

# Triptofanski derivat kaliks[4]arena kao receptor fluorida

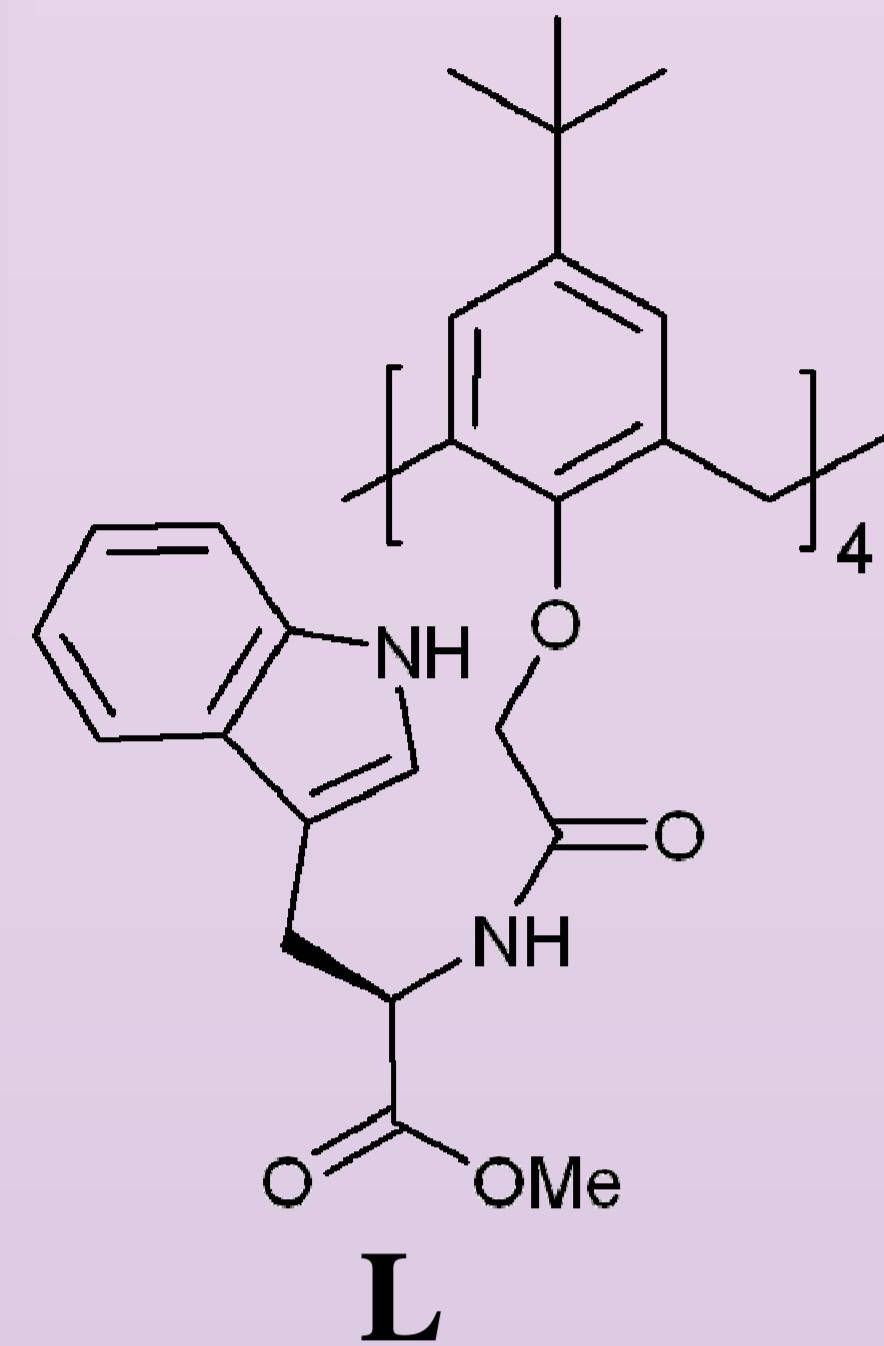


Nikola Bregović<sup>1</sup>, Ivana Borilović<sup>1</sup>, Dunja Božić<sup>1</sup>, Leo Frkanec<sup>2</sup>, Vladislav Tomišić<sup>1</sup>

E-mail: nbregovic@chem.pmf.hr

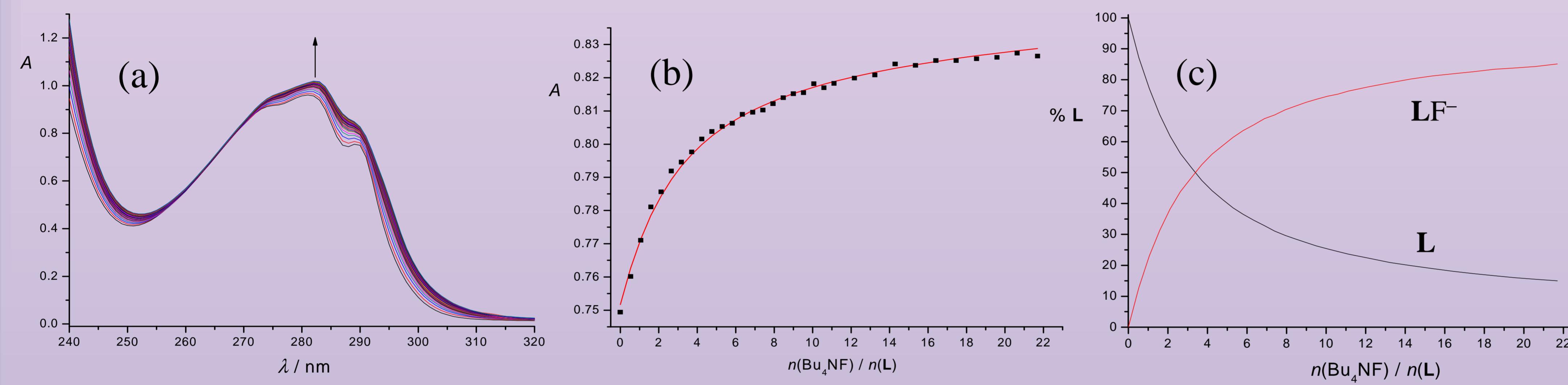
<sup>1</sup> Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac 102 A, Zagreb

<sup>2</sup> Zavod za Organsku kemiju i biokemiju, Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, Zagreb



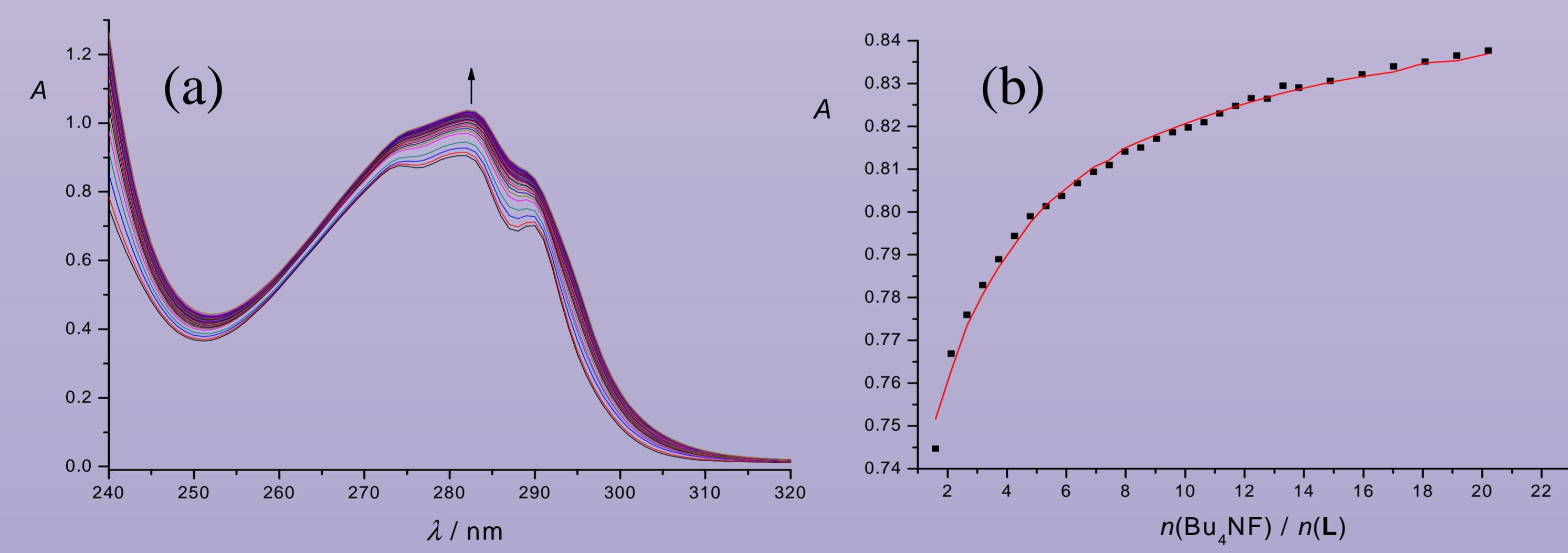
- spoj **L** – fluorescentni derivat kaliks[4]arena
- ranije su ispitivana njegova svojstva kompleksiranja metalnih kationa ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ...) u otopini<sup>[1]</sup>
- spektrofotometrijski i fluorimetrijski opažena selektivnost receptora **L** prema fluoridnom anionu u odnosu na  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$  i  $\text{Br}^-$
- istražena stabilnost fluoridnog kompleksa s **L** te tercijarnih kompleksa **L**-kation-fluorid

## Rezultati

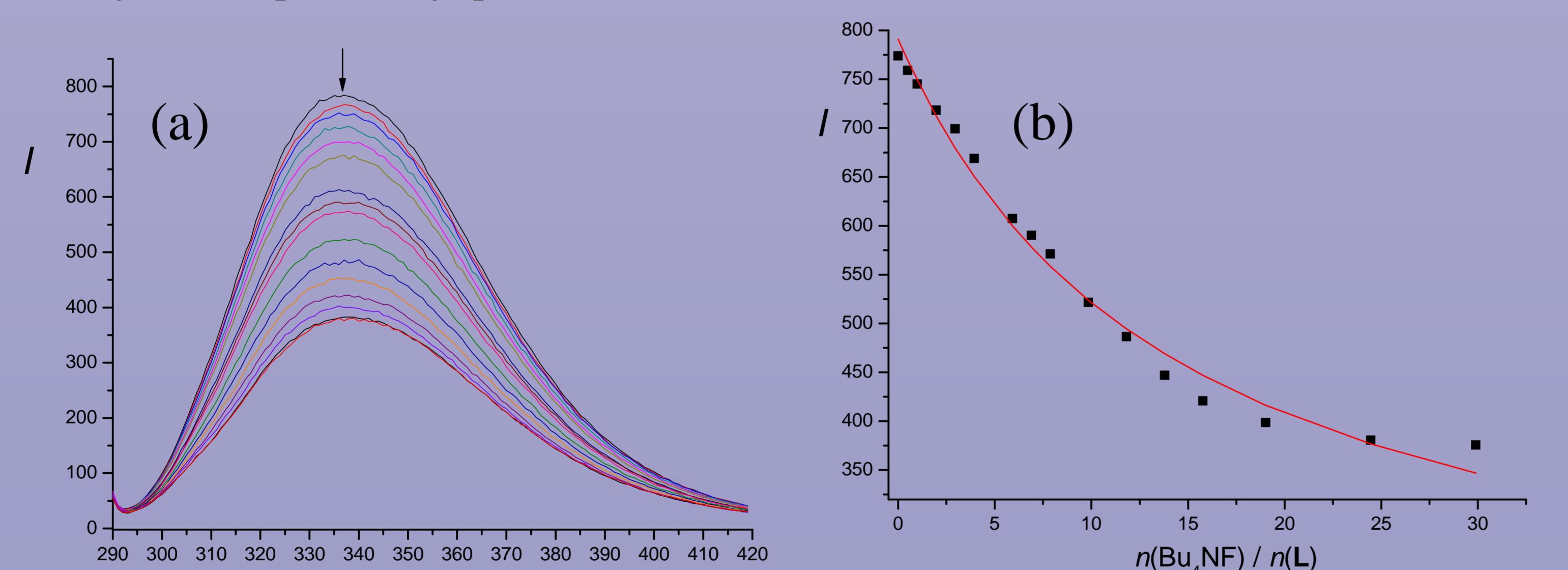


Spektrofotometrijska titracija spoja **L** s  $\text{Bu}_4\text{NF}$  u  $\text{MeCN}$  pri  $25^\circ\text{C}$ ;  $c(\mathbf{L}) = 4 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ .

a) spektralne promjene tijekom titracije ( $n(\text{F}) / n(\mathbf{L}) = 0 - 22$ ); b) eksperimentalne (●) i izračunane (—) vrijednosti apsorbancije pri  $\lambda = 290 \text{ nm}$ ; c) distribucijski dijagram u acetonitrilnoj otopini spoja **L** i  $\text{Bu}_4\text{NF}$ .



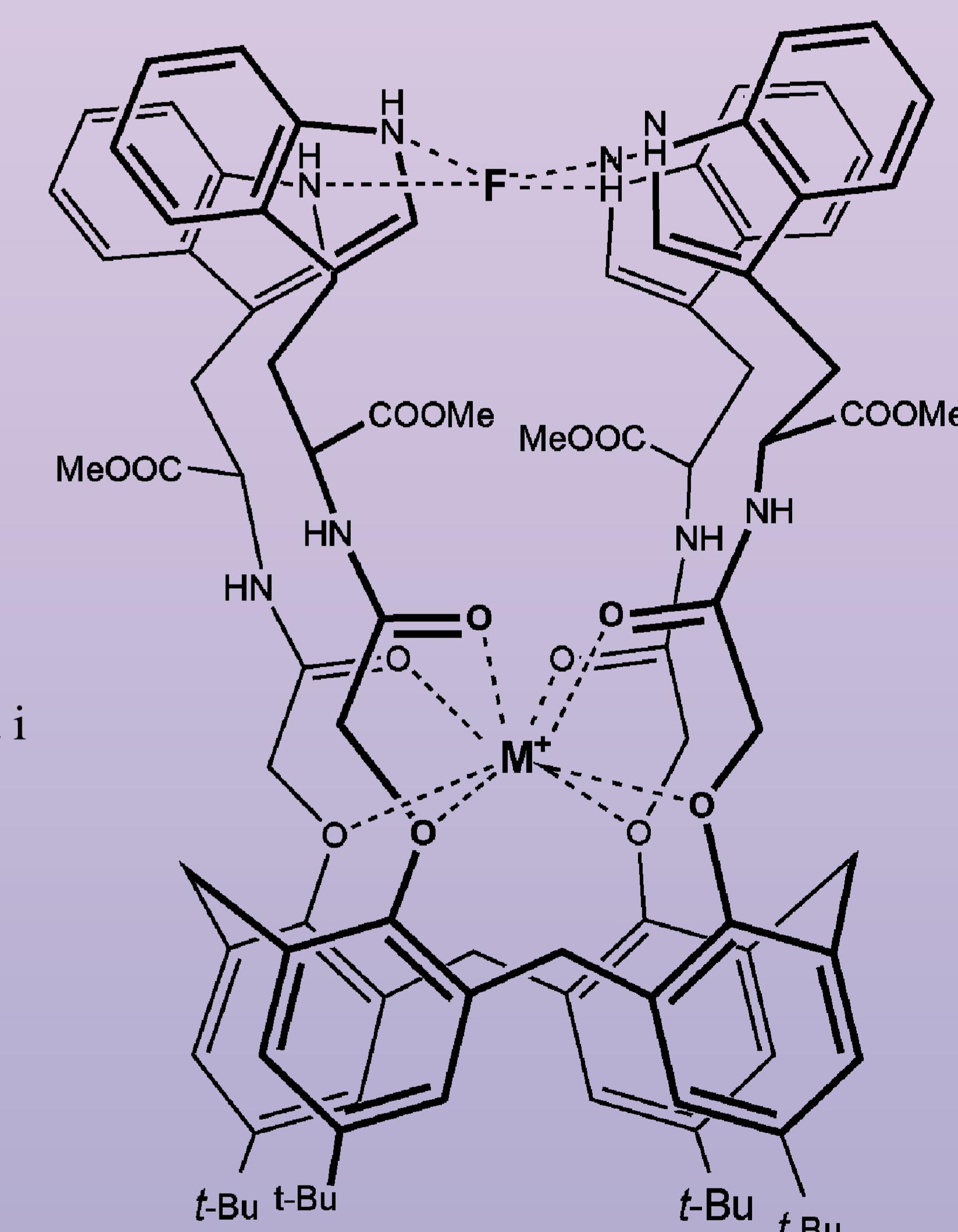
Primjer spektrofotometrijske titracije spoja **L** s  $\text{Bu}_4\text{NF}$  u  $\text{MeCN}$  uz prisustvo kationa ( $\text{Na}^+$ ) pri  $25^\circ\text{C}$ ;  $c(\text{NaClO}_4) = c(\mathbf{L}) = 3,97 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ . a) spektralne promjene tijekom titracije ( $n(\text{F}) / n(\mathbf{L}) = 0 - 22$ ); b) eksperimentalne (●) i izračunane (—) vrijednosti apsorbancije pri  $\lambda = 290 \text{ nm}$ .



Fluorimetrijska titracija spoja **L** s  $\text{Bu}_4\text{NF}$  u  $\text{MeCN}$  pri  $25^\circ\text{C}$ ;  $c(\mathbf{L}) = 2,6 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ . a) promjene u emisijskom spektru tijekom titracije ( $n(\text{F}) / n(\mathbf{L}) = 0 - 30$ ),  $\lambda_{\text{exc}} = 280 \text{ nm}$ ; b) eksperimentalne (●) i izračunane (—) vrijednosti intenziteta fluorescencije pri  $\lambda = 340 \text{ nm}$ .

Spektrofotometrijski odredene vrijednosti konstanti ravnoteže kompleksiranja fluoridnog iona s ligandom **L** i njegovim kationskim kompleksima u acetonitrilu pri  $25^\circ\text{C}$ .

KATION	$\log(K_{\text{LMF}} / \text{mol}^{-1} \text{dm}^3) \pm \text{SE}$
–	$3,96 \pm 0,01$
$\text{Na}^+$	$4,11 \pm 0,01$
$\text{K}^+$	$3,82 \pm 0,01$
$\text{Mg}^{2+}$	$3,92 \pm 0,01$
$\text{Ca}^{2+}$	$3,98 \pm 0,01$
$\text{Sr}^{2+}$	$3,98 \pm 0,01$



Jednadžbe reakcija nastajanja kompleksa i pripadajuće konstante ravnoteže:

$$\begin{aligned} \mathbf{L} + \mathbf{M}^{z_M} &\rightleftharpoons \mathbf{LM}^{z_M} \quad K_{\text{LM}^{z_M}} = \frac{[\mathbf{LM}^{z_M}]}{[\mathbf{L}][\mathbf{M}^{z_M}]} \\ \mathbf{L} + \mathbf{F}^- &\rightleftharpoons \mathbf{LF}^- \quad K_{\text{LF}^-} = \frac{[\mathbf{LF}^-]}{[\mathbf{L}][\mathbf{F}^-]} \\ \mathbf{LM}^{z_M} + \mathbf{F}^- &\rightleftharpoons \mathbf{LMF}^{z_M-1} \quad K_{\text{LMF}^{z_M-1}} = \frac{[\mathbf{LMF}^{z_M-1}]}{[\mathbf{LM}^{z_M}][\mathbf{F}^-]} \end{aligned}$$

Prepostavljena struktura kompleksa **LMF**.

## Zaključak

- emisijski spektar otopine spoja **L** znatno se mijenja prilikom nastajanja fluoridnog kompleksa što omogućava praćenje reakcije pri izrazito niskim koncentracijama ( $6 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ ) – spoj **L** može poslužiti kao senzor  $\text{F}^-$  iona visoke osjetljivosti
- prisutnost kationa različitih dimenzija i naboja ne utječe značajno na konstantu ravnoteže kompleksiranja fluorida
- na temelju rezultata može se pretpostaviti da je koordinacija  $\text{F}^-$  iona ostvarena vodikovim vezama sa NH-skupinama triptofanskih podjedinica
- u nastavku istraživanja potpuniji uvid u strukturu kompleksa pokušat će se dobiti pomoću NMR-spektroskopskih metoda te će se ispitati svojstva receptora kao transportnog sustava za parove iona