 2495–2525.
14. G. Horvat, V. Stilinović, T. Hrenar, B. Kaitner, L. Frkanec, V. Tomišić, *Inorg. Chem.* **51** (2012) 6264–6278.
15. 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.
16. A. Usenik, *Termodinamika kompleksiranja kationa alkalijskih metala s fluorescentnim derivatom kaliks[4]arena u organskim otapalima*, Rektorova nagrada, Prirodoslovno–matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2019.
17. 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
18. Y. Marcus, *Ion properties*, Marcel Dekker, New York, 1997.
19. G. Horvat, V. Stilinović, B. Kaitner, L. Frkanec, V. Tomišić, *Inorg. Chem.* **52** (2013) 12702–12712.
20. A. F. Danil de Namor, N. Apaza de Sueros, M. A. McKervey, G. Barrett, F. Arnaud Neu, M. J. Schwing-Weill, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1991) 1546–1548.

21. A. F. Danil de Namor, S. Chahine, D. Kowalska, E. E. Castellano, O. E. Piro, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 12824–12836.
22. A. F. Danil de Namor, W. B. Aparacio-Aragon, M. T. Goitia, R. Castal, *Supramol. Chem.* **16** (2004) 423–433.
23. A. S. de Araujo, O. E. Piro, E. E. Castellano, A. F. Danil de Namor, *J. Phys. Chem. A* **112** (2008) 11885–11894.
24. A. Casnati, A. Pochini, R. Ungaro, C. Bocchi, F. Ugozzoli, R. J. M. Egberink, H. Struijk, R. Lugtenberg, F. de Jong, D. N. Reinhoud, *Chem. Eur. J.* **2** (1996) 436–445.
25. A. Casnati, A. Pochini, R. Ungaro, F. Ugozzoli, F. Arnaud, S. Fanni, M.-J. Schwing, R. J. M. Egberink, F. de Jong, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995) 2767–2777.
26. G. D. Andreetti, A. Pochini, R. Ungaro, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2* (1983) 1773–1779
27. V. Francisco, A. Piñeiro, W. M. Nau, L. García-Río, *Chem. Eur. J.* **19** (2013) 17809–17820.
28. M. Coruzzi, G. D. Andreetti, V. Bocchi, A. Pochini, R. Ungaro, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2* (1982) 1133–1138
29. G. D. Andreetti, G. Calestani, F. Ugozzoli, A. Arduini, E. Ghidini, A. Pochini, R. Ungaro, *Journal of Inclusion Phenomena* **5** (1987) 123–126
30. C. D. Gutsche, A. E. Gutsche, A. I. Karaulov, *Journal of Inclusion Phenomena* **3** (1985) 447–451
31. https://www.researchgate.net/figure/fig2-The-four-limiting-conformations-of-calix4arenes-cone-partial-cone_fig10_287375786 (Preuzeto 19. ožujka 2020.).
32. N. Cindro, *Sinteza i kompleksacijska svojstva glikokonjugata derivata kaliks[4]arena*, Doktorski rad, Prirodoslovno–matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2017.
33. J. S. Kim, D. T. Quang, *Chem. Rev.*, **107** (2007) 3780–3799.
34. S. Simaan, S. E. Biali, *J. Phys. Org. Chem.* **17** (2004) 752–759.
35. A. Arduini, E. Ghidini, A. Pochini, R. Ungaro, G. D. Andreetti, G. Calestani, F. Ugozzoli, *Journal of Inclusion Phenomena* **6** (1988) 119–134
36. 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
37. F. Arnaud-Neu, S. Barbosa, F. Berny, A. Casnati, N. Muzet, A. Pinalli, R. Ungaro,*b M. J. Schwing-Weill, G. Wipff, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1999) 1727–1738

38. P. M. Marcos, J. R. Ascenso, M. A. P. Segurado, J. L. C. Pereira, *J. Phys. Org. Chem.* **12** (1999) 695–702
39. A. F. Danil de Namor, D. Kowalska, E. E. Castellano, O. E. Piro, F. J. Sueros Velardea, J. Villanueva Salas, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3** (2001) 4010–4021
40. G. Horvat, *Termodinamičko i strukturno istraživanje kompleksiranja alkalijskih kationa s amidnim derivatima kaliks[4]arena*, doktorski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2012.
41. 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.
42. M. T. Blanda, D. B. Farmer, J. S. Brodbelt, B. J. Goolsby, *J. Am. Chem. Soc.*, **122** (2000) 1486–1491.
43. A. F. Danil de Namor, M. L. Zapata-Ormachea, O. Jafou, N. Al Rawi, *J. Phys. Chem. B*, **101** (1997) 6772–6779.
44. I. Sviben, N. Galić, V. Tomišić, L. Frkanec, *New J. Chem.* **39** (2015) 6099–6107.
45. A. F. Danil de Namor, R. G. Hutcherson, F. J. Sueros Velarde, M. L. Zapata-Ormachea, L. E. Pulcha Salazar, I. Al Jammaz, N. Al Rawi, *Pure Appl. Chem.* **70** (1998) 769–778.
46. J. Požar, T. Preocanin, L. Frkanec, V. Tomišić, *J Solution Chem* **39** (2010) 835–848
47. D. A. Skoog, F. J. Holler, S. R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis Sixth Edition*, Thompson Brooks/Cole, Belmont, 2007, str. 336–338.
48. J. E. Ladbury, M. L. Doyle, *Biocalorimetry 2: Applications of Calorimetry in the Biological Sciences*, John Wiley & Sons Ltd, West Sussex, 2004, str. 37–40.
49. J. D. Roberts, *Nuclear Magnetic Resonance, Applications to organic chemistry*, McGraw-Hill, New York, 1959, str. 1.
50. P. Gans, A. Sabatini, A. Vacca, *Talanta* **43** (1996) 1739–1753.
51. Origin 7.5. OriginLab Corp., Northampton, MA, <http://www.originlab.com>.
52. G. Horvat, L. Frkanec, N. Cindro, Vladislav Tomišić, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** (2017) 24316–24329
53. A. F. Danil de Namor, *Thermodynamics of Calixarene-Ion Interactions. U Calixarenes 2001*; Z. Asfari, V. Böhmer, J. Harrowfield, J. Vicens, Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, 2001, str. 346–364.
54. M. Tranfić Bakić, K. Leko, N. Cindro, T. Portada, T. Hrenar, L. Frkanec, G. Horvat, J. Požar, V. Tomišić, *Croat. Chem. Acta* **90** (2017) 711–725.
55. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 97. izd, CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton, 2017.

56. E. Nomura, M. Takagaki, C. Nakaoka, M. Uchida, H. Taniguchi, *J. Org. Chem.* **64** (1999) 3151–3156.
57. L. Frkanec, A. Višnjevac, B. Kojić-Prodić, M. Žinić, *Chem. - Eur. J.* **6** (2000) 442–453.
58. V. Tomišić, N. Galić, B. Bertoša, L. Frkanec, V. Simeon, M. Žinić, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **53** (2005) 263–268.
59. A. F. Danil de Namor, S. Chahine, E. E. Castellano, O. E. Piro, *J. Phys. Chem. A* **109** (2005) 6743–6751.
60. S. Petrović, *Termodinamika kompleksiranja zemnoalkalijskih kationa s ketonskim derivatom kaliks[4]arena*, diplomski rad u izradi.

SAŽETAK

TERMODINAMIKA KOMPLEKSIRANJA ALKALIJSKIH I ZEMNOALKALIJSKIH KATIONA S KETONSKIM DERIVATOM KALIKSARENA

Matija Modrušan

U ovom radu istraženo je kompleksiranje alkalijskih i zemnoalkalijskih kationa s ketonskim derivatom kaliks[4]arena u konformaciji djelomičnog stošca (**L**). U svrhu stjecanja detaljnijeg uvida u utjecaj otapala na konstantu stabilnosti istraživanja su provedena u acetonitrilu i metanolu. Istražena je i inkluzija molekula otapala u hidrofobnu kaliksarensku šupljinu. Vezanje kationa na kaliksaren proučavano je spektrofotometrijskim i izotermnim mikrokalorimetrijskim titracijama, dok je proces inkluzije otapala istražen ^1H NMR titracijama. Određene su konstante stabilnosti kompleksa te termodinamički parametri kompleksiranja i otapanja liganda **L**.

Proučavani kaliksaren pokazuje značajan afinitet prema kationima alkalijskih metala u acetonitrilu gdje se konstante stabilnosti smanjuju u nizu: $\text{Na}^+ > \text{Li}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$. Receptor slabije veže alkalijske katione u metanolu gdje se konstante stabilnost smanjuju u nizu: $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+$, dok je afinitet za vezanje Li^+ i Cs^+ bio vrlo malen. Vezanje zemnoalkalijskih kationa u acetonitrilu bilo je znatno slabije u usporedbi s alkalijskim kationima sličnog radijusa i smanjivalo se u nizu: $\text{Ba}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$. Konstante stabilnosti u metanolu bile su premale za pouzdano određivanje. Kompleksiranje kationa bilo je entalpijski kontrolirano u svim slučajevima osim za vezanje Li^+ u acetonitrilu. Budući da je topljivost spoja **L** bila slična u oba istraživana otapala, opisane razlike u konstantama stabilnosti u metanolu i acetonitrilu posljedica su različite solvatacije slobodnih kationa i nastalih kompleksnih spojeva. Prikupljeni termodinamički podatci ukazuju da prilikom vezanja na kaliksaren najvjerojatnije dolazi do parcijalne desolvatacije nekih alkalijskih kationa u metanolu i zemnoalkalijskih kationa u acetonitrilu. Spoj **L** pokazivao je znatno manji afinitet i selektivnost za vezanje kationa u usporedbi s izomerom u konformaciji stošca. To je djelomično posljedica manje stabilnosti inkluzijskih kompleksa produkata s otapalima u slučaju spoja **L**.

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

Mentor: izv. prof. dr. sc. Josip Požar

Neposredni voditelj: Katarina Leko, mag. chem.

SUMMARY

THERMODYNAMICS OF ALKALI AND ALKALINE-EARTH CATION COMPLEXATION WITH CALIX[4]ARENE KETONE DERIVATIVE

Matija Modrušan

Complexation of alkali and alkaline-earth cations by calix[4]arene ketone derivative (**L**) in partial cone conformation was studied. In order to gain insight into the solvent effect on stability constant, binding affinities in acetonitrile and methanol were investigated. Furthermore, inclusion of solvent molecules into upper rim calixarene cavity was studied. Cation binding was investigated by means of UV spectrophotometry and isothermal microcalorimetry, while solvent inclusion was examined by means of ^1H NMR spectroscopy. Stability constants of complexes and thermodynamic parameters of complexation and solvation of ligand **L**, as well as thermodynamic transfer parameters of reactants and the complexes, were determined.

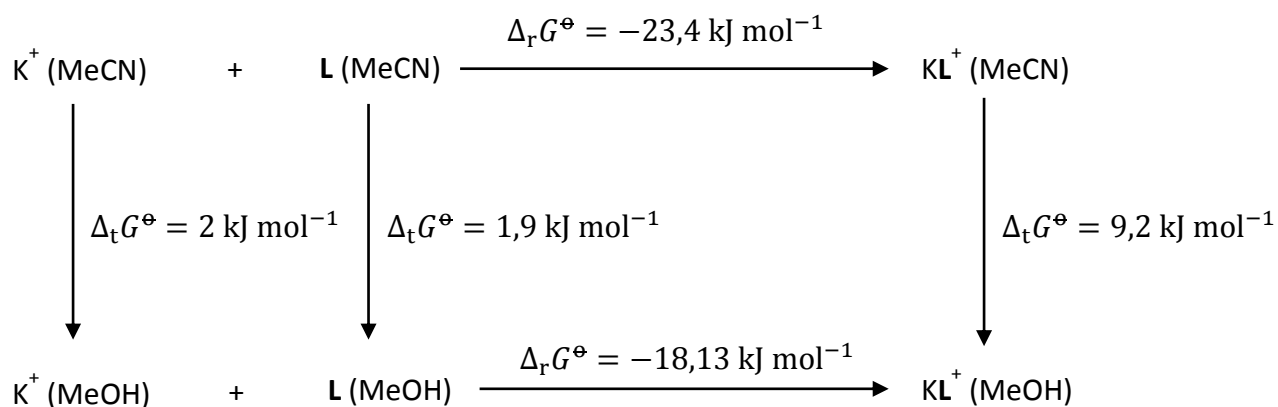
The investigated ligand exhibited high affinity towards alkali metal cations in acetonitrile where the decrease of stability constant was observed in series: $\text{Na}^+ > \text{Li}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$. In methanol stability constants were lower and decreased as follows: $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+$. The receptor **L** exhibited quite low affinity toward Li^+ and Cs^+ in studied alcohol. Binding of alkaline earth cations in acetonitrile was less favorable compared to first group cations of similar radius and decreased along the series: $\text{Ba}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$, while in methanol stability constants were too low to be determined. Cation complexation was shown to be enthalpically controlled in all cases where microcalorimetric experiments were performed, except for Li^+ in MeCN. Since the solubility of compound **L** was similar in both solvents, the differences in cations binding affinities in the studied solvents can be explained with different solvation of free and complexed cations. The gathered thermodynamic data indicated possible partial cation desolvation in the case of certain alkali cations in MeOH and alkaline-earth cations in MeCN. The influence of receptor conformation on the complex stability was remarkable. The ligand **L** exhibited much lower affinity and selectivity compared to receptor in perfect cone conformation. This is certainly in part due to lower affinity of complexes with compound **L** for solvent inclusion.

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

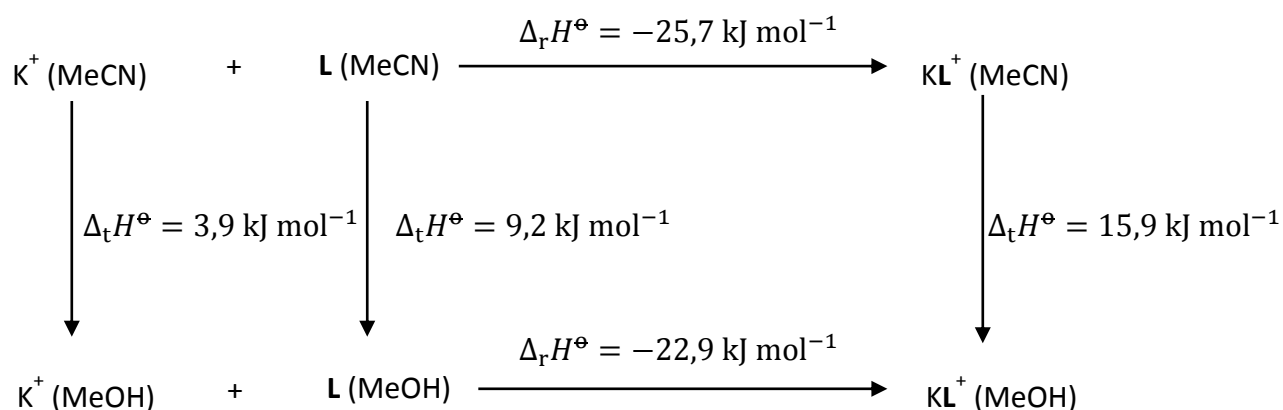
Mentor: Associate Professor Josip Požar

Cosupervisor: Katarina Leko, mag. chem.

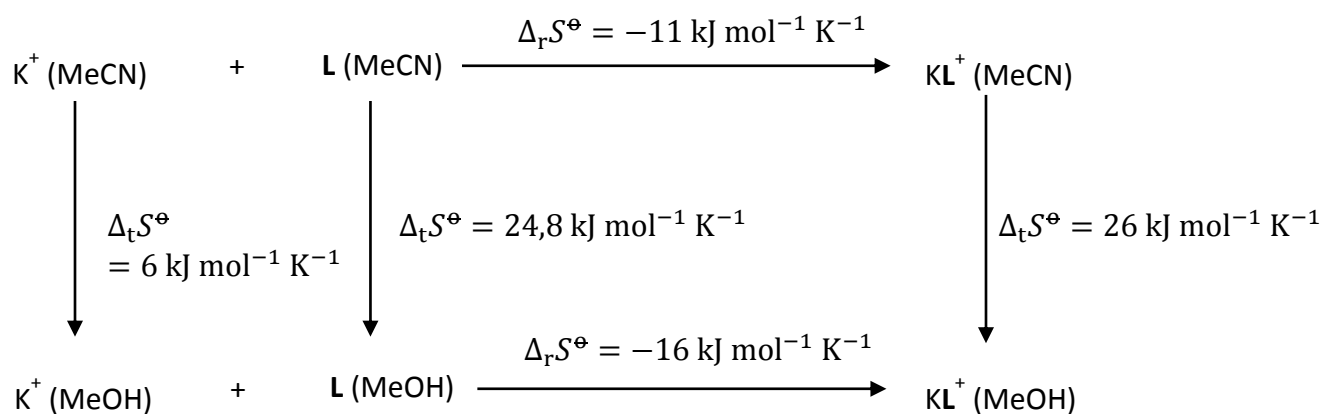
DODATAK



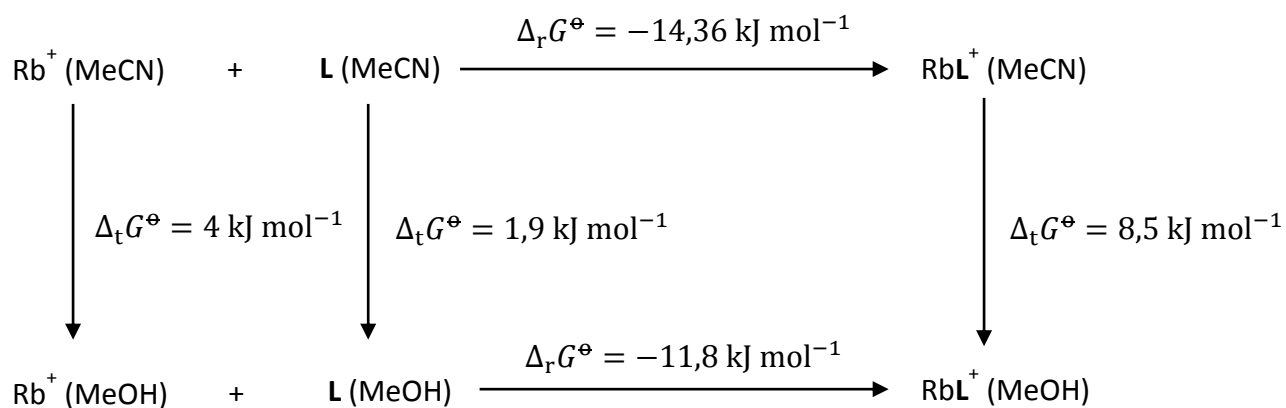
Shema D1. Termodinamički ciklus reakcije kompleksiranja K^+ i L u acetonitrilu i metanolu pri 25 °C iskazan pomoću standardnih Gibbsovih energija transfera sudionika reakcije.



Shema D2. Termodinamički ciklus reakcije kompleksiranja K^+ i L u acetonitrilu i metanolu pri 25 °C iskazan pomoću standardnih entalpija transfera sudionika reakcije.



Shema D3. Termodinamički ciklus reakcije kompleksiranja K^+ i L u acetonitrilu i metanolu pri 25 °C iskazan pomoću standardnih entropija transfera sudionika reakcije.



Shema D4. Termodinamički ciklus reakcije kompleksiranja Rb^+ i L u acetonitrilu i metanolu pri 25 °C iskazan pomoću standardnih Gibbsovih transfera sudionika reakcije Gibbsovih energija.

ŽIVOTOPIS

Matija Modrušan rođen je 9. listopada 1996. godine u Rijeci. Pohađao je OŠ Petra studenca u Kanfanaru, a zatim upisuje gimnaziju pri Gimnaziji i strukovnoj školi Jurja Dobrile u Pazinu koju završava 2015. godine. Tijekom srednjoškolskog obrazovanja sudjelovao je na županijskim natjecanjima iz matematike, kemije i fizike na kojima je ostvario vrlo dobre rezultate. Preddiplomski studij kemije na PMF-u Sveučilišta u Zagrebu upisuje 2015., a završava 2018. godine. Trenutno je upisan kao redoviti student na drugu godinu diplomskog studija kemije, istraživački smjer, grane anorganska i fizikalna kemija. Uz studij aktivno sudjeluje u znanstveno-popularizacijskim manifestacijama Otvoreni dan kemije i Smotra Sveučilišta u Zagrebu. Od 2018. godine uključen je u znanstveni rad pri Zavodu za fizikalnu kemiju, gdje ujedno izrađuje diplomski rad. Od 2019. sudjeluje u realizaciji stručnih projekata Termodinamička istraživanja derivata djelatnih tvari, Stabilnost farmaceutski aktivnih tvari u otopinama, Fizikalno-kemijska karakterizacija lijekova u otopini koji se provode u Zavodu za fizikalnu kemiju PMF-a. Koautor je jednog usmenog i jednog posterskog priopćenja te jednog znanstvenog rada u pripremi. Zamjenik je pročelnika Studentske sekcije Hrvatskog kemijskog društva te je bio član organizacijskog odbora 6. Simpozija studenata kemičara.