

**Prijedlozi tema za vježbe Višeg praktikuma fizikalne kemije 1
(ak. g. 2015/2016.)**

Zauzete vježbe označene su zvjezdicom (*).

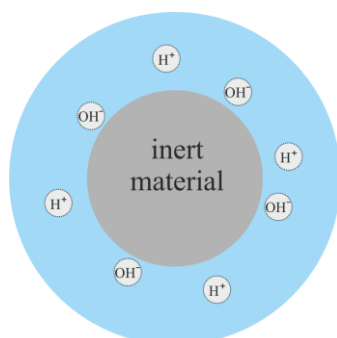
1. G. Horvat: *Termodinamičko i strukturno istraživanje kompleksiranja alkalijskih kationa s tercijarnim amidnim derivatima kaliks[4]arena u nekoliko organskih otapala**

U okviru ovog rada bit će istražen kompleksacijski afinitet tercijarnog amidnog derivata kaliks[4]arena prema kationima alkalijskih metala u metilformamidu, dimetilformamidu i etanolu. Vezanje kationa proučavat će se UV spektrometrijskim titracijama te primjenom izotermne mikrokalorimetrije. Na taj će se način istražiti utjecaj otapala na ravnoteže reakcija kompleksiranja. Odredit će se konstante stabilnosti odgovarajućih kompleksa, kao i pripadajuće termodinamičke reakcijske veličine. Da bi se stekao detaljniji uvid u procese vezanja kationa i molekula otapala s istraživanim spojevima biti će provedene odgovarajuće računalne simulacije primjenom metode molekulske dinamike. Svrha rada je istražiti utjecaj solvatacije reaktanata i produkata na ravnoteže reakcija kompleksiranja. Dodatno, afinitet istraživanog derivata kaliks[4]arena prema kationima bit će koreliran s kompatibilnosti veličine kationa i hidrofилne kaliksarenske šupljine te sa strukturnim karakteristikama supstituenata na donjem obodu.

2. G. Horvat: *Izrada i kalibracija izoternog kondukcijskog kalorimetra za određivanje entalpije otapanja krutina**

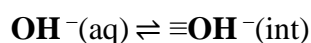
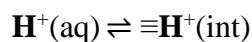
U svrhu određivanja entalpija otapanja krutina u okviru ove vježbe biti će izrađen izotermni kondukcijski kalorimetar. Kalorimetar će biti spojen na računalo i u potpunosti automatiziran posebno napisanim programom. Dizajn kalorimetra biti će prilagođen određivanju malih toplina otapanja. Izradit će se i poseban mehanički sustav za dodavanje krutine u otapalo. Obrada podataka provoditi će se na računalu pomoću posebno napisanog računalnog programa. Za određivanje topline koristiti će se postupak dekonvolucije izmjerenih podataka. Pouzdanost kalorimetra provjerit će se električnim i kemijskim baždarenjima.

3. A. Barišić, T. Preočanin: *Temperaturna ovisnost izoelektrične točke inertnog materijala u vodenoj otopini elektrolita*



U kontaktu koloidnih i nano čestica s vodenom otopinom elektrolita dolazi do preraspodjele iona između otopine i međupovršine te nastajanja električnog međupovršinskog sloja. Nabijene koloidne čestice gibaju se u električnom polju prema suprotno nabijenim elektrodama. Iz pokretljivosti čestica može se odrediti elektrokinetički potencijal površine, a mjerenjem pokretljivosti pri različitim pH suspenzije i izoelektrična točka koloidnih čestica.

Inertni materijali poput teflona, nemaju na površini nabijene skupine i električno nabijanje površine opisuje se preraspodjelom iona između otopine (aq) i međupovršine (int)



Zanimljivo je da su čestice Teflona u vodenim otopinama pri pH = 7 negativno nabijene što ukazuje na bolje vezanje hidroksidnih iona u međupovršinskom sloju u odnosu na oksonijeve ione. Iz temperaturne ovisnosti izoelektrične točke teflona, primjenom van't Hoffove reakcijske izobare, može se izračunati razlika reakcijskih entalpija vezanja oksonijevih i hidroksilnih iona na međupovršinu teflon/vodena otopina elektrolita te dobiti informacije o razlici u promjenama energija tijekom ovih reakcija.

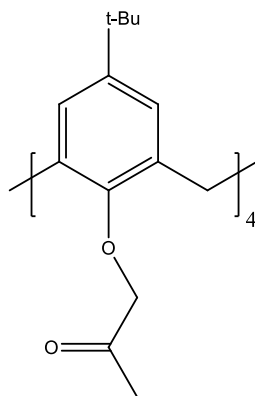
Mjerenja elektrokinetičkog potencijala Teflona radilo bi se na elektrokinetičkom uređaju Brokheaven Zeta Puls u temperaturnom intervalu od 10-50 °C.

4. J. Požar: Termodinamika inkluzije molekule otapala u hidrofobnu šupljinu ketonskog derivata kaliks[4]arena i njegovog kompleksa s natrijevim kationom

Kaliksareni su makrociklički oligomeri koji se sastoje od četiri ili više fenolnih podjedinica povezanih metilenskim skupinama u *ortho*-položaju fenola. Nesupstituirani kaliksareni slabo vežu manje molekule i ione, dok kaliksareni koji posjeduju karbonilne i eterske skupine na donjem obodu pokazuju veliki afinitet za vezanje kationa, posebice alkalijskih i zemnoalkalijskih metala. Nastanak kompleksa u nekim je otapalima (acetonitril i benzonitril) često je popraćen vezivanjem molekula otapala u hidrofobnu kaliksarensku šupljinu što znatno utječe na stabilnost nastalih kompleksa. Inkluzija molekula otapala zamijećena je i u slučaju nekoliko derivata kaliksarena, međutim nastali adukti manje su stabilnosti u odnosu na one nastale reakcijom s pripadajućim kompleksima.

U sklopu vježbe istražiti će se termodinamika reakcija inkluzije molekula otapala (metanol, etanol, acetonitril, formamid, metilformamid, dimetilformamid, dimetilsulfoksid). u hidrofobnu šupljinu makrocikla na primjeru ketonskog derivata kaliks[4]arena i njegova kompleksa u kloroformu.

Svrha vježbe je upoznavanje studenta s različitim eksperimentalnim metodama (spektrofotometrija, kalorimetrija, spektroskopija NMR) za određivanje termodinamičkih parametara kompleksiranja i strukture nastalih adukata s molekulama otapala. Očekuje se da bi dobiveni rezultati mogli pružiti detaljniji uvid u afinitet derivata kaliksarena i pripadnog natrijeva kompleksa za inkluziju organskih otapala u hidrofobnu kaliksarensku šupljinu.

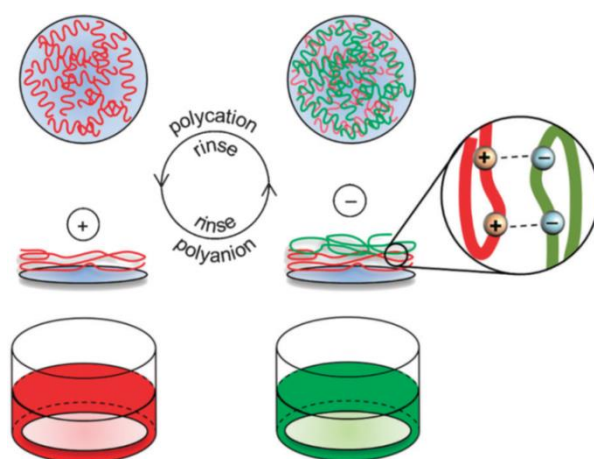


Struktura ketonskog derivata kaliksarena

5. D. Kovačević, J. Salopek: *Praćenje nastajanja P4VP/PSS višeslojeva na česticama metalnih oksida*

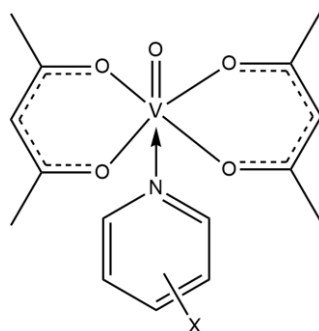
Polielektrolitni višeslojevi su nanokompoziti koji nastaju sukcesivnom depozicijom pozitivno i negativno nabijenih polielektrolita na neku čvrstu površinu, najčešće je to pločica nekog metala sa slojem metalnog oksida. Svoju primjenu pronalaze u biotehnologiji i medicini, gdje su od posebne važnosti njihova moguća antibakterijska svojstva. Da bi se testirala ta svojstva, potrebno je prethodno prirediti višeslojeve u različitim eksperimentalnim uvjetima, prije svega odgovarajuće debljine i sastava (primjerice asimetrični sastav: suvišak jednog polielektrolita u odnosu na drugi). Osim na pločicama, višeslojeve je moguće prirediti i na česticama metalnih oksida. To je posebno važno jer se određenim metodama može pokazati kako se sukcesivno mijenja predznak naboja na površini čestica tijekom adsorpcije različitih polielektrolita, a i sam iznos mjerene fizikalne veličine može, u načelu, upućivati na razlike u vezanju suprotno nabijenih polielektrolita (asimetrija).

Cilj ove vježbe bio bi prirediti višeslojeve u sustavu poli(N-etil-4-vinilpiridinijev bromid)/poli(natrijev 4-stirensulfonat) na česticama SiO_2 , te njihov nastanak pratiti metodom elektroforetskog raspršenja svjetlosti (ELS) pri čemu bi se dobila informacija o predznaku pokretljivosti čestica uslijed vezanja polielektrolita, odnosno o prenabijanju površine. Nastajanje višeslojeva bi se pratilo u uvjetima različitih ionskih jakosti (soli) i koncentracija polielektrolita.



6. N. Bregović: *Fizikalno-kemijska istraživanja reakcija nastajanja piridinskih adukata oksobis(pentan-1,4-dionato)vanadija(IV) u otopini**

U prethodnim istraživanjima pripremljeni su monokristali adukata oksobis(pentan-1,4-dionato)vanadija(IV) (slika 1) kristalizacijom iz otopina $\text{VO}(\text{acac})_2$ i piridinskih derivata u malom suvišku pri sobnoj temperaturi iz različitih otapala.



Slika 1. Shematski prikaz strukture istraživanih adukata.

Kristalne strukture dobivenih adukata određene su difrakcijom rentgenskih zraka na monokristalu. Kod svih je spojeva primijećena pojava pleokromizma.

U ovom radu istražit će se reakcije nastajanja navedenih spojeva u otopini. U tu će se svrhu koristiti spektrofotometrijska mjerenja, s obzirom da se očekuju značajne promjene u UV-Vis spektrima otopina uslijed nastajanja adukata. Pri tome će se ispitati nekoliko piridinskih derivata (3-pikolin 2-amino-3-pikolin, 4-benzoilpiridin) te će se koristiti više otapala (acetonitril, metanol i etanol).

7. N. Bregović, V. Tomišić: *Fizikalno kemijska istraživanja sustava koji sadrži kompleksne vrste $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ **

Preliminarna ispitivanja reakcija kompleksnih vrsta $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ u molarnom omjeru 3:1 ili 1:1 kao produkte u čvrstom stanju dala su komplekse sastava $\text{K}[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4(\text{H}_2\text{O}_2)]$ (**1**), $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**2**) (dva polimorfa) i $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ (**3**). Uočena je transformacija kompleksa **1** u kompleks **2** odnosno kompleksa **3** u kompleks **2** (stabilniji polimorf).

Cilj vježbe je proučiti reakcije nastajanja navedenih kompleksa, odnosno njihove transformacije u otopini. S obzirom da se očekuju značajne razlike u apsorpcijskim spektrima među kompleksima, u tu će se svrhu koristiti spektrofotometrija te će se pratiti vremenska evolucija spektara otopine koja sadrži polazne komplekse u različitim koncentracijama te pri različitim temperaturama.

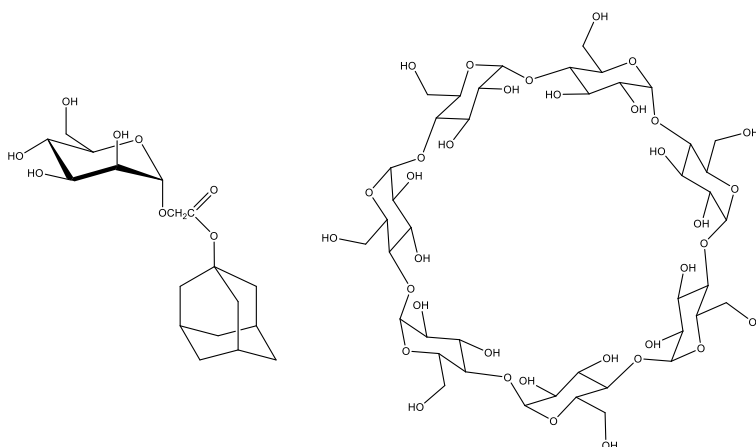
Student će se tijekom praktikuma upoznati s osnovama karakterizacije procesa pomoću UV-Vis spektroskopije, obrade odgovarajućih podataka te steći uvid u kinetička istraživanja kompleksnih sustava.

8. K. Leko, J. Požar: *Utjecaj solvatacije na kompleksiranje glikokonjugata adamantana β -ciklodekstrinom*

Ciklodekstrini su ciklički polimeri α -D-glukopiranoze povezani α -1,4 glikozidnim vezama karakteristične strukture krnjeg stošca s hidrofilnim obodima te hidrofobnom unutrašnjosti. Ciklički oligomer koji se sastoji od sedam molekula glukoza, β -ciklodekstrinu vodi i strukturiranim organskim otapalima (formamid, *N*-metilformamid, etilen-glikol) pokazuje visok afinitet prema molekulama koje u svojoj strukturi sadrže adamantansku podjedinicu. Ranija istraživanja pokazala su da je vezivanje uzrokovano inkluzijom adamantana u hidrofobnu šupljinu receptora. Izrazito termodinamički povoljno kompleksiranje u vodi uglavnom se pojašnjava otpuštanjem "visoko energijskih" molekula vode unutar makrocikla, odnosno "hidrofobnom hidratacijom" adamantanske podjedinice. Detaljniji uvid u utjecaj otapala na termodinamiku kompleksiranja derivata adamantana s β -ciklodekstrinom mogao bi se postići istraživanjem spomenutog procesa u otapalima u kojima je broj intermolekulskih vodikovih veza manji nego li u vodi, odnosno u kojima su spomenute interakcije slabije, ili čak odsutne.

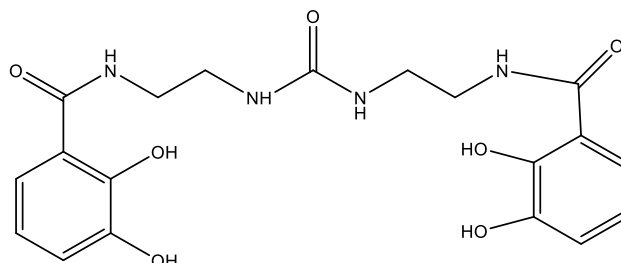
U sklopu vježbe istražiti će se termodinamika reakcija kompleksiranja β -ciklodekstrina s glikokonjugatom adamantana u nekoliko otapala (etilen-glikol, etanolamin). Odabir otapala načinjen je s obzirom na znatne razlike u mogućnosti stvaranja vodikovih veza između molekula otapala. Također je u planu istražiti utjecaj temperature na termodinamičke parametre kompleksiranja.

Svrha je vježbe upoznavanje studenta s kalorimetrijom kao metodom određivanja termodinamičkih parametara kompleksiranja. Očekuje se da bi dobiveni rezultati mogli pružiti detaljniji uvid u utjecaj otapala i temperature na kompleksacijska svojstva β -ciklodekstrina s odabranim gostom.



9. N. Cindro, V. Tomišić: *Sinteza i kompleksacijska svojstva ureidnog siderofora**

Cilj vježbe je prirediti spoj prikazan na donjoj slici i ispitati njegova kompleksacijska svojstva. Predviđena su istraživanja vezana uz kompleksiranje željezovih(III) kationa pomoću katekolnog dijela molekule te aniona pomoću ureidnog dijela. Koordinacijske reakcije će se ispitati pomoću UV-Vis spektrofotometrije, a struktura liganda bit će potvrđena NMR spektroskopijom.



10. N. Mrnjavac, B. Bertoša: *Molekularna osnova razlike u aktivnosti cjelovite EstA esteraze i njezine izolirane katalitičke domene*

Esteraza EstA izolirana iz vanjske membrane bakterije *Pseudomonas aeruginosa* spada u GDSL hidrolaze. Biološki supstrat EstA je nepoznat, ali je poznato da je aktivnost ovog enzima povezana s pokretljivošću bakterijske stanice. Katalitička domena proteina je okrenuta prema izvanstaničnom prostoru, ali, za razliku od nekih drugih sličnih hidrolaza, ostaje usidrena u membrani putem transmembranske β -bačve. Eksperimentalno je izmjereno da je aktivnost same katalitička domene EstA mnogostruko veća od izmjerene katalitičke aktivnosti cjelovitog membranskog proteina. Iako se katalitička domena kod EstA nikada ne odcjepljuje u fiziološkim uvjetima, ovo otkriće otvara mnoga pitanja, počevši od toga zašto je veća aktivnost enzima u obliku kakvog ne nalazimo u prirodi, do toga koja je molekularna osnova te razlike u aktivnosti. U sklopu predložene vježbe izgradit će se sustav cjelovitog membranskog proteina uronjenog u fosfolipidni dvosloj, te sustav izolirane katalitičke domene enzima u vodenoj otopini te će se podvrgnuti simulacijama molekulske dinamike. Analizom simulacija molekulske dinamike, prvenstveno analizom nekovalentnih interakcija u aktivnom mjestu enzima, pokušat će se pronaći razlike u strukturnim i dinamičkim svojstvima cjelovitog enzima uronjenog u membranu i izolirane katalitičke domene.

Literatura:

1. van den Berg B (2010) Crystal structure of a full-length autotransporter. *Journal of molecular biology*, **396**, 627–633.
2. Lešćić Ašler I, Ivić N, Kovačić F *et al.* (2010) Probing enzyme promiscuity of SGNH hydrolases. *Chembiochem: A European Journal of Chemical Biology*, **11**, 2158–2167.
3. Wilhelm S, Tommassen J, Jaeger KE (1999) A novel lipolytic enzyme located in the outer membrane of *Pseudomonas aeruginosa*. *Journal of Bacteriology*, **181**, 6977–6986.