

# Istraživanje utjecaja iona na umreženost molekula vode FT-IR spektroskopijom

---

**Butumović, Marija**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2021**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:770219>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-11-24**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijski odsjek

Marija Butumović

**ISTRAŽIVANJE UTJECAJA IONA NA  
UMREŽENOST MOLEKULA VODE FT-IR  
SPEKTROSKOPIJOM**

**Diplomski rad**

predložen Kemijskom odsjeku  
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu  
radi stjecanja akademskog zvanja  
magistre kemije

Zagreb, 2021.



Ovaj diplomski rad izrađen je u Laboratoriju za kemiju u modelnim biološkim sustavima pri  
Zavodu za organsku kemiju i biokemiju Instituta Ruđer Bošković u Zagrebu pod  
mentorstvom dr. sc. Danijele Bakarić i neposrednim voditeljstvom dr. sc. Zlatka Brkljače.  
Nastavnik imenovan od strane Kemijskog odsjeka je prof. dr. sc. Snežana Miljanić.

Diplomski rad izrađen je u okviru projekta Hrvatske zaklade za znanost pod nazivom „Model  
demijelinizacije na molekularnoj skali pri fiziološkim i  
patološkim uvjetima“ (UIP-2020-02-7669).



## Zahvale

*Ponajprije bih se htjela zahvaliti mentorici dr. sc. Danijeli Bakarić na ukazanom povjerenju i pruženoj prilici za izradu eksperimentalnog dijela diplomskog rada na Institutu Ruđer Bošković. Hvala Vam na prenesenom znanju, svim udjeljenim savjetima te velikoj pomoći koju ste mi pružili pri izradi diplomskog rada.*

*Veliko hvala neposrednom voditelju dr. sc. Zlatku Brkljači i svim zaposlenicima Laboratorija za biomolekularne interakcije i spektroskopiju na susretljivosti i ugodnoj radnoj atmosferi.*

*Zahvaljujem se prof. dr. sc. Snežani Miljanić na pruženoj pomoći, trudu i razumijevanju prilikom izrade diplomskog rada.*

*Veliko hvala svim mojim prijateljima na ogromnoj podršci koju su mi pružili tijekom svih godina studiranja i tako uljepšali studentske dane.*

*Želim se zahvaliti mojim roditeljima na pruženoj potpori tijekom studiranja jer bez njih sve ovo ne bi bilo moguće. Hvala Vam što ste mi omogućili studiranje. Na kraju, hvala mojoj sestri koja mi je otpočetak bila velika podrška.*



---

## Sadržaj

<b>SAŽETAK.....</b>	<b>IX</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>XI</b>
<b>§ 1. UVOD.....</b>	<b>1</b>
<b>§ 2. LITERATURNI PREGLED .....</b>	<b>3</b>
2.1. Voda i njena svojstva .....	3
2.2. Vodikova veza.....	6
2.3. Infracrvena spektroskopija .....	7
2.3.1. Osnove FT-IR spektroskopije.....	7
2.3.2. IR spektar tekuće vode .....	10
2.3.3. FT-IR spektrometar.....	13
2.4. Vodene otopine soli .....	16
<b>§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>	<b>20</b>
3.1. Materijali .....	20
3.2. Priprema uzoraka .....	21
3.3. Mjerni uređaj .....	22
3.4. Obrada i analiza FT-IR spektara.....	23
<b>§ 4. REZULTATI I RASPRAVA .....</b>	<b>24</b>
<b>§ 5. ZAKLJUČAK .....</b>	<b>32</b>
<b>§ 6. LITERATURNI IZVORI.....</b>	<b>33</b>
<b>§ 7. DODATAK.....</b>	<b>XII</b>
<b>§ 8. ŽIVOTOPIS .....</b>	<b>XX</b>







Sveučilište u Zagrebu  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
**Kemijski odsjek**

Diplomski rad

## SAŽETAK

### ISTRAŽIVANJE UTJECAJA IONA NA UMREŽENOST MOLEKULA VODE FT-IR SPEKTROSKOPIJOM

Marija Butumović

Molekula vode ( $\text{H}_2\text{O}$ ) s dva donorska ( $-\text{OH}$ ) i dva akceptorska centra (dva slobodna elektronska para na O-atomu) sudjeluje u stvaranju mreže vodikovih veza (engl. *hydrogen bond*, HB) pa su njena struktura i dinamika funkcija zakočenih rotacija molekula vode (libracija). Budući da je signal libracija molekula vode vidljiv u srednjem infracrvenom (engl. *mid-infrared*, MIR) području, temperaturno-ovisnom FT-IR spektroskopijom okarakteriziran je utjecaj jednovalentnih aniona nekoliko natrijevih i kalijevih soli na HB mrežu. Univarijantnim pristupom analizirana je vrpca s maksimumom pri oko  $2130\text{ cm}^{-1}$  nastala kao rezultat kombinacijskog prijelaza libracija molekula vode ( $\rho\text{H}_2\text{O}$ ) i njihovog linearnog svijanja ( $\delta\text{HOH}$ ). Ovisno o promjeni položaja maksimuma spomenute vrpce procijenjen je utjecaj pojedinih aniona na jačanje, odnosno slabljenje HB mreže, te je preispitana podjela aniona s obzirom na to strukturiraju li (engl. *kosmotropic*) ili destrukturiraju (engl. *chaotropic*) HB mrežu.

(43 stranice, 17 slika, 5 tablica, 38 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Horvatovac 102a, Zagreb i Repozitoriju Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

Ključne riječi: FT-IR, Hofmeisterov niz, kombinacijska vrpca, soli, voda, vodikove veze

Mentor: dr. sc. Danijela Bakarić, zn. sur., IRB

Neposredni voditelj: dr. sc. Zlatko Brkljača

Nastavnik (imenovan od strane Kemijskog odsjeka): prof. dr. sc. Snežana Miljanić

Ocjenitelji:

1. prof. dr. sc. Snežana Miljanić

2. prof. dr. sc. Željka Soldin

3. doc. dr. sc. Đani Škalamera

Zamjena: doc. dr. sc. Adriana Kendel

Datum diplomskog ispita: 3. prosinca 2021.





University of Zagreb  
Faculty of Science  
**Department of Chemistry**

Diploma Thesis

## ABSTRACT

### INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF IONS ON THE CROSSLINKING OF WATER MOLECULES BY FT-IR SPECTROSCOPY

Marija Butumović

Water molecule ( $\text{H}_2\text{O}$ ) with two donating ( $-\text{OH}$ ) and two accepting centers (free electron pairs on the O-atom) participates in hydrogen bond (HB) network formation, so its structure and dynamics are functions of the inhibited rotations of water molecules (librations). Since the libration signal of water molecule is visible in the mid-infrared (MIR) region, temperature-dependent FT-IR spectroscopy is used to characterize the effect of monovalent anions of several sodium and potassium salts on the HB network. The band with a maximum at about  $2130\text{ cm}^{-1}$ , which originates from the combination transition of water librations ( $\rho\text{H}_2\text{O}$ ) and their linear bending ( $\delta\text{HOH}$ ), was analyzed in univariate fashion. Depending on the change in the band maximum the influence of individual anions on the strengthening or weakening of the HB network was estimated, and the division of anions on whether they structure (cosmotropic) or destructe (chaotropic) HB network was examined.

(43 pages, 17 figures, 5 tables, 38 references, original in Croatian)

Thesis deposited in Central Chemical Library, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, Zagreb, Croatia and in Repository of the Faculty of Science, University of Zagreb

Keywords: FT-IR, Hofmeister series, combination band, salts, water, hydrogen bonds

Mentor: Dr. Danijela Bakarić, Research Associate, IRB

Assistant mentor: Dr. Zlatko Brkljača

Supervisor (appointed by the Department of Chemistry): Dr. Snežana Miljanić, Professor

Reviewers:

1. Dr. Snežana Miljanić, Professor
  2. Dr. Željka Soldin, Professor
  3. Dr. Đani Škalmera, Assistant Professor
- Substitute: Dr. Adriana Kendel, Assistant Professor

Date of exam: 3<sup>rd</sup> December 2021.



## § 1. UVOD

Voda ( $\text{H}_2\text{O}$ ) je jedan od najpoznatijih i najzastupljenijih spojeva na Zemlji. Pri sobnoj temperaturi postoji kao bezbojna tekućina bez okusa i mirisa i među rijetkim je tvarima koje na Zemljinoj površini postoje u krutoj, tekućoj i plinovitoj fazi.<sup>1</sup> Budući da  $\text{H}_2\text{O}$  utječe na strukturu i funkciju biomolekula,<sup>2</sup> njeno prisustvo jedan je od glavnih preduvjeta za život te joj je stoga dodijeljen i naziv „otapalo života“.<sup>1</sup>

Jedinstvena kemijska i fizikalna svojstva  $\text{H}_2\text{O}$  poput relativno visokog vrelišta ( $t_b = 100\text{ °C}$ ), visokog toplinskog kapaciteta ( $c_p = 4184\text{ J kg}^{-1}\text{ K}^{-1}$ ) i anomalije u njenoj gustoći (gustoća je maksimalna pri  $4\text{ °C}$ ), posljedica su međusobnog umrežavanja molekula  $\text{H}_2\text{O}$  pomoću vodikovih veza (engl. *hydrogen bond*, HB) u kojima mogu sudjelovati s dva donorska centra ( $-\text{OH}$  skupine) i dva akceptorska centra (slobodni elektronski parovi na O-atomu).<sup>3</sup> U kondenziranoj fazi (tekućina i led) umreženje HB je strukturno vrlo slično, no razlikuje se u dinamičkom smislu jer su, primjerice, amplitude slobodnih rotacija  $\text{H}_2\text{O}$  u ledu znatno niže od onih u tekućoj  $\text{H}_2\text{O}$ .<sup>4</sup> Na umreženje HB te na dinamiku molekula  $\text{H}_2\text{O}$  mogu utjecati i u njoj otopljene jedinice poput iona različitih naboja i veličina.<sup>5</sup> S obzirom na njihov utjecaj na strukturu HB mreže, ioni su podijeljeni u dvije skupine: kaotropni (engl. *chaotropic*) ioni koji strukturiraju  $\text{H}_2\text{O}$  i kozmotropni (engl. *cosmotropic*) ioni koji destrukturiraju  $\text{H}_2\text{O}$ . Među biološki najvažnije katione ubrajaju se natrijev ( $\text{Na}^+$ ) i kalijev ( $\text{K}^+$ ) kation koji, osim što sudjeluju u regulaciji transmembranskog transporta, aktiviraju i niz unutar- i izvanstaničnih enzima.<sup>6</sup>

U istraživanjima umreženosti molekula  $\text{H}_2\text{O}$  među najosjetljivije i informacijom najbogatije tehnike ubraja se infracrvena (engl. *infrared*, IR) spektroskopija.<sup>3</sup> Bez obzira na to da li se primjenju linearna FT-IR spektroskopija ili vremenski (engl. *two-dimensional*), odnosno površinski (engl. *sum frequency generation*, SFG) razlučiva IR spektroskopija, sudjelovanje molekula  $\text{H}_2\text{O}$  u HB mreži najčešće se prati analizom signala koji potječu od (anti)simetričnog istezanja OH skupine ( $\nu_{(\text{a})\text{s}}\text{OH}$ ) te u nešto manjoj mjeri analizom signala koji potječu od linearnog svijanja molekula  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\delta\text{HOH}$ ).<sup>7</sup> Međutim, zakočene rotacije molekula  $\text{H}_2\text{O}$  (libracije,  $\rho\text{H}_2\text{O}$ ) koje su posljedica međusobne umreženosti molekula  $\text{H}_2\text{O}$ , također mogu dati uvid u HB mrežu molekula  $\text{H}_2\text{O}$ .<sup>8</sup> U nedavnoj FT-IR studiji vodenih otopina različitih soli otopljenih u određenom koncentracijskom rasponu pokazano je da smjer

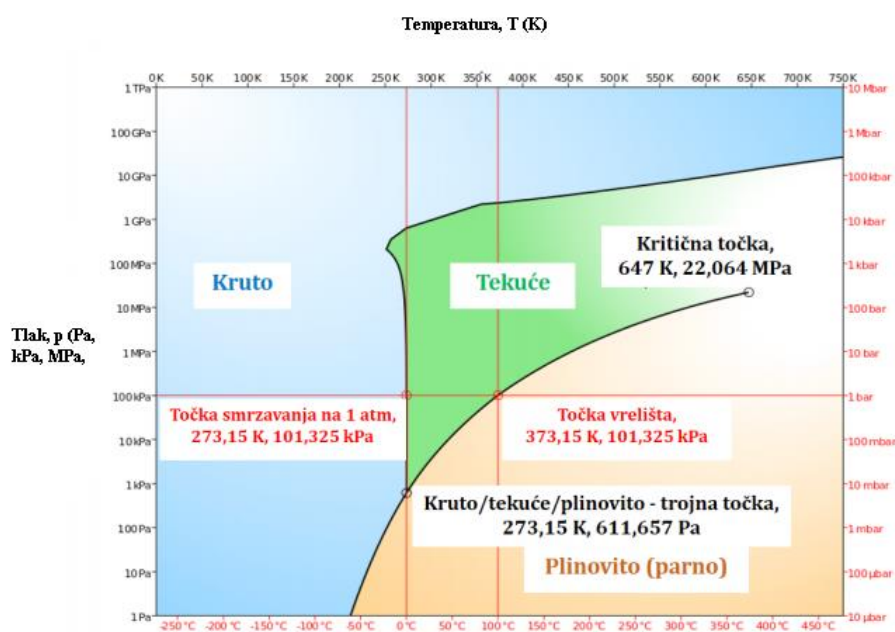
pomaka vrpce H<sub>2</sub>O s maksimumom pri ~ 2130 cm<sup>-1</sup>, koja predstavlja kombinacijski prijelaz linearnog svijanja i libracija H<sub>2</sub>O ( $\delta$ HOH +  $\rho$ H<sub>2</sub>O), ukazuje na to da li pojedini ioni strukturiraju (kozmotropi) ili destrukturiraju (kaotropi) HB mrežu.<sup>5</sup>

Svrha ovog diplomskog rada jest preispitati svrstavanje pojedinih aniona u kozmotrope, odnosno kaotrope pomoću temperaturno-ovisne FT-IR spektroskopije. S tim ciljem istražiti će se soli jakih kiselina i baza (NaCl / KCl, NaBr / KBr, NaI / KI, NaNO<sub>3</sub> / KNO<sub>3</sub>) te dvije soli koje čine bazični anioni (NO<sub>2</sub><sup>-</sup> i CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) i aprotični kationi (Na<sup>+</sup> / K<sup>+</sup>) kao i utjecaj promjene pH vrijednosti, odnosno hidroksidnog iona (OH<sup>-</sup>) na HB mrežu. Analizom parametara kombinacijske vrpce u ovisnosti o temperaturi, napose položaja njezinog maksimuma pri oko 2130 cm<sup>-1</sup>, procijeniti će se koliko je HB mreža ojačana, odnosno oslabljena u prisutnosti pojedinog aniona u odnosu na HB mrežu čiste H<sub>2</sub>O.

## § 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Voda i njena svojstva

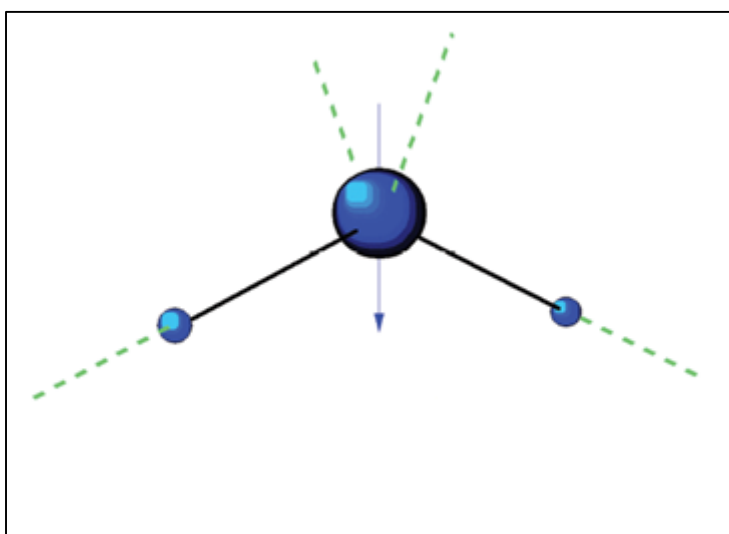
Molekula vode ( $\text{H}_2\text{O}$ ) sastoji se od dva H-atoma i jednog O-atoma pri čemu je kut  $\angle\text{HOH}$   $104,5^\circ$ , dok je duljina pojedine veze O–H  $0,96 \text{ \AA}$ .<sup>3</sup> Zbog raspodjele naboja (veća elektronegativnost O-atoma od H-atoma)  $\text{H}_2\text{O}$  molekula ima električni dipolni moment duž osi simetrije drugog reda ( $C_2$ ) koji iznosi  $1,83 \text{ D}$ .<sup>3</sup> Voda se u prirodi može naći u tri agregacijska stanja: krutom, tekućem i plinovitom. Pri standardnom tlaku ( $101\,325 \text{ Pa}$ ) i temperaturama nižima od  $0^\circ \text{C}$   $\text{H}_2\text{O}$  postoji kao krutina (led), pri temperaturama višima od  $100^\circ \text{C}$  je plin (vodena para), dok je u temperaturnom rasponu  $0\text{--}100^\circ \text{C}$  nađena kao bezbojna tekućina bez okusa i mirisa. Sve tri faze  $\text{H}_2\text{O}$  (kruta, tekuća i plinovita) u ravnoteži su pri trojnoj točki  $\text{H}_2\text{O}$  koja je dogovorno pri  $273,16 \text{ K}$  ( $0,01^\circ \text{C}$ ) i pri tlaku od  $611,73 \text{ Pa}$  (slika 1).



Slika 1. Trojna točka krutog/tekućeg/plinovitog stanja tekuće  $\text{H}_2\text{O}$ , leda i vodene pare.<sup>1</sup>



Danas su još uvijek nejasne ne samo uloga H<sub>2</sub>O u složenoj kemiji životnih procesa u prirodi, već i anomalije u njezinim svojstvima poput gustoće ( $\rho$ ) i specifičnog toplinskog kapaciteta ( $c_p$ ). Premda gustoća tekuće H<sub>2</sub>O hlađenjem raste dok se volumen smanjuje, pri 4 °C gustoća H<sub>2</sub>O je najveća i iznosi ( $\rho = 999,975 \text{ kg m}^{-3}$ ),<sup>9</sup> dok daljnjim hlađenjem od 4 °C do 0 °C gustoća počinje ponovno opadati. Budući da je gustoća leda manja od gustoće tekuće H<sub>2</sub>O (pri 0 °C je gustoća leda manja za čak 8 % od gustoće tekuće H<sub>2</sub>O)<sup>10</sup>, led pliva na površini H<sub>2</sub>O i upravo ovo neobično svojstvo H<sub>2</sub>O omogućava život pod vodom. Ponašanje H<sub>2</sub>O pri različitim temperaturama funkcija je njihove međusobne povezanosti pomoću vodikovih veza u tetraedarske strukture različite dinamike (slika 2).



Slika 2. Molekula H<sub>2</sub>O s naglašene četiri HB.<sup>2</sup>

Povezivanjem u HB mrežu molekule H<sub>2</sub>O grade tetraedradarsku strukturu koja će se ponešto razlikovati unutar leda i tekuće H<sub>2</sub>O. Molekule H<sub>2</sub>O u ledu tvore relativno čvrstu HB mrežu koja je posljedica fluktuacije HB oko ravnotežnih položaja malih amplituda. Pri porastu temperature i taljenju leda, odnosno u tekućoj H<sub>2</sub>O, dolazi do deformacije i savijanja HB mreže jer je HB mreža podložna fluktuacijama visokih amplituda oko ravnotežnih položaja.

Sljedeće istaknuto anomalno svojstvo H<sub>2</sub>O je njezin visok specifični toplinski kapacitet odnosno količina energije koji je potrebno uložiti da bi se 1 kg H<sub>2</sub>O zagrijao za 1 K (°C). Specifični toplinski kapacitet ( $c_p$ ) H<sub>2</sub>O pri 298 K (25 °C) iznosi 4184 J K<sup>-1</sup> kg<sup>-1</sup> zbog čega H<sub>2</sub>O može apsorbirati velike količine toplinske energije prije nego li se počne zagrijavati.<sup>1</sup> Visoka specifična toplina H<sub>2</sub>O omogućuje umjerenu klimu na Zemlji i pomaže organizmima u učinkovitijoj regulaciji tjelesne temperature.<sup>11</sup>

Uz to, pri 25 °C površinska napetost ( $\sigma$ ) H<sub>2</sub>O iznosi 71,99 mN m<sup>-1</sup>.<sup>12</sup> Visoka vrijednost površinske napetosti omogućuje stvaranje kapljica H<sub>2</sub>O i valova, protok H<sub>2</sub>O i otopljenih hranjivih tvari od korijena do lišća u biljkama te kretanje krvi kroz sitne žile u organizmima. Budući da na ovdje navedena svojstva izravno utječe sposobnost stvaranja HB, za razumijevanje ponašanja i svojstava H<sub>2</sub>O i vodenih otopina ključno je razumjeti na koji način molekule H<sub>2</sub>O stvaraju HB te kako se one mogu okarakterizirati.<sup>13</sup>

## 2.2. Vodikova veza

HB ( $\cdots$ ) je definirana kao relativno usmjerena nekovalentna interakcija koja izravno uključuje sudjelovanje H-atoma i pokriva širok raspon energija ( $0,84\text{--}167,40\text{ kJ mol}^{-1}$ ).<sup>14</sup> Slabe HB ( $E \leq 16,74\text{ kJ}$ )<sup>15</sup> su slabo usmjerene i nije ih jednostavno razlikovati od van der Waalovih interakcija, dok su jake HB ( $E = 62,77\text{--}167,40\text{ kJ mol}^{-1}$ )<sup>15</sup> gotovo potpuno linearne. Primjer slabih HB je  $\equiv\text{C}\text{--}\text{H}\cdots\text{O}/\text{N}$  koje su potvrđene između malih organskih molekula poput različito supstituiranih etinilpiridina i fenola odnosno trimetilfosfata.<sup>16</sup> Jake HB tipa  $\text{O}\text{--}\text{H}\cdots\text{O}$  nađene su kod molekule  $\text{H}_2\text{O}$  ( $E \sim 23\text{ kJ mol}^{-1}$ ),<sup>4</sup> a najjača HB je nađena kod kalijeva hidrogendifluorida ( $\text{KHF}_2$ ), odnosno iona  $\text{HF}_2^-$  koja je duljine  $2,26\text{ \AA}$  ( $E = 155\text{ kJ mol}^{-1}$ ).<sup>17</sup>

Definicije HB su se mijenjale kako su se razvijale odnosno primjenjivale različite eksperimentalne tehnike pa će se ovdje navesti neke od najistaknutijih. Prema Paulingovoj definiciji HB se definira kao veza koja nastaje kada se H-atom veže na odgovarajući elektronegativni atom poput O-, N- ili F-atoma koji će na sebe privlačiti elektrone, a H-atom posljedično postaje djelomično pozitivno nabijen.<sup>14</sup> Prema Pimentelu i McClellanu HB se definira kao veza između funkcijske skupine  $\text{A}\text{--}\text{H}$  i atoma ili atomske skupine B unutar iste ili između različitih molekula kada se može dokazati: i) nastanak veze (inter- ili intramolekulska HB) te ii) da nova veza između  $\text{A}\text{--}\text{H}$  i B specifično uključuje H-atom kovalentno vezan na A.<sup>14</sup> S obzirom na položaj HB-donorskih, odnosno akceptorskih funkcijskih skupina razlikuju se dvije vrste HB: a) intermolekulske HB nastale između odgovarajućih funkcijskih skupina različitih molekula (npr. HB između molekula  $\text{H}_2\text{O}$ ) te b) intramolekulske HB koje stvaraju odgovarajući atomi, odnosno skupine unutar iste molekule (npr. HB između skupina u molekuli proteina).

Kad je posrijedi opisivanje HB mreže između  $\text{H}_2\text{O}$  molekula ( $\text{A}\text{--}\text{H}\cdots\text{B}$ ),  $\text{A}\text{--}\text{H}$  predstavlja  $\text{--OH}$  skupinu, a B je O-atom. Pojedina molekula  $\text{H}_2\text{O}$  može sudjelovati u stvaranju HB mreže s dva donorska centra (H-atomi) i dva akceptorska centra (slobodni elektronski parovi na O-atomu) pa tako istodobnim sudjelovanjem u četiri HB stvara strukturno i dinamički vrlo raznoliku HB mrežu.<sup>3</sup> Budući da HB među susjednim molekulama neprestano pucaju i ponovno se uspostavljaju, uobičajena HB ima životni vijek od nekoliko pikosekundi zbog čega je idealno proučavati ju IR spektroskopijom.<sup>18</sup>

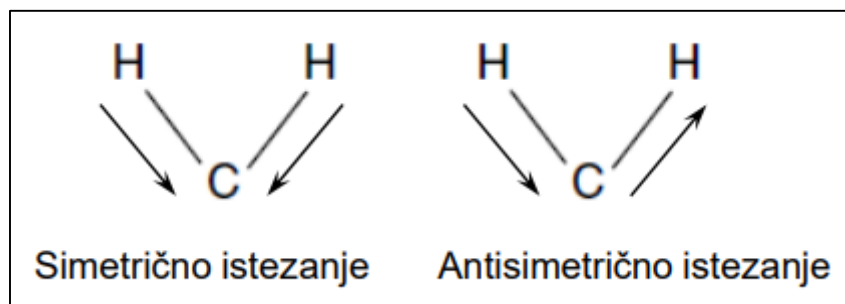
## 2.3. Infracrvena spektroskopija

### 2.3.1. Osnove FT-IR spektroskopije

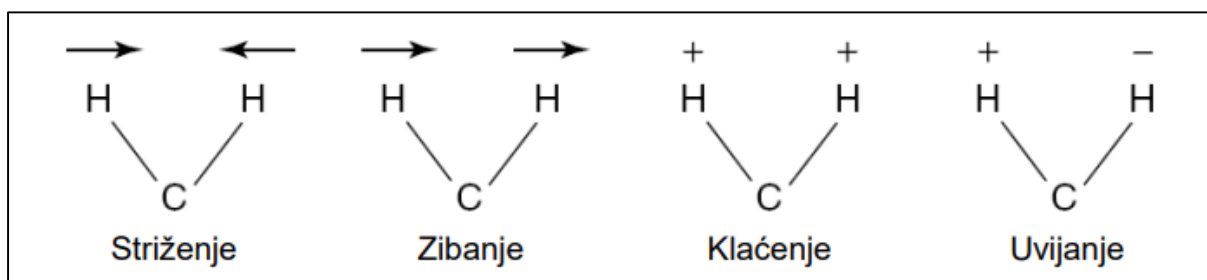
Infracrvena spektroskopija s Fourierovim transformacijama (engl. *Fourier transform infrared spectroscopy*, FT-IR) je jedna od najosjetljivijih i najčešće korištenih tehnika u identifikaciji strukture organskih, anorganskih i bioloških spojeva u krutom, tekućem i plinovitom stanju.<sup>19</sup> Njezina univerzalnost primjene temelji se na tome da sve molekule, izuzevši homomolekulske dvoatomne molekule te stereoizomere, pokazuju jedinstveni signal uslijed interakcije molekula s IR zračenjem. Spektar infracrvenog zračenja se dijeli na tri dijela: a) bliski IR (engl. *near-infrared*, NIR), koji obuhvaća područje valnih brojeva 13000–4000  $\text{cm}^{-1}$ , b) srednji IR (engl. *mid-infrared*, MIR), koji obuhvaća valne brojeve 4000–400  $\text{cm}^{-1}$  i c) daleki IR (engl. *far-infrared*, FIR), koji obuhvaća valne brojeve 400–20  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>20</sup>

Budući da se energija IR zračenja podudara s promjenom vibracijske (i rotacijske) razine molekula, u IR spektrima moguće je opaziti signale (vrpce) različitih intenziteta i oblika pri različitim valnim brojevima koji potječu od vibracija različitih funkcijskih skupina u molekuli. U kvalitativnom i kvantitativnom smislu najjednostavnije je proučavati MIR područje zbog relativno lakog razlikovanja načina vibriranja (normalnih modova) pojedinih funkcijskih skupina od onih koje stvaraju veći dijelovi molekule.

Načini vibriranja molekula dijele se na: a) istežne vibracije (engl. *stretching*,  $\nu$ ) kod kojih dolazi do promjene duljine veze i b) deformacijske vibracije (engl. *bending*,  $\delta$ ) kod kojih dolazi do promjene kuta između veza. Istežne vibracije mogu biti simetrične ( $\nu_s$ ) i antisimetrične ( $\nu_{as}$ ) (slika 3). Kod simetričnih istežnih vibracija dolazi do istovremenog gibanja atoma od i prema centralnom atomu, dok kod antisimetričnih istežnih vibracija dolazi do naizmjeničnog gibanja atoma od i prema centralnom atomu.

Slika 3. Istezne vibracije metilenske skupine ( $-\text{CH}_2-$ ).<sup>21</sup>

Kod deformacijskih vibracija razlikuju se: a) striženje (engl. *scissoring*,  $\delta_{sc}$ ) pri čemu dolazi do gibanja atoma koji zatvaraju kut u suprotnom smjeru u ravnini, b) zibanje (engl. *rocking*,  $\delta_{rc}$ ) gdje dolazi do kretanja atoma koji zatvaraju kut u istom smjeru u ravnini, c) klaćenje (engl. *wagging*,  $\delta_{wg}$ ) gdje dolazi do kretanja atoma koji zatvaraju kut u istom smjeru izvan ravnine i d) uvijanje (engl. *twisting*,  $\delta_{tw}$ ) gdje se atomi koji zatvaraju kut kreću u suprotnom smjeru izvan ravnine (slika 4).

Slika 4. Deformacijske vibracije metilenske skupine ( $-\text{CH}_2-$ ).<sup>21</sup>

Položaj vrpce u IR spektru ( $\tilde{\nu}$ ) funkcija je jačine veze ( $k$ ) i reducirane mase ( $\mu$ ) istraživane funkcijske skupine:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (1)$$

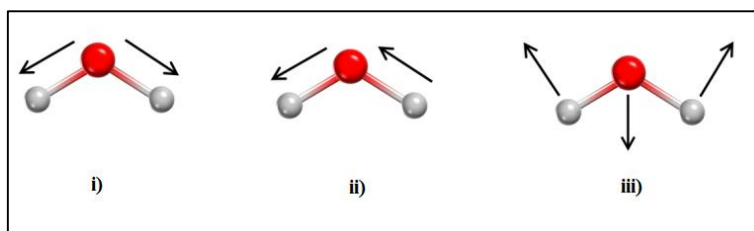
Osim položaja vrpce ( $\tilde{\nu}$ ), jedan od njezinih najvažnijih obilježja je intenzitet koji je funkcija dviju veličina: jedna je promjena dipolnog momenta uslijed apsorpcije IR zračenja (molekulsko svojstvo), a druga je koncentracija molekula (makroskopsko svojstvo) što je prikazano Lambert-Beerovim zakonom:

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot c \quad (2)$$

gdje je  $A$  aporbancija (intenzitet) vrpce (najčešće mjerena u maksimumu vrpce),  $\varepsilon$  je molarni apsorpcijski koeficijent u kojem je sadržana promjena dipolnog momenta načina vibriranja tijekom apsorpcije IR zračenja,  $b$  je duljina puta zračenja, a  $c$  je koncentracija.

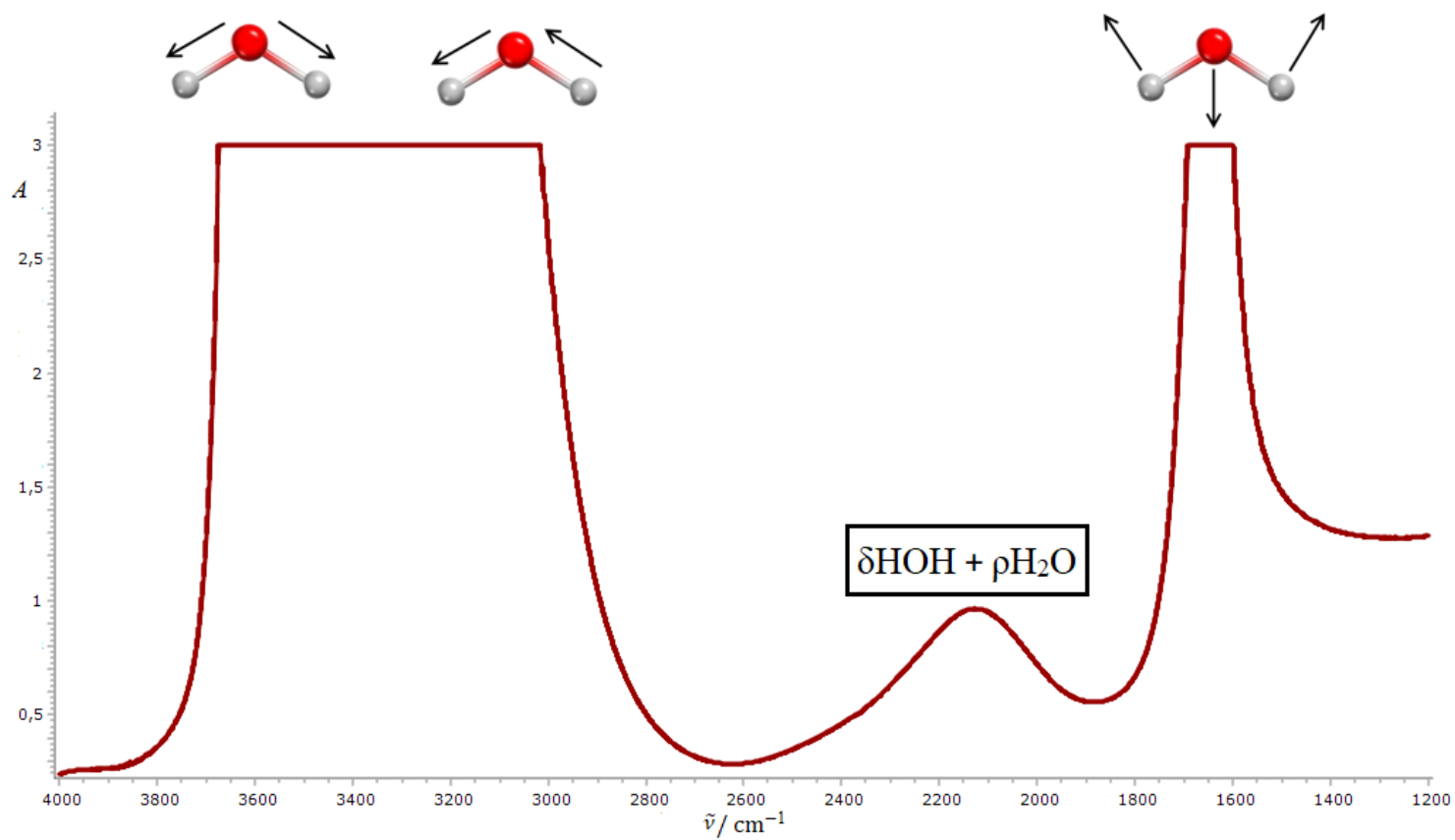
## 2.3.2. IR spektar tekuće vode

Molekula  $\text{H}_2\text{O}$  je troatomna nelinearna molekula čija su tri načina vibriranja prikazana na slici 5: i) simetrično istežanje veze O–H ( $\nu_{\text{sOH}}$ ), ii) antisimetrično istežanje veze O–H ( $\nu_{\text{asOH}}$ ) te iii) deformacija kuta HOH ( $\delta\text{HOH}$ ).



Slika 5. Tri načina vibriranja molekule  $\text{H}_2\text{O}$ .

Apsorpcijski IR spektar tekuće  $\text{H}_2\text{O}$  izmjeren FT-IR spektrometrom (ćelija s prozorima od  $\text{CaF}_2$  duljine puta  $d = 48,48 \mu\text{m}$ ) pri  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  prikazan je na slici 6. U njemu je vidljiva široka intenzivna vrpca u području valnih brojeva  $3800\text{--}2800 \text{ cm}^{-1}$  koja proizlazi iz preklapanja vrpca koje potječu od simetričnog i antisimetričnog istežanja O–H veze ( $\nu_{\text{(a)sOH}}$ ) te vrpca s maksimumom pri oko  $1600 \text{ cm}^{-1}$  koja odgovara vrpca deformacije HOH ( $\delta\text{HOH}$ ). Apsorpcijski IR spektar tekuće  $\text{H}_2\text{O}$  sadrži i vrlo široku vrpcu sa slabo izraženim maksimumom pri oko  $2130 \text{ cm}^{-1}$  asigniranu kao kombinacijsku vrpcu linearnog svijanja HOH ( $\delta\text{HOH}$ ) i libracije molekula  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\rho\text{H}_2\text{O}$ ).<sup>3</sup>

Slika 6. Apsorpcijski IR spektar tekuće  $\text{H}_2\text{O}$ .

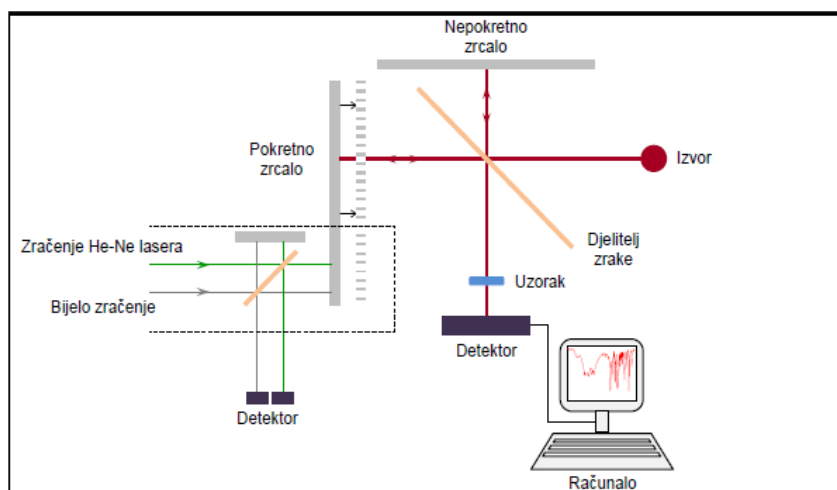


Libracije ( $\rho$ ) se, u sustavima koji sadrže HB, pretežno javljaju pri niskim valnim brojevima. Primjerice, libracije kod dimera octene kiseline opažene su pri niskom valnom broju ( $\tilde{\nu} = 230 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>18</sup>. Nasuprot tome, libracije molekula  $\text{H}_2\text{O}$ , kao posljedica vibriranja HB mreže, opažene su pri vrlo visokim valnim brojevima u ledu ( $\tilde{\nu} = 830 \text{ cm}^{-1}$ ) i u tekućoj  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\tilde{\nu} = 700 \text{ cm}^{-1}$ ). Zbog male vrijednosti momenta inercije molekule  $\text{H}_2\text{O}$ , libracije u ledu imaju ograničenu amplitudu rotacije te se mogu smatrati vibracijama, a ne zakočenim rotacijama. Prelaskom iz čvrste u tekuću fazu povećava se amplituda zakočenih rotacija te dolazi do savijanja HB mreže u tekućoj  $\text{H}_2\text{O}$ . Spomenuto savijanje je dinamično i oscilira pri frekvenciji oko 21 013 Hz, što odgovara valnom broju približno oko  $700 \text{ cm}^{-1}$ , odnosno karakterističnom valnom broju zakočenih rotacija u tekućoj  $\text{H}_2\text{O}$ .<sup>3</sup>

Uvid u dinamiku HB mreža i reorijentacija molekula  $\text{H}_2\text{O}$  su važne u brojnim procesima poput prijenosa protona te hidratacije makromolekula, a suvremeni način istraživanja takvih događaja nerijetko uključuje korištenje vremenski razlučive infracrvene spektroskopije te simulacije molekulske dinamike.<sup>22</sup> Budući da se u okviru ovog diplomskog rada utjecaj iona na HB mrežu molekula  $\text{H}_2\text{O}$  istražuje linearnom FT-IR spektroskopijom, više će se pažnje u nastavku posvetiti tome svojstvenoj instrumentaciji.

## 2.3.3. FT-IR spektrometar

Najvažniji dijelovi FT-IR spektrometa su: izvor, interferometar (koji čine pokretno i nepokretno zrcalo te djelitelj zračenja), detektor te komora za uzorak (slika 7.):



Slika 7. Shematski prikaz FT-IR spektrometra.<sup>21</sup>

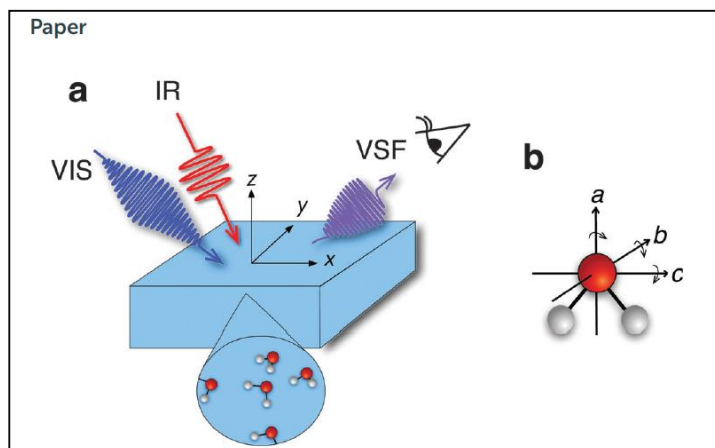
Kao izvor zračenja u MIR-u najčešće se koriste globarovi (silicijev karbid, SiC) te Nernstov (cirkonijev oksid s dodatkom oksida drugih metala rijetkih zemalja, ZrO<sub>2</sub>) štapić. Zračenje iz termičkog izvora pada na djelitelj zrače (najčešće od KBr-a ili CsI-a) pri čemu se 50% zračenja propušta prema pokretnom zrcalu, a 50% upadnog zračenja reflektira prema nepokretnom zrcalu. Zračenje koje je došlo do oba zrcala se reflektira i vraća nazad do djelitelja zrače pri čemu ta dva snopa interferiraju destruktivno ili konstruktivno, ovisno o tome da li su valovi u fazi ili ne, odnosno o razlici u prijeđenom putu zrače. Svaki položaj pomičnog zrcala odgovara jednoj određenoj valnoj duljini, odnosno valnom broju, a njegov položaj određuje se pomoću He-Ne lasera.

Komora za uzorak je dio spektrometra u koji se uzorak stavlja na put zračenju u ili na različitom priboru ovisno o sustavu/uzorku koji se istražuje. Iako se mjerenje transmisijskih FT-IR spektara najčešće primjenjuje, u slučaju sustava koji jako apsorbiraju IR zračenje koristi se i prigušena totalna refleksija (engl. *Attenuated Total Reflection*, ATR). Tako se prilikom istraživanja H<sub>2</sub>O (odnosno vodenih otopina), koja jako apsorbira IR zračenje, često koristi upravo ATR da bi se mogli analizirati vrpce H<sub>2</sub>O koji potječu od  $\nu_{(a)s}OH$  i  $\delta HOH$  (slika D1 u Dodatku). Alternativa takvom načinu je korištenje teške vode (D<sub>2</sub>O) kod koje su vrpce

$\nu_{(a)sOD}$ ) i  $\delta DOD$  ne samo slabijeg intenziteta (zbog nižeg  $\epsilon$  odgovarajućih načina vibriranja), već su, što je puno važnije, pomaknuti prema nižim valnim brojevima (slika D2 u Dodatku) čime omogućavaju opažanje vrpce funkcijskih skupina koji se preklapaju s  $\nu_{(a)sOH}$ ) i  $\delta HOH$ . Naposljetku, ukoliko je upravo kombinacijska vrpca  $H_2O$  od interesa u istraživanju vodenih otopina, moguće je snimati transmisijske spektre otopina pripremljenih u  $H_2O$ , no s time da se koriste kivete s kratkim duljinama puta zračenja.

Nakon prolaska kroz uzorak zračenje dolazi do detektora, najčešće termičkih detektora, poput deuteriranog triglicin sulfata (DTGS), koji radi pri sobnoj temperaturi ili onih osjetljivijih koji se hlade tekućim dušikom (engl. *Mercury Cadmium Telluride*, MCT), a pretvaraju optički signal u električni signal. U FT-IR spektrometrima zračenje svih frekvencija iz IR izvora pada na detektor istovremeno što je velika prednost u odnosu na disperzivne spektrometre gdje zračenje pojedinih frekvencija padaju jedna po jedna, čime se vrijeme snimanja spektra produljuje.<sup>23</sup> Na detektoru se registrira signal, nakon čega se opaža interferogram koji prikazuje ovisnost intenziteta IR zračenja o pomaku pokretnog zrcala. Fourierovim transformacijama se interferogram prevodi u spektar.

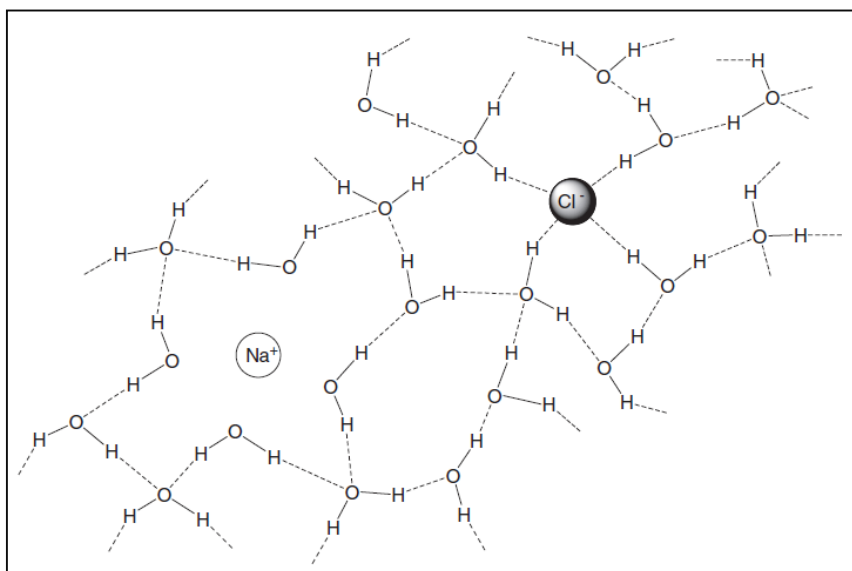
Osim opisanog spektrometra, koji je prikladan za dobivanje linearnih FT-IR spektara uzoraka koji prikazuju ponašanje molekula  $H_2O$  u gomili (engl. *bulk*), postoje tehnike kojima se može pratiti struktura, odnosno dinamika molekula  $H_2O$  koje se, primjerice, nalaze na površini izložene zraku. Libracije  $H_2O$  ( $\rho H_2O$ ) na granici  $H_2O$ /zrak mogu se istraživati pomoću vibracijske zbirne frekvencijske spektroskopije, (engl. *vibrational sum-frequency*, VSF) (slika 8)<sup>8</sup> budući da se VSF signal  $H_2O$  koja se nalazi na granici sa zrakom razlikuje od signala  $H_2O$  u gomili.<sup>8</sup> Tako je nađeno da je valni broj libracije  $H_2O$  koja se nalazi na granici sa zrakom ( $\tilde{\nu} = 834 \text{ cm}^{-1}$ ) znatno viši od valnog broja libracije  $H_2O$  u gomili ( $\tilde{\nu} = 700 \text{ cm}^{-1}$ ) pri istoj temperaturi. Budući da je frekvencija libracije proporcionalna krutosti rotacijskog potencijala  $H_2O$ , povećanje valnog broja sugerira da prekidanje HB mreže na granici usporava rotaciju  $H_2O$  oko netaknutih HB.<sup>8</sup>



Slika 8. Eksperimentalna shema za VSF mjerenja: a) IR, vidljive (Vis) i VSF zrake se šire u ravnini  $x - z$ . b) Prikaz pojedinačne molekule  $H_2O$  (u koordinatnom sustavu) koji pokazuje tri moguće libracije.<sup>8</sup>

## 2.4. Vodene otopine soli

Otapanje soli (MX) u H<sub>2</sub>O (hidratacija) događa se u dva koraka: i) ionizacija soli MX u kation M<sup>+</sup> i anion X<sup>-</sup> te ii) solvatacija aniona X<sup>-</sup> i kationa M<sup>+</sup> s molekulama H<sub>2</sub>O. Primjer otapanja NaCl prikazan je na slici 9. Prilikom otapanja NaCl ion Cl<sup>-</sup> uspostavlja četiri HB s molekulama H<sub>2</sub>O oko sebe dok Na<sup>+</sup> ion prihvaća četiri ili pet molekula H<sub>2</sub>O oko sebe.<sup>3</sup> Općenito, kad su kation i anion slične veličine kao molekula H<sub>2</sub>O oni neće pretjerano utjecati na samu HB mrežu.



Slika 9. Na<sup>+</sup> kation i Cl<sup>-</sup> anion solvatiran s molekulama H<sub>2</sub>O.<sup>3</sup>

U najopćenitijem smislu, energija interakcije ( $E$ ) između molekule H<sub>2</sub>O i različitih iona odnosno drugih molekula H<sub>2</sub>O se može prikazati preko izraza:<sup>24</sup>

monopol (ion) – dipol interakcije

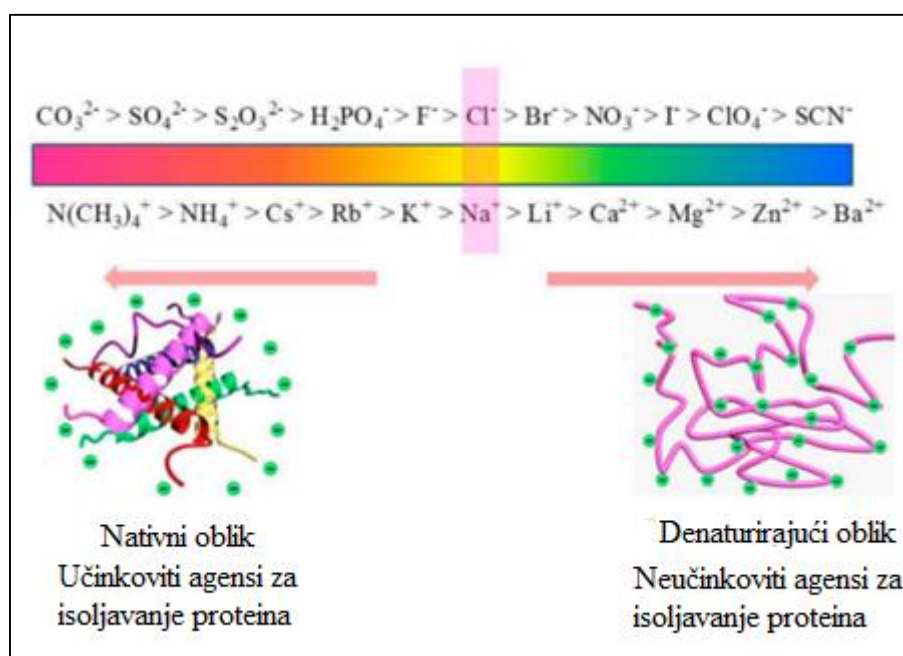
$$E = \frac{q \cdot \mu \cdot \theta}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot r^2} \quad (3)$$

dipol – dipol interakcije

$$E = \frac{\mu_1 \cdot \mu_2 \cdot \cos\theta}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot r^3} \quad (4)$$

U izrazima (3) i (4)  $\epsilon_0$  je apsolutna permitivnost ( $8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1}$ )<sup>24</sup>,  $\epsilon_r$  je relativna permitivnost medija ( $\sim 80$  za  $\text{H}_2\text{O}$  na  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ )<sup>24</sup>, nadalje, u izrazu (3)  $q$  je naboj iona (monopol),  $\mu$  je dipolni moment molekule  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $r$  je udaljenost među njima (odnosno njihovih težišta), a  $\theta$  je kut između težišta dipolnog momenta  $\text{H}_2\text{O}$  molekule i centra udaljenosti između iona i H-atoma molekule  $\text{H}_2\text{O}$ ; naposljetku, u izrazu (4)  $\mu_1$  i  $\mu_2$  su dipolni momenti susjednih  $\text{H}_2\text{O}$  molekula (odnosno molekule  $\text{H}_2\text{O}$  i dipolnog momenta iona),  $r$  je udaljenost između njihovih težišta,  $\theta$  je kut koji je (komplicirana) funkcija relativne orijentacije dvaju dipolnih momenata.

Jedna od najpoznatijih klasifikacija iona prema njihovom utjecaju na HB mrežu je poredak različitih kationa, odnosno aniona u Hofmeisterovom nizu (slika 10).<sup>25</sup>



Slika 10. Suvremena verzija kationskih i anionskih Hofmeisterovih serija.<sup>25</sup>

Istraživanjem načina na koji različiti ioni utječu na ponašanje proteina u vodenim otopinama,<sup>26</sup> Hofmeister je došao do zaključka da ioni mogu pospješiti taloženje proteina strukturirajući  $\text{H}_2\text{O}$  (engl. *kosmotropic*), odnosno da mogu potpomoći zadržavanje proteina u supernatantu destrukturirajući  $\text{H}_2\text{O}$  (engl. *chaotropic*). Prema dobivenim rezultatima svi anioni (ioni) s lijeve strane niza na slici 10 (primjerice,  $\text{F}^-$  te  $\text{SO}_4^{2-}$ ) su kozmotropi jer učinkovito organiziraju i strukturiraju nekoliko slojeva molekula  $\text{H}_2\text{O}$  oko sebe zbog čega su učinkoviti za isoljavanje proteina te pokazuju tendenciju stabilizirati nativnu strukturu

proteina.<sup>25</sup> Nasuprot tome, anioni (ioni) s desne strane niza na slici 10 (poput  $\Gamma^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  ili  $\text{SCN}^-$ ) ubrajaju se u skupinu iona kaotropa koji, budući da nisu učinkoviti agensi za isoljavanje, nastoje olakšati denaturaciju i odvijanje proteina. Međutim, objašnjenje „Hofmeisterovog fenomena”, iako privlačno zbog svoje jednostavnosti, donosi i ozbiljne probleme.<sup>25</sup> Tako je nađeno da podjela iona na kozmotrope i kaotrope vrijedi za anione, ali ne i za katione. Primjerice,  $\text{NH}_4^+$  koji je kaotrop, a nalazi se na strani kozmotropa ili kationi  $\text{Ca}^{2+}$  ili  $\text{Mg}^{2+}$  koji su kozmotropi, a nalaze se na strani kaotropa. Kationi prve skupine poredani su kao  $\text{H}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+/\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  u Hofmeisterovom nizu prema njihovim veličinama i površinskoj gustoći naboja. Kationi s desne strane ove serije ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) spadaju u skupinu kozmotropnih iona te mogu biti jako hidratizirani zbog svojih malih veličina i velikih gustoća površinskog naboja, dok kationi s lijeve strane ( $\text{Cs}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)^+$ ) spadaju u skupinu kaotropa i mogu biti slabo hidratizirani zbog svojih velikih veličina i niske gustoće površinskog naboja. Stoga je hidratacija  $\text{Na}^+$  i  $\text{K}^+$  kationa ključna za razumijevanje učinaka soli na  $\text{H}_2\text{O}$  jer se vjeruje da je prijelaz u Hofmeisterovom nizu s  $\text{Na}^+$  na  $\text{K}^+$  kation prijelazna točka između kozmotropa i kaotropa.<sup>27</sup> Osim toga, utvrđeno je da je proces (de)hidratacije važan u transportu  $\text{K}^+$  i  $\text{Na}^+$  iona,<sup>27</sup> što je jedan od razloga zašto se kod proučavanja učinka otapala na HB koriste natrijeve i kalijeve soli.

Raspored aniona u Hofmeisterovom nizu usko je vezan uz utjecaj električnog polja oko aniona na interakciju anion $\cdots\text{H}_2\text{O}$ .<sup>5</sup> Anioni  $\Gamma^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  i  $\text{SCN}^-$  ostvaruju slabiju interakciju s  $\text{H}_2\text{O}$  od interakcije  $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}_2\text{O}$ . Anion  $\text{ClO}_4^-$  stvara najslabiju vezu s  $\text{H}_2\text{O}$  zbog lokaliziranog negativnog naboja na središnjem Cl-atomu čime se smanjuje dostupnost aniona za HB.<sup>5</sup> Posljedično su vrpce koje stvaraju kompleksi  $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{ClO}_4^-$  i  $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}_2\text{O}$  dobro razdvojene. Na granici između dvije različite vrste iona nalazi se anion  $\text{Cl}^-$ .

Premda se u istraživanju HB mreže najčešće analiziraju vrpce koje potječu od (anti)simetričnog istezanja OH skupine  $\text{H}_2\text{O}$ ,<sup>28</sup> Verma i sur. su pokazali da i kombinacijska vrpca ( $\rho\text{H}_2\text{O} + \delta\text{HOH}$ ) s maksimumom pri oko  $2130\text{ cm}^{-1}$  može poslužiti kao prikladna vrpca koja ukazuje na strukturu i dinamiku tekuće  $\text{H}_2\text{O}$ . Iz koncentracijski ovisnih mjerenja određenih soli (u koncentracijskom rasponu uglavnom od  $1\text{ mol dm}^{-3}$  do  $5\text{ mol dm}^{-3}$ ) praćena je promjena položaja maksimuma i apsorbancije kombinacijske vrpce  $\text{H}_2\text{O}$ .<sup>5</sup> Ustanovljeno je da određeni anioni potiču pomak spomenute kombinacijske vrpce prema nižim frekvencijama u odnosu na vrpcu čiste  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\Gamma^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{Br}^-$  i  $\text{Cl}^-$ ), dok anioni poput  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  i  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  potiču pomak kombinacijske vrpce prema većim

frekvencijama, odnosno prema višim valnim brojevima u odnosu na vrpca čiste H<sub>2</sub>O. Tako je nađeno da je CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ion najviše kozmotropan, odnosno najučinkovitiji u taloženju proteina, dok je ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> je najviše kaotropan, odnosno najmanje učinkovit u njihovom taloženju.<sup>5</sup> Iako je spomenuta studija pokazala koliki potencijal sadržava kombinacijska vrpca H<sub>2</sub>O u karakterizaciji HB mreže, opaženi su i određeni nedostaci: i) unatoč visokim koncentracijama soli (što je nužno da se opaze određene promjene u signalu), mjerenja su rađena u uskom koncentracijskom rasponu (1–5 mol dm<sup>-3</sup>), ii) neke soli poput NaF (1 mol dm<sup>-3</sup>), Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2 mol dm<sup>-3</sup>) i Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (3 mol dm<sup>-3</sup>) nisu bile potpuno topljive u H<sub>2</sub>O, pa se za mjerenje koristio supernatant što znači da sve soli, odnosno njihovo međusobno ponašanje nisu u potpunosti usporedivi, iii) pri istraživanju sa solima bazičnih aniona i aprotičnih kationa nije komentiran utjecaj promjene pH vrijednosti medija na parametre kombinacijske vrpce, iv) samo za neke soli provedena je temperaturno-ovisna studija (u ne preširokom temperaturnom rasponu: 14–56 °C) ponašanja H<sub>2</sub>O, što znači da nije moguće komentirati utjecaj zagrijavanja na HB mrežu i pripadajuće temperaturno-ovisne fluktuacije za sve otopine soli.



## § 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. Materijali

U ovom diplomskom radu korištene su sljedeće kemikalije: natrijev klorid (NaCl, Gram mol, p.a.), natrijev bromid (NaBr, Kemika, p.a.), natrijev jodid (NaI, Kemika, 99%), natrijev nitrat (NaNO<sub>3</sub>, AnalaR, 99%), natrijev nitrit (NaNO<sub>2</sub>, Kemika, p.a.), natrijev acetat (CH<sub>3</sub>COONa, Kemika, p.a.), natrijev hidroksid (NaOH, Kemika, p.a.), kalijev klorid (KCl, Kemika, p.a.), kalijev bromid (KBr, Acros Organics, 99+%), kalijev jodid (KI, Kemika, p.a.), kalijev nitrat (KNO<sub>3</sub>, Merck, p.a.), kalijev nitrit (KNO<sub>2</sub>, Merck, p.a.), kalijev acetat (CH<sub>3</sub>COOK, Kemika, p.a.) i kalijev hidroksid (KOH, Kemika, p.a.). Čistoća ovdje navedenih soli povjerena je snimanjem IR spektara praha i usporedbom s referentnim podacima.<sup>29</sup> Vodene otopine ovih soli pripremljene su u vodi (Milli-Q).

### 3.2. Priprema uzoraka

Uzorci su pripremljeni vaganjem određene mase soli u Milli-Q vodi (podaci se nalaze u Tablici D1 u dodatku) tako da je njihova ionska jakost ( $I$ ) odnosno koncentracija ( $c$ ) iznosila  $1 \text{ mol dm}^{-3}$ .

pH-vrijednosti Milli-Q  $\text{H}_2\text{O}$  te vodenih otopina  $\text{NaCl} / \text{KCl}$ ,  $\text{NaBr} / \text{KBr}$ ,  $\text{NaI} / \text{KI}$ ,  $\text{NaNO}_3 / \text{KNO}_3$  iznosile su  $\sim 6,5$ . pH-vrijednost otopine  $\text{CH}_3\text{COONa}$  ( $c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) iznosila je 8,4 dok pH-vrijednost  $\text{CH}_3\text{COOK}$  ( $c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) je iznosila 8,3. Pri  $c(\text{NaNO}_2) = 1 \text{ mol dm}^{-3}$  pH-vrijednost otopine  $\text{NaNO}_2$  je iznosila 6,9, a otopine  $\text{KNO}_2$  7,8. pH-vrijednosti vodenih otopina  $\text{NaOH}$  i  $\text{KOH}$  pri  $c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$  kretale su se u rasponu 12–14.

Dodatno su priređene vodene otopine  $\text{NaOH}$  i  $\text{KOH}$  u rasponu koncentracija od  $0,001 \text{ mol dm}^{-3}$  do  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  da bi se procijenio utjecaj pH-vrijednosti otopine na izgled FT-IR spektra  $\text{H}_2\text{O}$  i posebice na spektralna obilježja kombinacijske vrcpe ( $\tilde{\nu}_{\text{maks}} \sim 2130 \text{ cm}^{-1}$ ).

### 3.3. Mjerni uređaj

Uzorci su snimljeni pomoću FT-IR spektrometra ABB Bomem MB102 opremljenog CsI optikom i DTGS detektorom. Metalni nosač u kojem je smještena ćelija prikladna za temperaturno-ovisna mjerenja hlađen je vodom, a temperatura je kontrolirana pomoću senzora spojenog s regulatorom temperature Specac 3000 Serie. Uzorci su mjereni u ćeliji s prozorima od  $\text{CaF}_2$  duljine puta  $d = 48,48 \mu\text{m}$  određene interferometrijski. Spektri  $\text{H}_2\text{O}$  i vodenih otopina soli snimani su svakih  $5 \text{ }^\circ\text{C}$  u temperaturnom intervalu od  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  do  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  uz brzinu zagrijavanja od  $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ . Svaki uzorak je mjeran tri puta. Svi su spektri prikupljeni uz razlučivanje od  $2 \text{ cm}^{-1}$ , a broj uprosječenih snimaka za spektar bio je 10. Snimljeni FT-IR spektri analizirani su pomoću programa Spectragryph v1.2.11 i Origin 8.5.



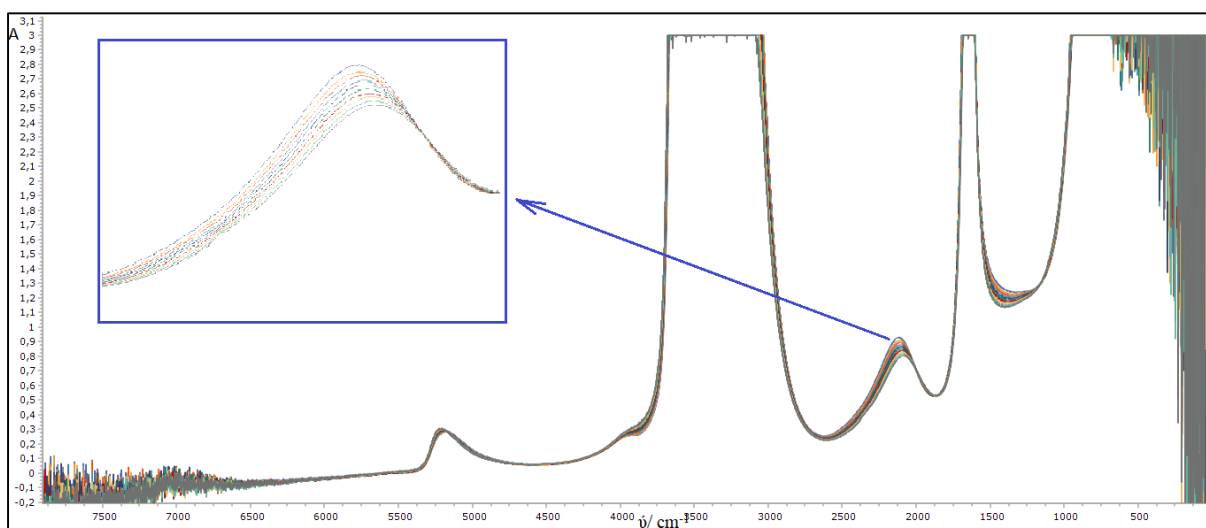
Slika 11. FT-IR spektrometar ABB Bomem MB102 i grijač s regulatorom temperatura Specac 3000 Series.<sup>20</sup>

### 3.4. Obrada i analiza FT-IR spektara

Spektri vode i vodenih otopina obrađeni su u programu Spectragryph. Obrada započinje sa setom podataka prikupljenih iz mjerenja jednog od uzoraka (npr. snimljeni spektri vodene otopine NaCl u temperaturnom intervalu 25–70 °C). Primjenom alata *Spectrum part cut off* odabran je spektralni raspon 2570–1865 cm<sup>-1</sup> kako bi se analiza spektra ograničila samo na kombinacijsku vrpce (libracija molekula H<sub>2</sub>O (ρH<sub>2</sub>O) i linearno svijanje (δHOH)) s maksimumom pri oko 2130 cm<sup>-1</sup>). Nakon toga slijedi korekcija bazne linije pomoću dvije odabrane točke minimuma apsorbancije analiziranog spektralnog područja. Šum u spektrima se uklanja primjenom *Savitzky Golay* funkcije glačanja. Odabirom alata *Analyze* ispisuju se spektralni parametri vrpce od interesa, tj. njezin položaj ( $\tilde{\nu}$ ), aporbancija ( $A$ ) i širina na polovici visine maksimuma (engl. *full width at half maximum*, FWHM). U opisanom istraživanju najkorisniji parametar bio je položaj maksimuma vrpce ( $\tilde{\nu}_{\text{maks}}$ ), dok su podaci o  $A$  i FWHM dani u dodatku. Podaci dobiveni opisanom univarijatom analizom korišteni su u svrhu svrstavanja pojedinih aniona u Hofmeisterovom nizu.

## § 4. REZULTATI I RASPRAVA

Na slici 12 prikazan je set temperaturno-ovisnih FT-IR spektara vodene otopine NaCl ( $c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) u temperaturnom rasponu od  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  do  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ . Posebno je izdvojena i uvećano prikazana kombinacijska vrpca koja podliježe univarijantnoj analizi (rezultati univarijantne analize otopina ostalih soli koncentracije,  $c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$  (KCl, NaBr / KBr, NaI / KI,  $\text{NaNO}_3$  /  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_2$  /  $\text{KNO}_2$  i  $\text{CH}_3\text{COONa}$  /  $\text{CH}_3\text{COOK}$ ) se u kvalitativnom smislu ne razlikuju od rezultata univarijantne analize vodene otopine NaCl te su stoga prikazani na slici D3 u Dodatku).

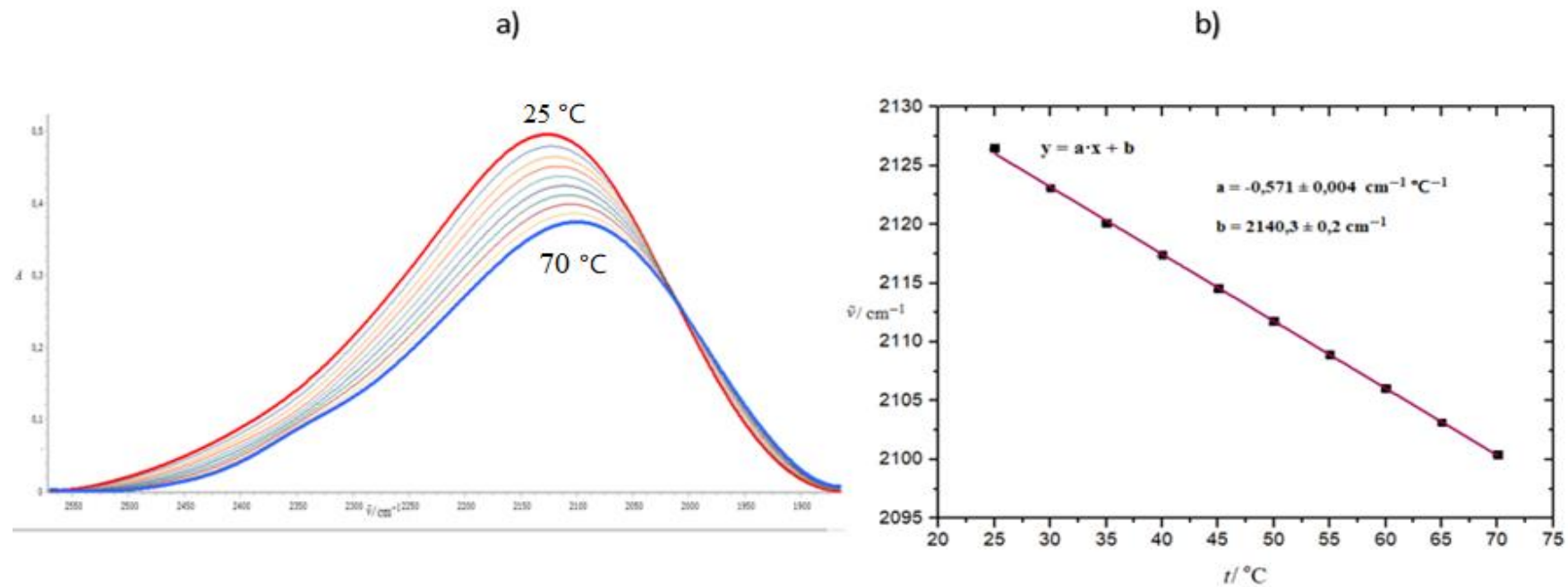


Slika 12. FT-IR spektri vodene otopine NaCl ( $c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) u temperaturnom području od  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  do  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ . Uvećano je spektralno područje od  $2570\text{--}1865 \text{ cm}^{-1}$  u kojem se nalazi kombinacijska vrpca s  $\tilde{\nu}_{\text{maks}}$  pri oko  $2130 \text{ cm}^{-1}$ .

Na slici 13.a prikazano je kako se  $\tilde{\nu}_{\text{maks}}$  kombinacijske vrpce pomiče s porastom temperature prema nižim valnim brojevima te se apsorbancija kombinacijske vrpce smanjuje s porastom temperature (vidjeti tablicu D2 u Dodatku). Ovisnost  $\tilde{\nu}_{\text{maks}}$  o temperaturi prikazana je na slici 13.b. Budući da promjena  $\tilde{\nu}_{\text{maks}}$  pokazuje linearnu ovisnost o temperaturi, primjenom jednadžbe pravca:

$$y = a \cdot x + b \quad (5)$$

izračunati su parametri a i b. Parametar a (nagib pravca) opisuje brzinu promjene položaja maksimuma s temperaturom, dok parametar b (odsječak na osi y) daje ekstrapolirani položaj  $\tilde{\nu}_{\text{maks}}$  pri 0 °C, odnosno vrijednost položaja maksimuma vrpce u spektru leda ( $\tilde{\nu}_{\text{maks}}(0^\circ\text{C})$ ). U fizikalno-kemijskom smislu b predstavlja  $\tilde{\nu}_{\text{maks}}(0^\circ\text{C})$  kombinacijske vrpce kada se mogu zanemariti translacijska i rotacijska gibanja, odnosno kad su fluktuacije u HB mreži molekula H<sub>2</sub>O s pripadajućim kationima i anionima svakako minimalne. Usporedba parametara b za kombinacijske vrpce čiste H<sub>2</sub>O i vodenih otopina soli daje do znanja koliko različiti anioni natrijevih i kalijevih soli utječu na svojstva HB mreže te koje su elektrostatske interakcije dominantne u njezinom stvaranju. Vrijednosti parametara a i b za danu sol dane su u tablici 1.

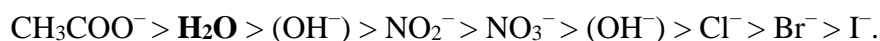


Slika 13. a) Temperaturno-ovisni FT-IR spektri (25–70 °C) vodene otopine NaCl ( $c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) u spektralnom području kombinacijske vrpce (2580–1880  $\text{cm}^{-1}$ ). b) Rezultati univarijatne analize.

Tablica 1. Parametri izračunati linearnom regresijom rezultata ( $a$  - nagib pravca i  $b$  - odsječak na osi  $y$ ) nakon provedene univarijatne analize u spektralnom području od  $2570\text{ cm}^{-1}$  do  $1865\text{ cm}^{-1}$ . Parametri su poredani prema padajućoj vrijednosti parametra  $b$ , a kao referenca uzeta je čista  $\text{H}_2\text{O}$ .

Sol	$a / \text{cm}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	$b / \text{cm}^{-1}$
$\text{CH}_3\text{COOK}$	$-0,596 \pm 0,003$	$2156,4 \pm 0,2$
$\text{CH}_3\text{COONa}$	$-0,626 \pm 0,004$	$2156,0 \pm 0,2$
<b><math>\text{H}_2\text{O}</math></b>	<b><math>-0,678 \pm 0,004</math></b>	<b><math>2152,5 \pm 0,2</math></b>
$\text{NaNO}_2$	$-0,646 \pm 0,008$	$2148,6 \pm 0,3$
$\text{KNO}_2$	$-0,641 \pm 0,007$	$2147,6 \pm 0,3$
$\text{NaOH}$	$-0,657 \pm 0,006$	$2143,6 \pm 0,2$
$\text{KNO}_3$	$-0,628 \pm 0,006$	$2143,0 \pm 0,3$
$\text{NaNO}_3$	$-0,604 \pm 0,007$	$2142,8 \pm 0,3$
$\text{KOH}$	$-0,63 \pm 0,01$	$2142,7 \pm 0,4$
$\text{KCl}$	$-0,592 \pm 0,006$	$2140,6 \pm 0,3$
$\text{NaCl}$	$-0,571 \pm 0,004$	$2140,3 \pm 0,2$
$\text{NaBr}$	$-0,600 \pm 0,007$	$2139,4 \pm 0,3$
$\text{KBr}$	$-0,608 \pm 0,006$	$2136,9 \pm 0,3$
$\text{NaI}$	$-0,628 \pm 0,006$	$2135,2 \pm 0,2$
$\text{KI}$	$-0,626 \pm 0,007$	$2133,7 \pm 0,4$

Kada se anioni poredaju s obzirom na vrijednost  $\tilde{\nu}_{\text{maks}}$  pri  $0\text{ }^\circ\text{C}$  ( $\tilde{\nu}_{\text{maks}}(0^\circ\text{C})$ ), preciznije, prema padajućoj vrijednosti (tablica 1), dolazi se do sljedećeg niza:

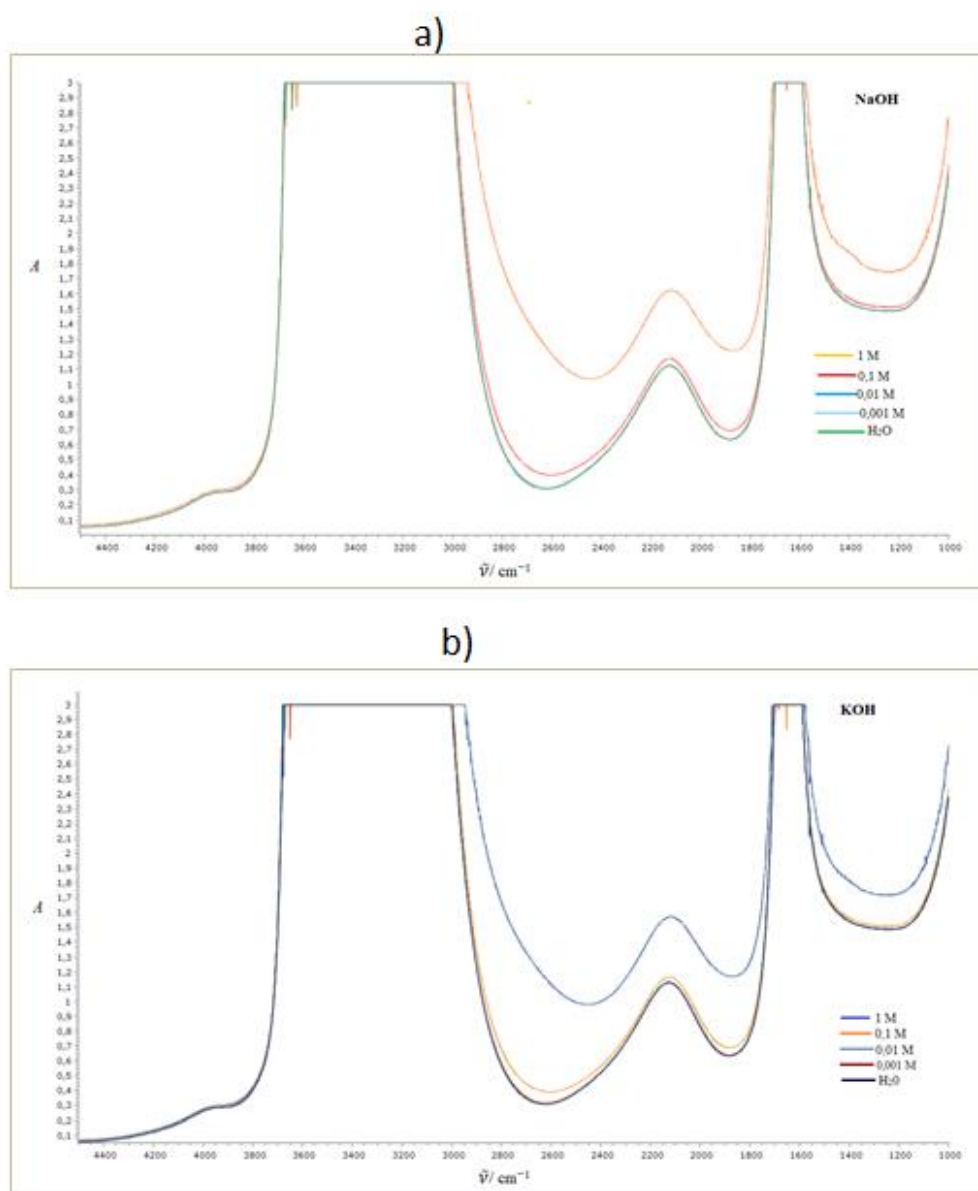


Prvo što se uočava je da se, prema vrijednosti  $\tilde{\nu}_{\text{maks}}(0^\circ\text{C})$ , acetat se nalazi pri najvišem valnom broju. Budući da je to jedini anion s hidrofobnom skupinom ( $-\text{CH}_3$ ), čini se da je specifična hidrofobna hidracija glavni čimbenik po kojem se razlikuje  $\tilde{\nu}_{\text{maks}}(0^\circ\text{C})$   $\text{CH}_3\text{COO}^-$  od  $\tilde{\nu}_{\text{maks}}(0^\circ\text{C})$  ostalih iona.<sup>30</sup> Nakon njega slijedi  $\tilde{\nu}_{\text{maks}}(0^\circ\text{C})$  same  $\text{H}_2\text{O}$  (koja je referenca i stoga je



podebljana), što znači da HB mreža između molekula H<sub>2</sub>O je izgledno jača od one koja je ometena prisustvom drugih aniona. Vrijednosti  $\tilde{\nu}_{\text{maks}}(0^\circ\text{C})$  su za NO<sub>2</sub><sup>-</sup> i NO<sub>3</sub><sup>-</sup> odnosno hidroksidni anion (OH<sup>-</sup>) donekle izmiješane (u nastavku će se detaljnije komentirati), a utjecaj halogenih iona (Cl<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>) na HB mrežu, prema vrijednosti  $\tilde{\nu}_{\text{maks}}(0^\circ\text{C})$  nalazi se na kraju dobivenog niza. Izuzev CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> koji se nalazi na jednom kraju dobivenog niza (te nedefiniranog položaja OH<sup>-</sup>), anioni u nizu su poredani sukladno tome na koji način njihovi električni momenti (monopolni, odnosno dipolni moment) ostvaruju interakciju s električnim momentima<sup>31,32</sup> dominantne molekulske vrste u otopini, odnosno s električnim momentima H<sub>2</sub>O (vidjeti izraze 3 i 4 u poglavlju 2.4). Kao što je rečeno u poglavlju 2.1, molekula H<sub>2</sub>O je dipol i u opisu njene elektrostatske interakcije s drugim molekulama H<sub>2</sub>O vodeći član je onaj koji proizlazi iz dipol-dipol interakcije (H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>O). Budući da NO<sub>2</sub><sup>-</sup> i NO<sub>3</sub><sup>-</sup> posjeduju i monopolni (zbog ukupnog negativnog naboja) i dipolni (zbog raspodjele naboja unutar pojedine jedinice) moment, u njihovoj interakciji s molekulama H<sub>2</sub>O je, po svemu sudeći, interakcija među dipolima (nitrit/nitrat-H<sub>2</sub>O) presudan čimbenik zbog kojeg se nalaze u nizu odmah iza same H<sub>2</sub>O. Za halogene anione (Cl<sup>-</sup> > Br<sup>-</sup> > I<sup>-</sup>)  $\tilde{\nu}_{\text{maks}}(0^\circ\text{C})$  je ne samo niža u odnosu na ostale već je i poredana po veličini, što se objašnjava time da su posrijedi sferni anioni koji će ostvariti elektrostatsku interakciju s H<sub>2</sub>O preko svojih monopolnih momenata. Osim što se dobiveni niz aniona može objasniti preko elektrostatskih interakcija između pojedinog aniona i H<sub>2</sub>O, valja komentirati i činjenicu da i masa pojedinog aniona (sukladno relaciji (1) u poglavlju 2.3) može igrati ulogu u vrijednosti  $\tilde{\nu}_{\text{maks}}(0^\circ\text{C})$ . Budući da je I<sup>-</sup> najteži anion (a slijede ga ostali halogeni ioni te nitrati i nitriti), izgledno je i da je dobiveni poredak aniona u određenoj mjeri i funkcija njihove mase. Međutim, s obzirom na odstupanje CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> u tom kontekstu, smatra se da interakcija određenog električnog momenta pojedinog aniona s dipolnim momentom molekule H<sub>2</sub>O igra presudnu ulogu u njihovom poretku. Budući da se ovdje dobiveni poredak aniona ne slaže savršeno s poretkom u Hofmeisterovom nizu (slika 10), čini se da se analizom kombinacijske vrpce H<sub>2</sub>O iz FT-IR spektara dobiva poredak aniona u elektrostatskom smislu, odnosno općenitijem nego što je to Hofmeister prikazao.<sup>33</sup>

Sljedeća pojava koju valja diskutirati je zagonetan (fluidni) položaj  $\text{OH}^-$  iona. Studije koje su do sada rađene  $\text{OH}^-$  anion svrstavaju u kozmotrope,<sup>34</sup> ali na temelju ovih rezultata, s obzirom na to da je smješten u blizini  $\text{NO}_2^-$  i  $\text{NO}_3^-$  aniona, proizlazi da je  $\text{OH}^-$  kaotrop. Da bi se stekao bolji uvid u utjecaj  $\text{OH}^-$  iona na HB mrežu, odnosno utjecaj pH vrijednosti medija, provedena je i koncentracijska studija FT-IR spektara NaOH/KOH (slika 14).



Slika 14. a) FT-IR spektri vodenih otopina NaOH u koncentracijskom rasponu 0,001–1 mol dm<sup>-3</sup>.

b) FT-IR spektri vodenih otopina KOH u koncentracijskom rasponu 0,001–1 mol dm<sup>-3</sup>.

Za raspon koncentracija  $0,001-1 \text{ mol dm}^{-3}$  pH vrijednosti otopina se kreću u rasponu od 7 do 14 (tablica 2).

Tablica 2. pH vrijednosti vodenih otopina NaOH i KOH u koncentracijskom rasponu od  $0,001-1 \text{ mol dm}^{-3}$ .

$c(\text{NaOH/ KOH}) / \text{mol dm}^{-3}$	pH (NaOH)	pH (KOH)
<b>0</b>	7	7
<b>0,001</b>	7	7
<b>0,01</b>	11	11
<b>0,1</b>	~ 12	~ 13
<b>1</b>	~ 13	~ 14

FT-IR spektri NaOH i KOH pri nižim koncentracijama ( $0,001 \text{ mol dm}^{-3}$  i  $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ , pri kojima je pH vodenih otopina hidroksida oko 7) izgledaju jednako kao i FT-IR spektar  $\text{H}_2\text{O}$ . Povećanjem koncentracije ( $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  i  $1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) vodenih otopina hidroksida povećava se i pH pripremljenih vodenih otopina (12–14) što naročito pri  $c(\text{NaOH/KOH}) \approx 1 \text{ mol dm}^{-3}$  ostavlja značajan trag u spektru; detaljnije, dolazi do značajnog podizanja čitavog spektra od bazne linije i smanjenja poluširine vrpce (FWHM; vidjeti tablicu u D3 u Dodatku). Razlog tomu je povećanje koncentracije  $\text{OH}^-$  iona u otopini te njegov utjecaj na prijenos protona u HB mreži.<sup>35</sup> S obzirom i na pomak položaja maksimuma vrpce prema nižim valnim brojevima u odnosu na  $\text{H}_2\text{O}$  opravdano je svrstan u kaotrope.

Osim utjecaja aniona na HB mrežu teoretski bi se mogao diskutirati i utjecaj kationa, no u ovom su slučaju kationi  $\text{Na}^+$  i  $\text{K}^+$  suviše slični da bi se mogla zabilježiti razlika u pojedinom parametru.<sup>36</sup>

Naposljetku, da bi se utjecaj različitih aniona na HB mrežu podrobnije analizirao, potrebno je provesti složeniju analizu dobivenih spektara. S tim ciljem, upotreba multivarijatne analize krivulje s alternirajućim najmanjim kvadratima i evolucijskom faktorskom analizom (engl. *Multivariate curve analysis with alternating least squares and evolving factor analysis*, MCR-ALS s EFA) bi mogla predstavljati alat s kojim bi se utjecaj aniona na HB mrežu i njezine fluktuacije s promjenom temperature mogao temeljitije okarakterizirati.

## § 5. ZAKLJUČAK

Provedena je FT-IR studija niza vodenih otopina natrijevih i kalijevih soli koje su sadržavale različite anione ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  i  $\text{OH}^-$ ) koncentracije  $c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$  u temperaturnom rasponu 25–70 °C. U srednjem IR području praćena je relativno široka vrpca srednjeg intenziteta s maksimumom pri oko  $2130 \text{ cm}^{-1}$  koja je asignirana kao kombinacija svijanja molekule  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\delta\text{H}_2\text{O}$ ) i libracija (zakočenih rotacija) molekula  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\rho\text{H}_2\text{O}$ ). Najvažniji parametar određen univarijatom analizom spomenute vrpce je položaj maksimuma vrpce ( $\tilde{\nu}_{\text{maks}}$ ) koji pokazuje linearnu ovisnost o temperaturi. Ekstrapolacijom dobivenog pravca određen je  $\tilde{\nu}_{\text{maks}(0 \text{ °C})}$  koji ukazuje na to kako pojedini anion utječe na HB mrežu kada su sva gibanja osim vibracijskih svedena na minimum. Sukladno vrijednostima  $\tilde{\nu}_{\text{maks}(0 \text{ °C})}$  acetatni anion nađen je na jednom kraju niza aniona, a halogeni ioni na suprotnom kraju. Poredak aniona je vođen prirodom elektrostatskih interakcija pojedinog aniona i molekule  $\text{H}_2\text{O}$  i djelomično se podudara s poretkom aniona u Hofmeisterovom nizu. Dodatno je ispitan utjecaj  $\text{OH}^-$  aniona na HB mrežu čime je  $\text{OH}^-$  svrstan u kaotrope. Radi što detaljnijeg uvida u utjecaj aniona na HB mrežu, preporuča se provesti multivarijatom analizu kombinacijske vrpce u snimljenim FT-IR spektrima.

## § 6. LITERATURNI IZVORI

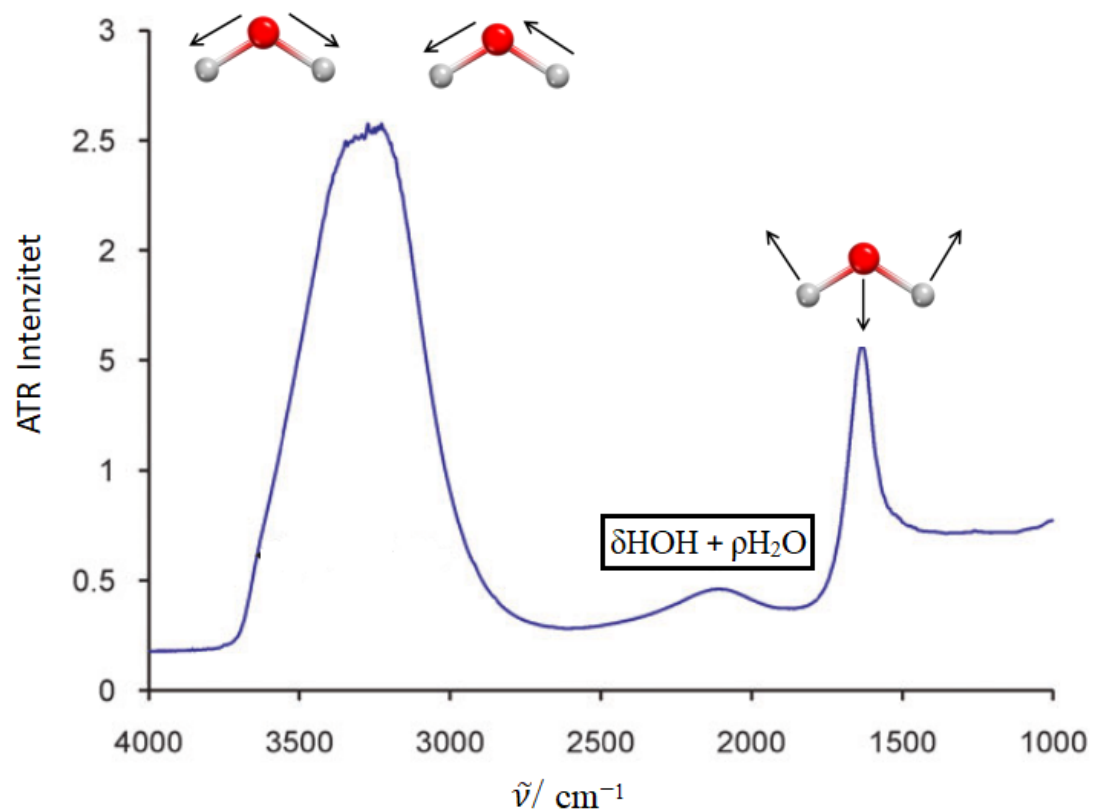
1. E. Žic, I. Gobin, L. Batičić, *Structural analysis of a water molekule and its physical properties*, Građevinski Fakultet, Sveučilište u Rijeci, Rijeka, 2020, Zbornik radova str. 99–117.
2. D. Laage, T. Elsaesser, J. T. Hynes, *Chem. Rev.* **117** (2017) 10694–10725.
3. Y. Maréchal, *The Hydrogen Bond and the Water Molecule*, Elsevier Science, Amsterdam, 2007, str. 215–248.
4. Y. Maréchal, *The Hydrogen Bond and the Water Molecule*, Elsevier Science, Amsterdam, 2007, str. 195–213.
5. P. K. Verma, A. Kundu, M. S. Poretz, C. Dhoonmoon, O. S. Chegwidden, C. H. Londergan, M. Cho, *J. Phys. Chem. B.* **122** (2018) 2587–2599.
6. M. J. V. Clausen, H. Poulsen, *Met. Ions Life Sci.* **12** (2013) 41–67.
7. F. Vidal, A. Tadjddline, *Rep. Prog. Phys.* **68** (2005) 1095–1127.
8. Y. Tong, T. Kampfrath, R. K Campen, *Phys.Chem.Chem.Phys.* **18** (2016) 18424–18430.
9. M. Tanaka, G. Girarad, R. Davis, A. Peuto, N. Bignell, *Metrologia*, **38** (2001) 301–309.
10. <https://www.toppr.com/ask/en-ch/question/why-is-the-density-of-ice-lower-than-that-of-water/> (datum pristupa 26. 10. 2021.).
11. <https://royalbcmuseum.bc.ca/exhibits/living-landscapes/thomp-ok/env-changes/water/introduction.html> (datum pristupa 25. 8. 2021.).
12. N. B. Vargaftik, B. N. Volkov, L. D. Voljak, *J. Phys. Chem. Ref.* **12** (1983) 817–820.
13. M. Huš, T. Urbic, *J. Chem. Phys.* **136** (2012) 144305.
14. K. Molčanov, *Struktura i dinamika vodikovih veza u kristalima supstituiranih kinona*, Doktorski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2008, str. 4–19.

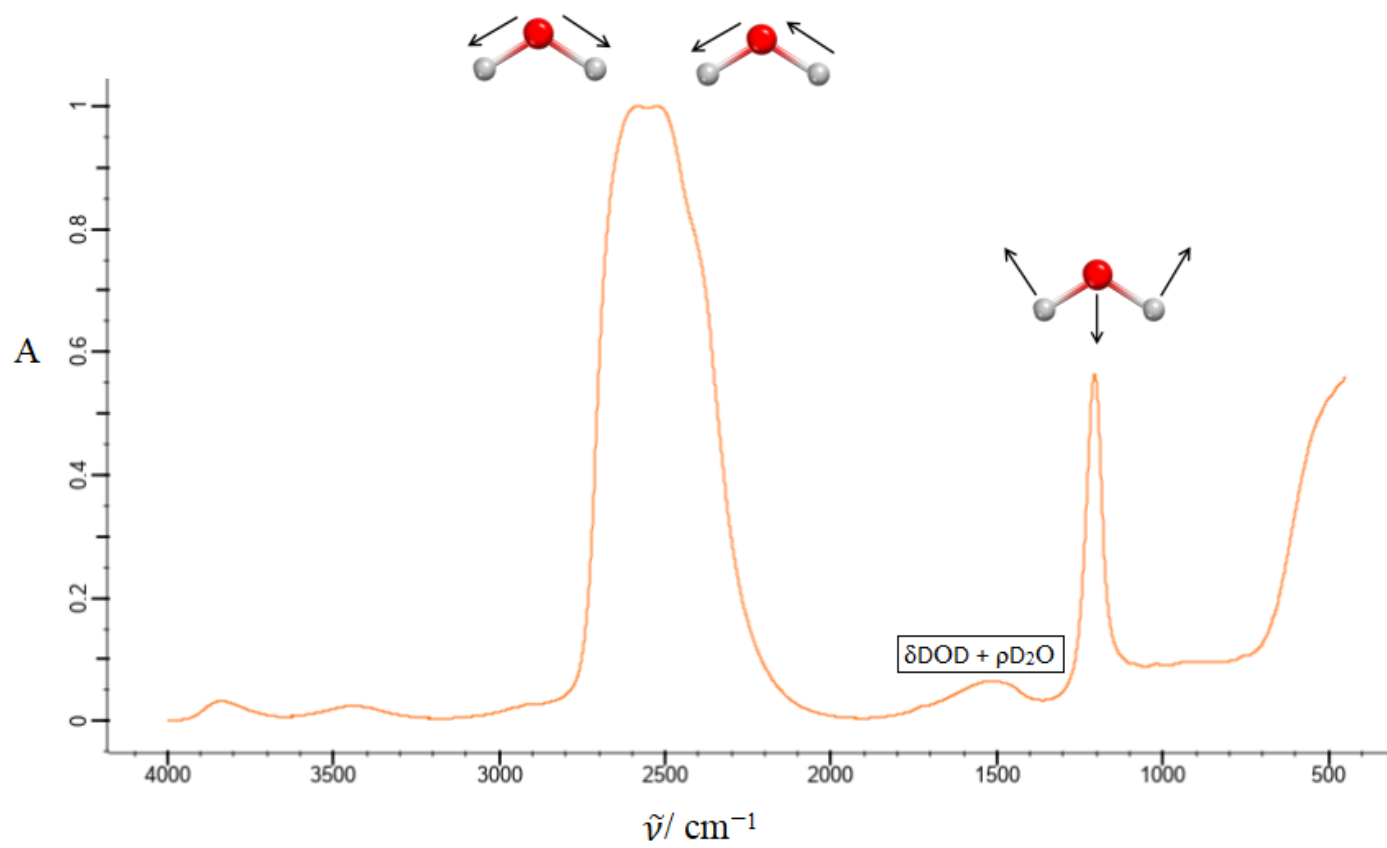
15. K. Pičuljan, *Struktura i vodikove veze derivate tiosemikarbazona u otopini*, Doktorski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2014, str. 33.
16. D. Vojta, I. Matanović, G. Kovačević, G. Baranović, *Spectrochim Acta Part A*. **132** (2014) 215–224.
17. J. A. Ibers, *J. Phys. France*. **25** (1964) 474–477.
18. K. Kajiwara, F. Franks, P. Echlin, A. Greer, *L. Pharm. Res.* **16** (1999) 1441–1448.
19. G. Lihtar, *Infracrvena spektroskopija kolesterola*, Završni rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2017, str. 3.
20. P. Maleš, *Određivanje temperature faznih prijelaza fosfokolinskih i fosfoetanolaminskih liposoma FT-IR spektroskopijom i diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom*, Diplomski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2020, str. 14.
21. [https://moodle.srce.hr/20202021/pluginfile.php/4575098/mod\\_resource/content/1/PVS\\_Uvod.pdf](https://moodle.srce.hr/20202021/pluginfile.php/4575098/mod_resource/content/1/PVS_Uvod.pdf) (datum pristupa 26. 8. 2021.).
22. D. Laage, J. T. Hynes, *Science*, **311** (2006) 831–835.
23. A. Perešin, *Identifikacija polimernih ambalažnih materijala FTIR spektroskopijom*, Završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2015, str. 6.
24. <https://www.pmf.unizg.hr/download/repository/predavanje2-MOLEKULSKE-INTERAKCIJE.pdf> (datum pristupa 23. 10. 2021.).
25. H. I. Okur, J. Hladílkova, K. B. Rembert, Y. Cho, J. Heyda, J. Dzubiella, P. S. Cremer, P. Jungwirth, *J. Phys. Chem. B*. **121** (2017) 1997–2014.
26. F. Perakis, L. De Marco, A. Shalit, F. Tang, Z. R. Kann, T. D. Kühne, R. Torre, M. Bonn, Y. Nagat, *Chem. Rev.* **116** (2016) 7590–7607.
27. R. Z. Li, Z. Zeng, G. L. Hou, H. G. Xu, X. Zhao, Y. Q. Gao, W. J. Zheng, *J. Chem. Phys.* **145** (2016) 184307.
28. B. Athokpam, S. G. Ramesh, R. H. McKenzie, *Chem. Phys.*, **488** (2017) 43–54.
29. R. A. Nyquist, R. O. Kagel, *Infrared Spectra of Inorganic Compounds (3800–45 cm<sup>-1</sup>)*, Academic Press, New York, 1971, str. 48–495.
30. J. G. Davis, K. P. Giersza, P. Wang, D. Ben-Amotz, *Nature*, **491** (2012) 582–585.

31. A. Aguado, P. A. Madden, *J. Chem. Phys.* **119** (2003) 7471.
32. A. C. Simmonett, F. C. Pickard, H. F. Schaefer, B. R. Brooks, *J. Chem. Phys.* **140** (2014) 184101.
33. W. Kunz, J. Henle, B. Ninham, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **9** (2004) 19–37.
34. B. Kang, H. Tang, Z. Zhao, S. Song, *ACS Omega.* **12** (2020) 6229–6239.
35. M. Hellström, J. Behler, *J. Phys. Chem. Lett.* **17** (2016) 3302–3306.
36. <https://study.com/academy/answer/sodium-and-potassium-have-similar-chemical-and-physical-properties-this-is-best-explained-by-the-fact-that-both-elements-a-have-the-same-ground-state-valence-electron-configuration-b-have-low-relative-atomic-masses-c-are-in-period-1-of-the-periodic.html> (datum pristupa 21. 10. 2021.).
37. B. L. Mojet, S. Dalgaard Ebbesen, L. Lefferts, *Chem. Soc. Rev.* **39** (2010) 4643–4655.
38. <https://spectrabase.com/spectrum/7iSw3Xr2KBI> (datum pristupa 26. 10. 2021.).



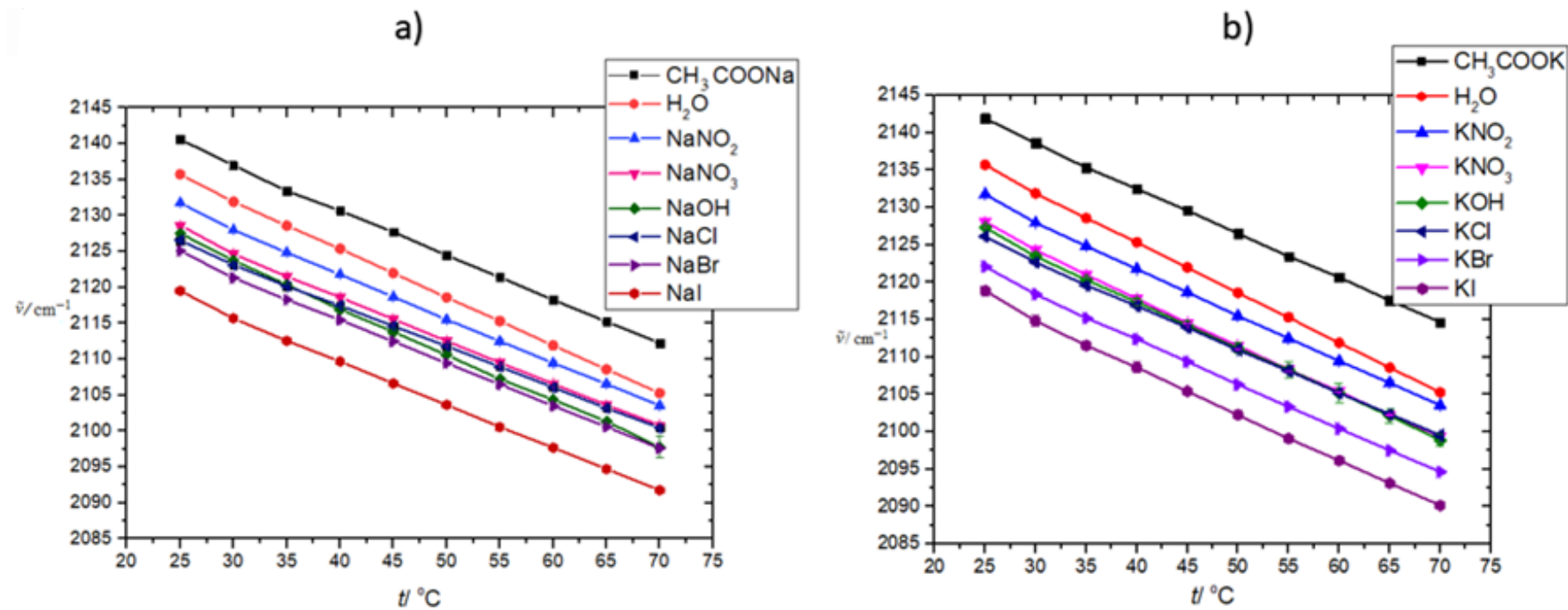
## § 7. DODATAK

Slika D1. ATR-IR spektar tekuće  $\text{H}_2\text{O}$  na  $\text{ZnSe}$ .<sup>37</sup>

Slika D2. FT-IR spektar D<sub>2</sub>O.<sup>38</sup>

Tablica D1. Podaci za pripremu uzoraka  $c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$  za FT-IR spektroskopiju otopljenih u 5 mL Milli-Q  $\text{H}_2\text{O}$ .

<b>Sol</b>	<b><math>M / \text{g mol}^{-1}</math></b>	<b>pH</b>	<b><math>m / \text{mg}</math></b>
<b>NaCl</b>	58,44	6,5	299,08
<b>NaBr</b>	102,89	6,5	507,06
<b>NaI</b>	149,89	6,5	757,09
<b>NaNO<sub>3</sub></b>	84,99	6,5	433,60
<b>NaNO<sub>2</sub></b>	69,00	6,9	338,92
<b>CH<sub>3</sub>COONa</b>	82,03	8,4	426,01
<b>NaOH</b>	40,01	12-13	257,00
<b>KCl</b>	74,55	6,5	375,23
<b>KBr</b>	119,00	6,5	594,75
<b>KI</b>	166,00	6,5	826,01
<b>KNO<sub>3</sub></b>	101,10	6,5	502,08
<b>KNO<sub>2</sub></b>	85,10	7,8	428,87
<b>CH<sub>3</sub>COOK</b>	98,14	8,3	491,00
<b>KOH</b>	56,11	~14	286,00



Slika D3. a) Rezultati univarijatne analize  $\tilde{\nu}_{\text{maks}}$  kombinacijske vrpce u FT-IR spektrima vodenih otopina natrijevih soli.

b) Rezultati univarijatne analize  $\tilde{\nu}_{\text{maks}}$  kombinacijske vrpce u FT-IR spektrima vodenih otopina kalijevih soli.

Tablica D2. Vrijednosti apsorbancije ( $A$ ) određene univarijantnom analizom kombinacijske vrpce u spektralnom području od  $2570\text{ cm}^{-1}$  do  $1865\text{ cm}^{-1}$ .

sol	$t / ^\circ\text{C}$									
	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70
<b>CH<sub>3</sub>COOK</b>	0,492 ±	0,475 ±	0,459 ±	0,446 ±	0,432 ±	0,419 ±	0,405 ±	0,393 ±	0,380 ±	0,369 ±
	0,003	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
<b>CH<sub>3</sub>COONa</b>	0,500 ±	0,481 ±	0,464 ±	0,451 ±	0,437 ±	0,422 ±	0,409 ±	0,395 ±	0,383 ±	0,371 ±
	0,001	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
<b>H<sub>2</sub>O</b>	0,504 ±	0,486 ±	0,470 ±	0,455 ±	0,440 ±	0,424 ±	0,410 ±	0,396 ±	0,382 ±	0,369 ±
	0,001	0,002	0,002	0,002	0,001	0,001	0,002	0,002	0,002	0,002
<b>NaNO<sub>2</sub></b>	0,475 ±	0,457 ±	0,442 ±	0,416 ±	0,402 ±	0,402 ±	0,386 ±	0,350 ±	0,339 ±	0,341 ±
	0,002	0,001	0,002	0,002	0,002	0,002	0,003	0,045	0,042	0,020
<b>KNO<sub>2</sub></b>	0,471 ±	0,453 ±	0,440 ±	0,427 ±	0,413 ±	0,400 ±	0,389 ±	0,377 ±	0,365 ±	0,354 ±
	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
<b>NaOH</b>	0,406	0,393 ±	0,382 ±	0,372 ±	0,362 ±	0,352 ±	0,342 ±	0,333 ±	0,324 ±	0,284 ±
	±0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,006

<b>KNO<sub>3</sub></b>	0,467 ±	0,451 ±	0,437 ±	0,424 ±	0,410 ±	0,398 ±	0,385 ±	0,373 ±	0,361 ±	0,350 ±
	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
<b>NaNO<sub>3</sub></b>	0,471 ±	0,453 ±	0,439 ±	0,427 ±	0,414 ±	0,401 ±	0,388 ±	0,377 ±	0,364 ±	0,352 ±
	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
<b>KOH</b>	0,408 ±	0,395 ±	0,385 ±	0,377 ±	0,368 ±	0,351 ±	0,283 ±	0,277 ± 0,1	0,296 ± 0,1	0,322 ±
	0,001	0,001	0,002	0,003	0,004	0,02	0,001			0,001
<b>KCl</b>	0,492 ±	0,475 ±	0,461 ±	0,448 ±	0,43 5±	0,422 ±	0,409 ±	0,397 ±	0,384 ±	0,373 ±
	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
<b>NaCl</b>	0,496 ±	0,479 ±	0,465 ±	0,452 ±	0,438 ±	0,425 ±	0,412 ±	0,399 ±	0,385 ±	0,373 ±
	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
<b>NaBr</b>	0,487 ±	0,467 ±	0,455 ±	0,442 ±	0,429 ±	0,415 ±	0,403 ±	0,390 ±	0,378 ±	0,365 ±
	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
<b>KBr</b>	0,479 ±	0,462 ±	0,448 ±	0,436 ±	0,423 ±	0,410 ±	0,397 ±	0,385 ±	0,373 ±	0,362 ±
	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
<b>NaI</b>	0,459 ±	0,444 ±	0,430 ±	0,419 ±	0,406 ±	0,394 ±	0,382 ±	0,371 ±	0,359 ±	0,348 ±
	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	0,002	0,002	0,001	0,002	0,001
<b>KI</b>	0,456 ±	0,440 ±	0,427 ±	0,415 ±	0,403 ±	0,390 ±	0,378 ±	0,367 ±	0,356 ±	0,345 ±
	0,003	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002

Tablica D3. Vrijednosti širine na polovici visne maksimuma (FWHM /  $\text{cm}^{-1}$ ) kombinacijske vrpce analizirane u spektralnom području od  $2570 \text{ cm}^{-1}$  do  $1865 \text{ cm}^{-1}$ .

sol	<i>t</i> / °C									
	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70
<b>CH<sub>3</sub>COOK</b>	277,4 ± 0,5	278,6 ± 0,7	279,5 ± 0,7	280,1 ± 0,8	280,4 ± 0,5	280,6 ± 0,3	280,7 ± 0,3	280,8 ± 0,2	280,6 ± 0,1	280,4 ± 0,1
<b>CH<sub>3</sub>COONa</b>	276,6 ± 0,5	277,9 ± 0,6	278,6 ± 0,3	279,2 ± 0,3	279,7 ± 0,4	280,1 ± 0,5	280,3 ± 0,4	280,4 ± 0,2	280,3 ± 0,1	280,2 ± 0,02
<b>H<sub>2</sub>O</b>	276,4 ± 0,3	277,6 ± 0,5	278,4 ± 0,6	279,0 ± 0,5	279,3 ± 0,5	279,4 ± 0,3	279,4 ± 0,2	279,1 ± 0,1	278,8 ± 0,2	278,4 ± 0,4
<b>NaNO<sub>2</sub></b>	273,7 ± 0,3	274,7 ± 0,1	275,2 ± 0,05	275,5 ± 0,2	275,8 ± 0,09	275,8 ± 0,06	276,2 ± 0,7	280,2 ± 7,5	279,6 ± 6,7	277,3 ± 3,1
<b>KNO<sub>2</sub></b>	273,7 ± 0,2	274,5 ± 0,1	275,0 ± 0,1	275,3 ± 0,02	275,5 ± 0,1	275,4 ± 0,1	275,3 ± 0,1	275,3 ± 0,2	275,2 ± 0,1	274,9 ± 0,2
<b>NaOH</b>	244,3 ± 0,07	245,8 ± 0,3	247,0 ± 0,1	247,9 ± 0,1	248,7 ± 0,1	249,3 ± 0,08	249,9 ± 0,06	250,2 ± 0,07	250,6 ± 0,3	255,2 ± 6,6
<b>KNO<sub>3</sub></b>	277,0 ± 0,2	277,5 ± 0,1	277,8 ± 0,1	277,8 ± 0,1	277,7 ± 0,1	277,4 ± 0,1	277,1 ± 0,1	276,6 ± 0,1	276,0 ± 0,1	275,2 ± 0,2
<b>NaNO<sub>3</sub></b>	277,6 ± 0,3	277,7 ± 0,2	277,9 ± 0,1	278,1 ± 0,1	278,0 ± 0,01	277,9 ± 0,03	277,7 ± 0,1	277,2 ± 0,2	276,8 ± 0,03	276,1 ± 0,1

---

<b>KOH</b>	245,6 ± 0,3	246,9 ± 0,2	248,5 ± 0,9	250,0 ± 2,1	251,0 ± 2,6	252,9 ± 3,1	261,2 ± 13,0	262,3 ± 13,8	257,8 ± 6,9	254,6 ± 3,7
<b>KCl</b>	274,3 ± 0,1	274,9 ± 0,2	275,4 ± 0,1	275,6 ± 0,1	275,7 ± 0,1	275,7 ± 0,04	275,5 ± 0,04	275,2 ± 0,1	274,8 ± 0,1	274,4 ± 0,1
<b>NaCl</b>	274,5 ± 0,1	275,2 ± 0,1	275,6 ± 0,1	275,9 ± 0,02	276,1 ± 0,02	276,1 ± 0,1	276,1 ± 0,1	275,8 ± 0,2	275,6 ± 0,2	275,3 ± 0,3
<b>NaBr</b>	277,3 ± 0,2	277,9 ± 0,2	278,1 ± 0,3	278,2 ± 0,2	278,2 ± 0,1	278,1 ± 0,03	277,9 ± 0,04	277,5 ± 0,1	277,1 ± 0,1	276,5 ± 0,1
<b>KBr</b>	277,2 ± 0,1	277,6 ± 0,1	277,6 ± 0,1	277,6 ± 0,1	277,5 ± 0,1	277,2 ± 0,1	276,9 ± 0,1	276,3 ± 0,1	275,8 ± 0,1	275,1 ± 0,2
<b>NaI</b>	281,7 ± 1,0	281,4 ± 0,3	281,3 ± 0,2	281,1 ± 0,1	280,8 ± 0,1	280,5 ± 0,1	279,9 ± 0,3	279,4 ± 0,3	278,7 ± 0,3	278,0 ± 0,4
<b>KI</b>	280,6 ± 0,8	280,6 ± 0,8	280,5 ± 0,8	280,3 ± 0,8	280,1 ± 0,7	279,5 ± 0,7	279,0 ± 0,7	278,3 ± 0,8	277,5 ± 0,7	276,6 ± 0,8

---



## § 8. ŽIVOTOPIS

### Osobni podaci

Ime i prezime: Marija Butumović

Datum rođenja: 17. srpnja 1996.

Mjesto rođenja: Nova Gradiška

### Obrazovanje

2003.–2011. Osnovna škola Matija Antun Relković, Davor

2011.–2015. Zdravstveno učilište, Zagreb

2015.–2019. Preddiplomski studij kemije

Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

2019.–2021. Diplomski svučilišni studij kemije

Smjer: istraživački (grane: biokemija i analitička kemija)

Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

### Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2019. Otvoreni dan Kemijskog odsjeka, Prirodoslovno-matematički fakultet,  
Sveučilište u Zagrebu