

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

KOLOKVIJ

dr. sc. Andrea Usenik

sa Zavoda za fizikalnu kemiju Kemijskog odsjeka Sveučilišta u Zagrebu Prirodoslovno-matematičkog fakulteta

održat će u srijedu, 26. kolovoza u predavaonici P1 (zgrada Kemije, Horvatovac 102A) s početkom u 13:15 sati kolokvij pod naslovom:

Intrinzična fluorescencija kaliksarena: od termodinamičkih istraživanja kompleksiranja do vremenski razlučene fluorescencije

Because the calixarenes are not fluorescent, they cannot be used as luminescent materials without introducing a luminescent center – stoji u opsežnoj monografiji *Calixarenes and Beyond*.¹ Luminescencijska svojstva kaliks[n]arena, spojeva koji su svoju primjenu pronašli u brojnim područjima poput kemijske analize, medicine i farmacije,² doista su tradicionalno vezana isključivo uz derivate s dodatno uvedenim fluorofornim skupinama. U Zavodu za fizikalnu kemiju nedavno je, međutim, pokazano da tercijarni amidni i esterski derivati kaliks[4]arena, kao i njihov monomerni analog, posjeduju intrinzičnu fluorescenciju čiji se intenzitet i položaj spektralnog maksimuma znatno mijenjaju pri kompleksiranju kationa (zemno)alkalijskih metala u više otapala.³ Isto je svojstvo potom istraženo i za nefunkcionalizirane analoge te konformacijski fleksibilniji derivat kaliks[6]arena, koji ovisno o gustoći naboja kationa može tvoriti i ternarne komplekse.

Promjene fluorescencije pri vezanju iona metala izrazito ovise o veličini i naboju kationa, pri čemu u nekim slučajevima njezin intenzitet znatno raste, dok u drugima dolazi do gašenja. Te su promjene dovoljno velike da se reakcije kompleksiranja mogu kvantitativno pratiti pri analitičkim koncentracijama liganda dva do tri reda veličine manjima od onih koje se koriste pri drugim, uobičajenim spektrometrijskim (UV-Vis i NMR), kalorimetrijskim, konduktometrijskim i potenciometrijskim istraživanjima. Zbog razlike u specijaciji otopina pri nižim koncentracijama, na temelju izravnih fluorimetrijskih titracija mogu se odrediti velike termodinamičke konstante ravnoteže kompleksiranja nedostupne drugim metodama bez pribjegavanja kompeticijskim eksperimentima, koji su vremenski i materijalno zahtjevni te u dobivene vrijednosti neizbježno unose dodatnu nepouzdanost.

U svrhu istraživanja podrijetla emisije i njezinih kompleksiranjem uzrokovanih promjena, strukture i stehiometrije nastalih kompleksa istražene su eksperimentalno (NMR, MS) i pomoću računalnih metoda (MD), a korištena je i vremenski razlučena fluorescencijska spektroskopija. Na temelju potonjih istraživanja gašenja fluorescencije liganada i njihovih kompleksa određeni su životni vijekovi vrsta u pobuđenom stanju i pripadni doprinosi ukupnom intenzitetu emisije, koji ovise o strukturi liganda (kompleksa) i otapalu. Različit fluorescencijski odziv monomernog spoja uslijed kompleksiranja u odnosu na kaliksarene upućuje na to da je za pojačanje emisije makrocikala odgovorno konformacijsko ukrućivanje i/ili inkluzija molekule otapala u kaliksarensku „košaru“. Pored toga, važnu ulogu igra i smanjenje utjecaja fotoinduciranog prijenosa elektrona u kompleksima u odnosu na slobodni ligand. Dobiveni rezultati otvaraju mogućnost primjene jednostavnih kaliksarena, bez dodatno uvedenih fluorofora, u detekciji i razlikovanju ionskih vrsta u otopini te u kvantitativnoj analizi.

1. P. Neri, J. L. Sessler, M.-X. Wang (ur.), *Calixarenes and Beyond*, Springer International Publishing, Cham, 2016.
2. J. Vicens, V. Böhrer (ur.), *Calixarenes: A Versatile Class of Macrocyclic Compounds*, Springer, Dordrecht, 2012.
3. A. Usenik, I. Nikšić-Franjić, M. Belovari, M. Jurković, L. Klemen, N. Cindro, N. Došlić, I. Piantanida, V. Tomišić, *Anal. Chim. Acta* **1377** (2025) 344648.