

Kompleksiranje metalnih kationa s polipiridinskim makrocikličkim sustavima

Mađarić, Rebecca

Master's thesis / Diplomski rad

2022

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:217:659160>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-04-01**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Rebecca Mađarić

KOMPLEKSIRANJE METALNIH KATIONA S POLIPIRIDINSKIM MAKROCIKLIČKIM SUSTAVIMA

Diplomski rad

predložen Kemijskom odsjeku

Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

radi stjecanja akademskog zvanja

magistre kemije

Zagreb, 2022.

Ovaj diplomski rad izrađen je u Grupi za računalne bioznanosti na Institutu Ruđer Bošković pod mentorstvom dr.sc. Ines Despotović. Nastavnik imenovan od strane Kemijskog odsjeka je prof.dr.sc. Tomica Hrenar.

Zahvale

Najveću zahvalnost dugujem mojoj mentorici dr.sc. Ines Despotović na izuzetnom strpljenju, nesebičnom dijeljenju znanja, vodstvu i pomoći pri izradi ovog diplomskog rada!

Zahvaljujem se i prof.dr.sc. Tomici Hrenaru na susretljivosti i pomoći te članovima-ocjeniteljima radnje.

Zahvaljujem se obitelji na neizmjernoj podršci i prijateljima na stvaranju lijepih uspomena tijekom studiranja.

Sadržaj

SAŽETAK.....	IX
ABSTRACT	XI
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED.....	3
2.1. RAČUNALNE METODE	3
2.1.1. Računalna kemija.....	3
2.1.2. DFT metoda	5
2.1.3. QTAIM metoda.....	9
2.1.4. Solvatacijski modeli	13
2.2. POLIPIRIDINSKI MAKROCIKLIČKI LIGANDI.....	15
2.2.1. Definicija i strukturne karakteristike	15
2.2.2. Svojstva kompleksiranja s metalnim kationima	18
§ 3. TEORIJSKI IZRAČUNI	20
3.1. Odabrani makrociklički sustavi i metode	20
3.2. Računalni detalji	25
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA	26
4.1. Kationski afiniteti i bazičnosti tripiridinskih makrocikličkih liganada	26
4.2. Geometrijska analiza	29
4.3. QTAIM analiza	38
4.4. Kompleksiranje u acetonitrilu	43
§ 5. ZAKLJUČAK	45
§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA.....	47
6.1. Popis oznaka i simbola.....	47
6.2. Popis kratica	48
§ 7. LITERATURNI IZVORI.....	50
§ 8. DODATAK.....	XV
§ 9. ŽIVOTOPIS	XX



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Diplomski rad

SAŽETAK

KOMPLEKSIRANJE METALNIH KATIONA S POLIPIRIDINSKIM MAKROCIKLIČKIM SUSTAVIMA

Rebecca Mađarić

Makrociklički ligandi posjeduju svojstvo selektivnog vezanja metalnih kationa što ih čini potencijalno korisnim u mnogim područjima (transport iona, priprava kemijskih senzora, mimikrija metaloenzima i kataliza). Posebnu pažnju privlače strukture s piridinskom podjedinicom kao građevnim elementom. U ovom diplomskom radu istraženo je kompleksiranje kationa alkalijskih i zemnoalkalijskih metala s polipiridinskim makrocikličkim sustavima korištenjem računalne kvantno-kemijske DFT metode. Optimizirane su strukture makrocikličkih liganada i njihovih kompleksa te određeni termodinamički parametri kompleksiranja u plinovitoj fazi i otapalu acetonitrila. Na taj način dan je uvid u selektivnost navedenih spojeva prema ispitivanim kationima. Korištenjem QTAIM metode procijenjena je priroda i jačina novonastalih koordinacijskih veza u molekulama kompleksa. Ispitivani makrociklički sustavi izrazito su efikasni i vrlo selektirajući ligandi.

(55 stranica, 20 slika, 5 tablica, 115 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: DFT, kompleks, kompleksiranje u otapalu, kompleksiranje u plinskoj fazi, makrociklički polipiridinski ligand, metalni kation, QTAIM

Mentor: dr. sc. Ines Despotović, v.zn. sur.

Nastavnik: prof. dr. sc. Tomica Hrenar

Ocjenitelji:

1. prof. dr. sc. Tomica Hrenar
 2. doc. dr. sc. Ivan Kodrin
 3. prof. dr. sc. Željka Soldin
- Zamjena: izv. prof. dr. sc. Gordan Horvat

Datum diplomskog ispita: 27. rujna 2022.



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Diploma Thesis

ABSTRACT

COMPLEXATION OF METAL CATIONS WITH POLYPIRIDINE MACROCYCLIC COMPOUNDS

Rebecca Mađarić

Macrocyclic ligands have the property of selectively binding metal cations, which makes them potentially useful in many areas (ion transport, chemical sensor fabrication, metalloenzyme mimicry, and catalysis). Structures with a pyridine subunit as a building block attract particular attention. In this work, the complexation of alkali and alkaline earth metal cations with macrocyclic polypyridine systems was studied using the computational DFT method. The structures of the macrocyclic ligands and their complexes were optimized and the thermodynamic parameters of the complexation in the gas phase and in the solvent acetonitrile were determined. In this way, an insight into the selectivity of the mentioned compounds with respect to the examined cations was provided. The QTAIM method was used to evaluate the nature and strength of the newly formed coordination bonds in the molecules of the complex. Studied macrocyclic systems are extremely efficient and highly selective ligands.

(55 pages, 20 figures, 5 tables, 115 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: complex, complexation in the gas phase, complexation in the solvent, DFT, macrocyclic polypyridine ligands, metal cations, QTAIM

Mentor: Dr. Ines Despotović, Senior Research Associate
Supervisor: Dr. Tomica Hrenar, Professor

Reviewers:

1. Dr. Tomica Hrenar, Professor
 2. Dr. Ivan Kodrin, Assistant Professor
 3. Dr. Željka Soldin, Professor
- Substitute: Dr. Gordan Horvat, Associate Professor

Date of exam: 27 September 2022

§ 1. UVOD

Kemija makrocikličkih spojeva predmetom je velikog interesa znanstvenika već više od pola stoljeća. Ta činjenica ne iznenađuje obzirom da se radi o molekulama koje pokazuju vrlo interesantno svojstvo formiranja tzv. inkluzijskih kompleksa („host/guest“, „domaćin/gost“ kompleksi) za koje su karakteristične strukturno-specifične interakcije visoke selektivnosti. Zahvaljujući svojoj cikličkoj strukturi, makrocikličke molekule posjeduju šupljinu koja je pogodna za smještaj raznih specija, neutralnih molekula, aniona i kationa. Poznato je da variranje broja atoma u makrocikličkom prstenu te uvođenje određenih funkcijskih skupina, utječe na veličinu šupljine makrocikličkog prstena te njezin karakter što u konačnici određuje selektivnost samog makrocikličkog sustava kao i efikasnost vezanja određenog supstrata.

Prve spoznaje o selektivnom vezanju i prepoznavanju pojedinih iona od strane makrocikličkih molekula potječu iz 1960.-tih godina kada je C. J. Pedersen¹ sintetizirao krunaste etere, koji su po prvi puta pokazali prepoznavanje i selektivno vezanje pojedinih metalnih iona uz formiranje izrazito stabilnih struktura. D. J. Cram² i J.-M. Lehn³ dizajnirali su i sintetizirali niz spojeva koji su pokazali „trodimenzionalno“ vezanje supstrata. Pedersen, Cram i Lehn dobitnici su Nobelove nagrade za kemiju 1987. godine za istraživanje koje je definiralo početak supramolekulske kemije. Veliki interes znanstvenika u ovom području tijekom sljedećih godina dovodi do intenzivnih eksperimentalnih i teorijskih istraživanja što rezultira sintezom širokog spektra makrocikličkih sustava koji posjeduju svojstva potrebna za selektivno i efikasno vezanje metalnih kationa te posljedično njihovoj primjeni u raznim područjima kao što su, primjerice, transport iona, priprava kemosenzora, mimikrija metaloenzima i kataliza.⁴

Među mnogobrojnim makrocikličkim sustavima koji posjeduju svojstvo "hvatanja" metalnih kationa posebnu pažnju privlače sistemi s piridinskom jedinicom kao građevnim elementom.⁵ Makrociklički sustavi koji sadrže piridin lako su dostupne i svestrane platforme koje dovode do različitih strukturnih motiva, trodimenzionalnih kaveza, prostorno krutih makrocikla te liganada s dodatnim funkcionalnim skupinama uvedenim u makrociklički sustav.⁶ Posebno zanimljivi, piridinofani, premošteni su spojevi piridina u kojima polimetilenski lanac povezuje *o*-(2,3- i 3,4-), *m*-(2,4-, 3,5- i 2,6-) ili *p*-(2,5-) položaje piridinskog prstena. Polimetilenski lanac može sadržavati razne heteroatome i povezati

nekoliko prstena. Piridinofani su dušikovi analozi ciklofana i čine dio velike skupine premoštenih heteroatomskih spojeva zvanih heterofani. Kemija heterofana vrlo se brzo razvija zbog njihovog sve većeg praktičnog značaja. Neki od njih imaju biološku aktivnost te pokazuju izražena kompleksirajuća svojstva. Poznato je da su piridinofanski ligandi vrlo selektivni i efikasni ligandi za kompleksiranje metalnih iona⁷ te se njihovi kompleksi često koriste kao visoko aktivni katalizatori.⁸ [n,1,1]-(2,6)-piridinofanski spojevi (n = 1,2,...) čine skupinu tridentantnih (2,6)-piridinofana koji sadrže tri piridinske skupine u makrocikličkom prstenu sa sposobnošću formiranja izrazito zanimljive te dobro definirane koordinacijske okoline. Varijabilni ugljikovodični lanac od posebne je važnosti budući da direktno utječe na veličinu prstena te time kontrolira koordinacijsku geometriju triju piridinskih dušikovih atoma.⁹

Cilj ovoga istraživanja je ispitati kompleksiranje iona alkalijskih i zemnoalkalijskih metala s makrocikličkim polipiridinskim ligandom [1,1,1]-(2,6)-piridinofanom, te njegovim derivatima u kojima je jedna -CH₂- skupina (lanac) u strukturi zamijenjena s -CH₂-CH₂-, odnosno -CH=CH- skupinom.

Korištenjem računalne kvantno-kemijske DFT (Teorija funkcionala gustoće, engl. *Density Functional Theory*) metode izračunate su geometrijske i elektronske strukture gore navedenih liganada i njihovih kompleksa te određeni termodinamički parametri kompleksiranja u plinovitoj fazi i otapalu acetonitrila. Na taj način dan je uvid u selektivnost navedenih makrocikličkih spojeva prema ispitivanim kationima. Također, korištenjem QTAIM (Kvantna teorija atoma u molekulama, engl. *Quantum Theory of Atoms in Molecules*) metode, a na temelju analize topologije elektronske gustoće molekule, procijenjena je priroda i jakost novonastalih koordinativnih veza u molekulama kompleksa. Pokazano je kako su ispitivani makrociklički sustavi izrazito efikasni i vrlo selektirajući ligandi. Njihov je afinitet prema metalnim kationima u izravnoj korelaciji s veličinom, „gustoćom naboja“ te elektronskim afinitetom razmatranog metalnog kationa. Kompleksacijski afiniteti istraživanih piridinofana prema kationima zemnoalkalijskih metala u otopini acetonitrila pokazali su selektivnost liganda prema ispitivanom metalnom kationu jednaku onoj u plinovitoj fazi, dok je u slučaju kompleksiranja s kationima alkalijskih metala selektivnost izmjenjena u odnosu na postojeću u plinovitoj fazi.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. RAČUNALNE METODE

2.1.1. Računalna kemija

Prema IUPAC-u, računalna kemija je disciplina koja koristi matematičke metode za izračun svojstava ili simulaciju ponašanja molekula¹¹ s ciljem procjene njezinih kemijskih ili fizikalnih svojstava.¹² Kao znanstvena metoda često se koristi u svrhu potvrde ili za objašnjenje eksperimentalnih podataka te u predviđanju novih struktura i efekata koji do sada eksperimentalno još nisu uočeni. Tako se, primjerice, računalnim metodama može izračunati struktura molekule, njezina ukupna energija, dipolni moment, reaktivnost, vibracijske frekvencije i druge spektroskopske veličine. Neke se metode koriste za modeliranje kratkoživućih specija, nestabilnih intermedijera i prijelaznih stanja te se na taj način mogu osigurati informacije o molekulama i reakcijama koje je nemoguće dobiti eksperimentalnim metodama. Također, računalna kemija uključuje metode koje se mogu primjeniti na statička i dinamička razmatranja danog sustava. Njezina aplikativnost posebno se ističe u dizajnu novih lijekova i naprednih materijala.¹³

Metode u računalnoj kemiji možemo podijeliti na molekulsku mehaniku, *ab initio* metode, semiempirijske metode, metode funkcionala gustoće i molekulsku dinamiku.¹⁴

Molekulska mehanika koristi zakone klasične mehanike za modeliranje sustava. Metode su zasnovane na eksperimentalno dobivenim (empirijskim) parametrima. U danim metodama energija se izračunava kao funkcija međusobnih položaja atoma (jezgara) pri čemu se elektroni ne promatraju eksplicitno nego se različitim parametrima nastoje opisati efekti koje stvaraju. Atomi i veze simulirani su kuglicama pripadajuće mase, polumjera, naboja i polarizabilnosti, dok su vezne interakcije tretirane kao opruge. Modeli koji se koriste vrlo su jednostavni kao i pripadajuće jednačbe što dovodi do izrazito brzih izračuna, no ujedno i izračuna smanjene točnosti. Metode molekulske mehanike efikasne su u razmatranju vrlo velikih sustava uključujući enzime.

Ab initio metode utemeljene su na kvantnoj mehanici te se stoga nazivaju još i kvantno-kemijske metode. Naziv *ab initio* latinskog je porijekla, a u prijevodu znači „od početka“. *Ab initio* metode kreću od prvih principa (postulata) kvantne mehanike te ne

uzimaju u obzir eksperimentalno dobivene parametre, osim fundamentalnih konstanti kao što su masa elektrona, Planckova konstanta, masa elementarnih čestica i sl. *Ab initio* metode utemeljene su na rješavanju Schrödingerove jednadžbe za molekulu čime se dobiva valna funkcija i pripadajuća energija. Iz dobivene valne funkcije nekog sustava mogu se izračunati sve ostale observable od interesa. Ovim pristupom dobivaju se najtočnija rješenja u kvantnoj kemiji. Međutim, to ne znači da su rješenja ujedno i egzaktna, budući da Schrödingerova jednažba nema egzaktno rješenje za sustav koji sadrži više od jednog elektrona. U *ab initio* metodama stoga se koriste brojne aproksimacije, a prva od glavnih aproksimacija je Born-Oppenheimerova (BO) aproksimacija¹⁵ koja razdvaja totalnu molekularnu valnu funkciju na elektronski i nuklearni dio, što se opravdava činjenicom da su jezgre zbog velike mase u odnosu na masu elektrona puno tromije od elektrona pa se može smatrati da se elektroni gibaju u polju stacionarnih jezgara. Stoga se, prema Born-Oppenheimerovoj aproksimaciji, ukupna valna funkcija molekule prikazuje kao produkt elektronske i nuklearne valne funkcije. Kako je višeelektronski sustav u Born-Oppenheimerovoj aproksimaciji analitički nerješiv uvedene su nove aproksimacije. Kod rješavanja višeelektronskih problema najvažnija je Hartree-Fockova aproksimacija¹⁶ koja se temelji na jednostavnoj ideji da se svaki elektron giba u prosječnom potencijalu svih preostalih elektrona. Na taj se način komplicirani mnogo-elektronski pristup zamjenjuje jedno-elektronskim problemom, a elektron-elektron odbijanje tretira na uprosječen način. Takva HF valna funkcija nije u mogućnosti izračunati u potpunosti energiju sustava. Razlika u energiji između HF i najniže moguće energije u danoj bazi naziva se energija elektronske korelacije. Postoje različite metode, tzv. post Hartree-Fock metode koje na različite načine tretiraju elektronsku korelaciju, kao što su na primjer metoda konfiguracijske interakcije (CI)¹⁷, ili primjerice, Möller-Plesset metoda (MP).¹⁸

Semiempirijske metode poput *ab initio* metoda temelje se na rješavanju Schrödingerove jednadžbe. Za razliku od *ab initio* metoda, osim temeljenih prirodnih konstanti te aproksimacija koriste i eksperimentalno dobivene parametre što dovodi do znatnog ubrzavanja računa. Ove metode pogodne su za tretiranje velikih molekulskih sustava u kojima su *ab initio* metode neučinkovite budući da su računski prezahtjevne. Novijim semiempirijskim metodama omogućeno je proučavanje sustava koji se sastoji od nekoliko tisuća atoma. U računima se često koriste sljedeće semiempirijske metode: PM6 (engl. *Parametric Method 6*)¹⁹, MNDO (engl. *Modified Neglect of Diatomic Overlap*)²⁰, AM1 (engl. *Austin Model 1*)²¹ i PM3 (engl. *Parametric Method 3*).²²

Molekulska dinamika (MD) je računalna metoda kojom se, simuliranjem gibanja atoma u molekulama, nastoji opisati ponašanje molekula u nekom vremenskom okviru čime se dobiva uvid u dinamičku evoluciju sustava, tj. opisuje se vremenski ovisno ponašanje molekulskog sustava.²³ Molekulska dinamika polazi od Ergodske hipoteze²⁴ prema kojoj ansambl konformacija, dobiven praćenjem jedne molekule tijekom dovoljno dugog perioda, odgovara raspodjeli konformacija u sustavu velikog broja istovrsnih molekula. Razvoj sustava tijekom MD simulacije definiran je jednadžbama gibanja, najčešće Newtonovim, no postoje i metode molekulske dinamike koje su zasnovane na kvantnoj mehanici.

2.1.2. DFT metoda

Teorija funkcionala gustoće (engl. *Density Functional Theory*, DFT) bazira se na Hohenberg-Kohn teoremu²⁵ koji kaže da je elektronska energija osnovnog stanja potpuno određena elektronskom gustoćom (ρ), tj. postoji jedna naprama jedan korespondencija između elektronske gustoće sistema i njegove energije. Stoga kažemo da je energija funkcional elektronske gustoće. Kako se DFT metodom opisuju svojstva molekule na temelju prostorno ovisne elektronske gustoće, $\rho(x,y,z)$, koja ovisi samo o tri koordinate, potrebno računalno vrijeme bitno se smanjuje što je jedna od najznačajnijih prednosti DFT metode. Glavni cilj DFT metode je pronaći funkcional, koji djelovanjem na elektronsku gustoću daje energiju molekule. Kohn i Sham²⁶ su pokazali da se ukupna molekulska energija može raspisati u nekoliko doprinosa:

$$E_{\text{DFT}}(\rho) = E^{\text{T}}(\rho) + E^{\text{V}}(\rho) + E^{\text{J}}(\rho) + E^{\text{XC}}(\rho) \quad (1)$$

gdje je $E_{\text{DFT}}(\rho)$ ukupna energija molekule, $E^{\text{T}}(\rho)$ kinetička energija elektrona, $E^{\text{V}}(\rho)$ energija privlačenja jezgara i elektrona (Coulombova energija), $E^{\text{J}}(\rho)$ energija elektron-elektron odbijanja (Coulombova energija), dok je $E^{\text{XC}}(\rho)$ izmjensko-korelacijska (engl. *exchange-correlation*) energija. $E^{\text{XC}}(\rho)$ član može se rastaviti na dva člana, energiju izmjene $E^{\text{X}}(\rho)$ i energiju korelacije $E^{\text{C}}(\rho)$.

Funkcional koji povezuje gustoću i energiju za prva tri člana u jednadžbi (1) je poznat. Problem je tako reduciran na pronalaženje izraza koji povezuje E^{XC} i elektronsku gustoću ρ . Razlika u DFT metodama leži u izboru funkcionala E^{XC} energije. LDA (engl. *Local Density Approximation*) pristup promatra gustoću kao homogeni električni plin, tj. pretpostavlja se da je gustoća sporo mijenjajuća funkcija položaja. U općenitijem slučaju ovog pristupa, gdje α i

β gustoće nisu jednake, LDA se zamjenjuje s LSDA (engl. *Local Spin Density Approximation*), u kojem se gustoće α i β tretiraju odvojeno. LSDA funkcionali općenito precijenjuju jačinu kemijskih veza zbog neadekvatnog opisa sadržanog u aproksimaciji nezavisnih elektrona.

Poboljšanje LSD pristupa postiže se uvođenjem gradijenta elektronske gustoće $\nabla\rho(\mathbf{r})$ kao dodatne informacije uz elektronsku gustoću s namjerom boljeg opisa nehomogenosti elektronske gustoće. Te su metode poznate kao poopćeno gradijentno približenje (engl. *Generalized Gradient Approximation*, GGA). Popularni su sljedeći GGA izmjenski funkcionali: B88²⁷, PBE²⁸ i PW91²⁹, dok su popularni sljedeći GGA korelacijski funkcionali: PBE³⁰, PW91³¹, Lee-Yang-Parr (LYP)³² i Perdew86 (P86).³³ Njihove često korištene kombinacije su sljedeće: PBE, B-LYP, PW91 i B-P86. Uz poopćenu gradijentno približenje postoji i meta-poopćeno gradijentno približenje koje koristi laplasijsan elektronske gustoće te predstavlja nadogradnju na GGA. Takvu grupu funkcionala razvila je grupa profesora Donalda Truhlara na Sveučilištu u Minesoti te su stoga dobili naziv Minnesota funkcionali.³⁴ U ovome radu korišten je M06 Minnesota funkcional objavljen 2006. godine.

Skupina funkcionala koji koriste određen udio Hartree-Fock izmjene zajedno s izmjensko-korelacijskim opisom iz teorije funkcionala gustoće zovu se hibridni funkcionali. Današnji poznati hibridni funkcional koji se uveliko koristi je B3LYP (engl. *Becke 3-parameter Lee-Yang-Parr*) funkcional koji je zbog svoje širine primjene postao tzv. zlatni standard. Sastoji se od Beckeovog hibridnog funkcionala s tri parametra³⁵ i korelacijskog funkcionala kojeg su razvili Lee, Yang and Parr.³⁶ Uz njega, također se često koriste PBE0³⁷ te B98 hibridni funkcionali.³⁸ M06 funkcional korišten u ovome radu po svojoj je prirodi hibridni funkcional s 27% HF izmjene. Hibridni funkcionali se danas naveliko upotrebljavaju jer za nešto dulje trajanje računa nasuprot HF računu daju izrazito dobre rezultate zbog uzimanja u obzir dijela elektronske korelacije. Daljnje modifikacije nad hibridnim funkcionalima uključuju korekciju za disperzne sile, kao što je slučaj s empirijskom korekcijom za sustave s raspršenim (disperznim) elektronima.³⁹

Zadnja razina, dvostruko-hibridni funkcionali, uključuju pored određenog udjela Hartree-Fock izmjene i određeni udio PT2 (engl. *Perturbation Theory 2*) korelacije zajedno s izmjensko-korelacijskim opisom iz teorije funkcionala gustoće.⁴⁰ Popularni su sljedeći dvostruko-hibridni funkcionali: B2-PLYP⁴¹, B2K-PLYP⁴², B2T-PLYP⁴³ i B2GP-PLYP.⁴⁴

Ovi funkcionali predstavljaju najvišu razinu poboljšanja DFT funkcionala u kojima u izračun ulaze i nepopunjene Kohn-Shamove orbitale.

Osnovni skupovi

U praktičnoj primjeni kvantne mehanike na molekulama koristimo još jednu aproksimaciju kojom individualne molekularne orbitale izražavamo linearnom kombinacijom konačnog skupa N jednoelektronskih funkcija poznatih pod nazivom *osnovne funkcije*. Na taj se način problem nalaženja molekularnih orbitala svodi na pronalaženje seta koeficijenata za svaku od osnovnih funkcija, a diferencijalna jednačba se konvertira u skup algebarskih jednačbi koje se rješavaju standardnom matičnom tehnikom. Raspis nepoznate funkcije, kao što je molekularna orbitala, pomoću skupa poznatih funkcija ne bi bila aproksimacija samo u slučaju da je baza potpuna, što podrazumijeva da se u račun, u pravilu, uzima beskonačan broj valnih funkcija, što je nemoguće za napraviti. Kako u praksi koristimo konačan broj valnih funkcija, izrazito je važno izabrati bazu koja je u stanju reproducirati fine promjene elektronske gustoće stvaranjem kemijske veze te istovremeno biti i ekonomične.

Postoje dvije vrste osnovnih funkcija najčešće korištenih u proračunima elektronske strukture: orbitale Slaterovog tipa, STO (engl. *Slater-type orbitals*)⁴⁵ i orbitale Gaussova tipa. Dok Slaterove orbitale mnogo bolje opisuju kvalitativne karakteristike molekularnih orbitala, numerički su mnogo zahtjevnije. Nasuprot tome Gaussove funkcije nisu optimalne u smislu fizikalnog ponašanja, ali njihovom upotrebom dvoelektronski integrali mogu se izračunati mnogo brže i efikasnije, što ih čini izrazito efikasnim u smislu praktične primjene. Glavna razlika između tih dviju funkcija uočljiva je u blizini jezgre i na velikim udaljenostima od jezgre. Jedan od načina rješavanja problema pogrešnog ponašanja Gaussovih funkcija uz zadržavanje efikasnosti praktične primjene upotreba je linearnih kombinacija većeg broja primitivnih Gaussovih funkcija. Te linearne kombinacije, zvane "kontrakcije", daju kontrahirane Gaussove funkcije kojima se dobro aproksimira Slaterova orbitala. Uz navedene funkcije u izračunima elektronske strukture koriste se i polarizacijske i difuzne funkcije. Polarizacijske funkcije su funkcije većeg angularnog momenta koje se dodaju na funkcije manjeg angularnog momenta s ciljem polarizacije potonje te omogućuju veću fleksibilnost molekularnim orbitalama. Difuzne funkcije su Gaussove funkcije sa malim eksponentima koje mnogo točnije opisuju dijelove atomskih orbitala udaljenije od jezgre.

Osnovni skupovi međusobno se dijele po broju primitivnih Gaussovih funkcija za opis unutarnjih orbitala, broju i kombinaciji primitivnih Gaussovih funkcija za opis valentnih orbitala te dodatnoj prisutnosti difuzijskih i/ili polarizacijskih funkcija.

Minimalni osnovni skup definira se kao onaj u kojem je za svaki atom u molekuli korištena po jedna bazna funkcija po orbitali. Najčešći su STO- n G osnovni skupovi⁴⁶ gdje je svaka Slaterova orbitala aproksimirana s n primitivnih Gaussovih funkcija, za $n = 2-6$. Pokazalo se da korištenje $n > 3$ daje zanemarivo malo poboljšanje te se stoga STO-3G osnovni skup naveliko koristi kao minimalan osnovni skup. Budući da STO- n G osnovni skup koristi jednu kontrahiranu Gaussovu funkciju za opis popunjene atomske orbitale atoma kako za unutarnje tako i za valentne elektrone, kao takav zbog svoje jednostavnosti ne može dati kvantitativno točne rezultate već se njegovim korištenjem mogu dobiti jedino kvalitativni podatci.

Prvi korak u poboljšanju osnovnog skupa uključuje upotrebu po dvije funkcije za svaku atomsku orbitalu. To je tzv. osnovni skup "dvostrukog zeta". Daljnjim povećanjem broja funkcija za svaku orbitalu dolazimo do osnovnog skupa "trostrukog zeta", "četverostrukog zeta" te "peterostrukog zeta". Ako osnovni skup uključuje upotrebu većeg broja funkcija samo za valentne orbitale dok se za opis unutarnjih orbitala koristi samo jedna funkcija po orbitali, govorimo o *split-valence* osnovnom skupu. U literaturi su naveliko korišteni Popleovi *split-valence* osnovni skupovi.⁴⁷ Prikazuju se kao X-YZG, pri čemu je X broj osnovnih funkcija za unutarnje orbitale, dok se Y i Z odnose na bazne funkcije valentnih orbitala. Primjerice, kod najjednostavnijeg 3-21G osnovnog skupa za opis unutarnjih orbitala koristi se jedna osnovna funkcija kao kontrakcija triju primitivnih Gaussovih funkcija dok se valentne orbitale opisuju sa dvije funkcije pri čemu je jedna kontrakcija dviju primitivnih Gaussovih funkcija, a jedna nekontrahirana Gaussova funkcija. Zapis u kojem iza crtice imamo dva broja predstavlja *split-valence double-zeta* osnovni skup. Daljnjim povećanjem broja funkcija za valentne orbitale dolazimo do *split-valence triple-* i *quadrupole-zeta* osnovnih skupova koji se prikazuju u obliku X-YZWG, odnosno X-YZWVG. Prošireni Popleovi bazni skupovi uključuju dodatak polarizacijskih i/ili difuznih funkcija. Polarizacijske funkcije predočene su znakom *, npr. 3-21G*, i odnose se na polarizacijske funkcije pridružene teškim atomima, dok se ** odnose na polarizacijske funkcije pridružene i teškim i laganim atomima (vodik i helij). Alternativna (d,p) notacija preciznije definira koje će polarizacijske funkcije i koliko njih biti pridruženo osnovnom skupu. Difuzne funkcije

označene su s + ili ++. U slučaju oznake +, npr. 3-21+G, skup difuznih funkcija pridružen je teškim atomima, dok su u slučaju ++ oznake, npr. 3-21++G, uz skup difuznih funkcija pridruženih teškim atomima također dodane i difuzne funkcije pridružene laganim atomima. 3-21+G(d) primjer je osnovnog skupa u koji su uključene difuzne i polarizacijske funkcije. Najčešće korišten Popleov osnovni skup je 6-31G(d), a često se koriste i 6-31+G(d,p) te 6-31++G(d,p).

Pored Popleovih osnovnih skupova često se koriste i Dunningovi osnovni skupovi⁴⁸, te Jensenovi osnovni skupovi.⁴⁹

Kod modeliranja teških metala, obzirom na pojavu relativističkog efekta te velikog broja unutarnjih elektrona koje je potrebno opisati, razvijena su dva pristupa. U prvom pristupu svi se elektroni promatraju eksplicitno, dok se u drugom pristupu samo vanjski (valentni) elektroni promatraju eksplicitno, a unutarnji elektroni se zamijenjuju tzv. efektivnim potencijalom jezgre (engl. *effective core potential, ECP*). Poznatiji primjeri takvih skupova su SDD⁵⁰ i LANL2DZ.⁵¹

2.1.3. QTAIM metoda

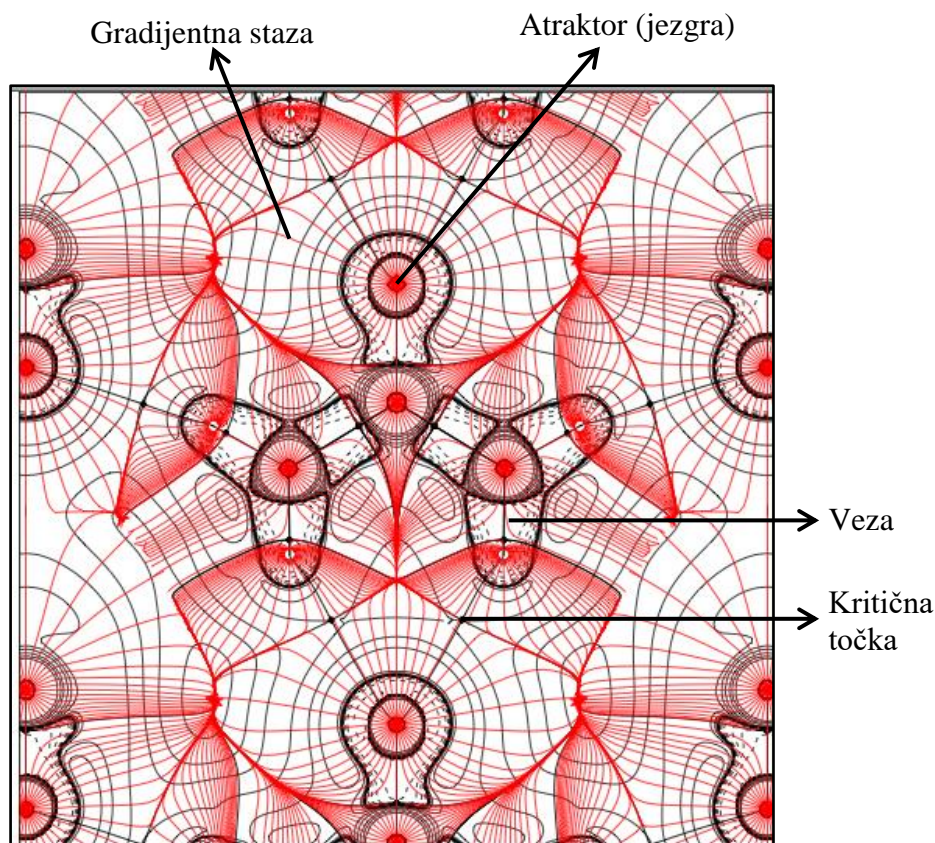
QTAIM (engl. *Quantum Theory of Atoms in Molecules*) kratica je za kvantnu teoriju atoma u molekulama koju je razvio Richard F. W. Bader.⁵² QTAIM pristup temelji se na analizi elektronske gustoće $\rho(\mathbf{r})$ zadane molekule ili promatranog sustava radi stjecanja uvida u strukturu promatranog sustava te posebice prirodu kemijskih veza. Kako elektronska gustoća na neki način odražava interakciju između atoma potonja se može povezati s konceptom kemijske veze. Topološka svojstva elektronske gustoće i njene derivacije pokazale su se izrazito korisnima za objašnjenje koncepta kemijske veze pomoću stacionarnih točaka i gradijenata dobivenih matematičkom analizom same funkcije. Potrebno je naglasiti kako je za razliku od valne funkcije elektronska gustoća observabla koja se može mjeriti, te se tako QTAIM metoda može koristiti kako za analizu elektronske gustoće dobivene temeljem kvantno-mehaničkih računa tako i za analizu one eksperimentalno određene (difrakcijom rendgenskih zraka).

Funkcija raspodjele elektronske gustoće $\rho(\mathbf{r})$ konačna je nenegativna funkcija koja daje raspodjelu elektrona u ovisnosti o tri prostorne varijable (x,y,z) te opisuje kako je elektronski naboj raspoređen kroz realan prostor u privlačnom polju jezgara. Osnovna karakteristika raspodjele elektronske gustoće je njezina velika vrijednost u području jezgara,

te niske vrijednosti u okolnom području. Elektronska gustoća je primjer skalarne veličine koja varira kroz prostor i čini skalarno polje. Iz tog razloga moguće je analizirati raspodjelu elektronske gustoće korištenjem matematičkog formalizma gradijenata (vektora). Gradijent elektronske gustoće, $\nabla\rho$, je vektor koji pokazuje u smjeru najvećeg porasta vrijednosti elektronske gustoće.

U određenim točkama gradijent vektora iščezava, tj. jednak je nuli ($\nabla\rho = 0$). Te specijalne točke nazivaju se kritične točke (engl. *critical point*, CP). Kritične točke mogu se grupirati na temelju vlastitih vrijednosti Hessiana (kvadratna matrica parcijalnih derivacija drugoga reda) koristeći oznaku (ω, σ) , pri čemu je ω oznaka za *rang kritične točke*, dok σ predstavlja njezinu samu *oznaku*. Rang kritične točke jednak je broju svojstvenih vrijednosti Hessian matrice različitih od nule, dok oznaka kritične točke predstavlja algebarsku sumu predznaka svojstvenih vrijednosti. Postoje četiri moguće kombinacije za kritične točke ranga 3: (3,-3) (ne)nuklearni atraktor (engl. *(non)nuclear attractor*), (3,-1) kritična točka veze (engl. *bond critical point*, BCP), (3,+1) kritična točka prstena (engl. *ring critical point*, RCP) i (3,+3) kritična točka kaveza (engl. *cage critical point*, CCP). U slučaju (3,-3) CP, elektronska gustoća je lokalni maksimum. Kod (3,-1) CP, elektronska gustoća je maksimum duž dvije dimenzije, a minimum duž treće dimenzije koja je okomita na prve dvije. Kod (3,+1) CP elektronska gustoća je minimum duž dvije dimenzije, ali maksimum duž treće dimenzije koja je okomita na prve dvije. Kod (3,+3) CP elektronska gustoća je lokalni minimum.

Gradijentnu stazu formiraju gradijentni vektori orijentirani u istom smjeru. Gradijentna staza najstrmijeg uspona najkraći je put od proizvoljne točke pa do najbližeg maksimuma (*slika 1*). Same gradijentne staze pokazuju nekoliko svojstava. Prvo svojstvo je da su okomite na plohu konstantnih vrijednosti promatrane skalarne funkcije, drugo svojstvo je da postoji samo jedna gradijentna staza koja prolazi kroz određenu točku, dok je treće svojstvo njezino usmjerenje (postojanje početne i krajnje točke). Skup gradijentnih staza čini gradijentno (vektorsko) polje. Većina gradijentnih staza započinje u beskonačnosti i završava u (3,-3) kritičnim točkama (jezgrama). Možemo reći da je jezgra nuklearni atraktor za veliki broj gradijentnih staza pri čemu zajedno s pripadajućim gradijentnim stazama definira tzv. atomski bazen (engl. *atomic basin*).



Slika 1. Mapa vektorskog polja elektronske gustoće⁵³

Atomski bazeni se međusobno ne preklapaju, te je na taj način molekula matematički podijeljena na područja koja pripadaju pojedinim atomima. Granica između dvaju atoma naziva se međuatomska ploha (slika 1). Takva ploha sadrži gradijentne staze koje počinju u beskonačnosti i završavaju u (3,-1) CP, koju dijele dva atomska bazena. Dotična točka ishodište je para gradijentnih puteva koji terminiraju u jezgrama. Taj par gradijentnih puteva definira liniju koje povezuju susjedne jezgre duž koje je elektronska gustoća maksimalna u odnosu na susjedne linije. Takva linija poznata je kao atomska interakcijska linija (slika 1). Postojanje atomske interakcijske linije u ravnotežnoj geometriji zadovoljava nužan i dovoljan uvjet povezanosti atoma. Stoga se ta interakcijska linija naziva *put veze* (engl. *bond path, BP*), a (3,-1) CP kritična točka veze. Svojstva elektronske gustoće u kritičnoj točki veze daju informacije o karakteristikama dotične veze. Kritična točka prstena (RCP) pojavljuje se u sustavima u kojima su jezgre topološki povezane u ciklički sustav, a nalazi se u unutrašnjosti prstena. Unutar zadane plohe kritična točka prstena je minimum elektronske gustoće. Ukoliko promatrani sustav sadrži više prstena pojavljuje se kritična točka definirana kavezom (CCP).

Pored elektronske gustoće, unutar QTAIM teorije definiran je i laplasijan elektronske gustoće ($\nabla^2\rho$). Laplasijan se može interpretirati kao lokalna zakrivljenost funkcije u svim

dimenzijama, što u slučaju elektronske gustoće znači zakrivljenost u tri dimenzije. U slučaju kada je laplasijan pozitivan u promatranoj točki funkcija je lokalno osiromašena, dok je u slučaju negativnog laplasijana u promatranoj točki, funkcija lokalno koncentrirana. Pozitivne vrijednosti laplasijana u promatranoj točki stoga ukazuju na interakciju zatvorene ljuske (engl. *closed shell interaction*), naboj atoma je koncentriran, ali udaljen od međuatomske plohe prema svakoj od jezgara. U interakcije zatvorene ljuske spadaju ionske veze, vodikove veze te van der Waalove interakcije. Negativne vrijednosti laplasijana u određenoj točki povezane sa podijeljenom interakcijom (engl. *shared interaction*), tj. elektronski naboj je koncentriran između jezgara i podijeljen između njih, što je slučaj kovalentnog vezivanja.

Laplasijan elektronske gustoće je povezan sa gustoćom elektronske kinetičke energije, $G(r)$, i gustoćom elektronske potencijalne energije, $V(r)$, preko slijedećeg izraza:

$$\frac{1}{4} \nabla^2 \rho(r) = 2G(r) + V(r) \quad (2)$$

Gustoća ukupne elektronske energije $H_e(r)$ dana je izrazom:

$$H_e(r) = V(r) + G(r) \quad (3)$$

Uvrštavanjem izraza (3) za $H_e(r)$ u jednadžbu (2) proizlazi:

$$H_e(r) = \frac{1}{2} (V(r) + \frac{1}{4} \nabla^2 \rho(r)) \quad (4)$$

Omjer između gustoće kinetičke elektronske energije $G(r)$ i gustoće potencijalne elektronske energije $V(r)$ daje uvid u prirodu interakcije kemijske veze.⁵⁴ $G(r)$ poprima uvijek pozitivne vrijednosti dok $V(r)$ poprima uvijek negativne vrijednosti. U slučaju kada je $|V(r)| > 2G(r)$, $\nabla^2 \rho(r)$ i $H_e(r)$ poprimaju negativne vrijednosti te govorimo o podijeljenoj interakciji (kovalentna veza). U slučaju $2G(r) > |V(r)| > G(r)$, $\nabla^2 \rho(r)$ poprima pozitivne vrijednosti dok $H_e(r)$ poprima negativne vrijednosti, govorimo o polarnoj kovalentnoj interakciji. U slučaju $|V(r)| < G(r)$, $\nabla^2 \rho(r)$ i $H_e(r)$ poprimaju pozitivne vrijednosti što je karakteristika interakcije zatvorene ljuske (elektrostatska interakcija).

Gustoća potencijalne elektronske energije u BCP povezana je s energijom veze E_{AB} Espinosinom jednadžbom⁵⁵:

$$E_{AB} = 0.5 |V(r)| \quad (5)$$

Navedena jednadžba koristi se za procjenu energije veze polarnih kovalentnih interakcija i interakcija zatvorene ljuske.

2.1.4. Solvatacijski modeli

Pri izboru odgovarajućeg modela važno je dobro opisati medij u kojem se zbiva određena kemijska reakcija. Otapalo utječe i na energiju i na strukturu sustava pa je odabir solvatacijskog modela i način izračuna solvatacijskog efekta izrazito važna. Solvatacija se može opisati na tri načina: implicitno, eksplicitno i kombinacijom tih dvaju pristupa.

Implicitni modeli solvatacije podrazumijevaju model polarizabilnog kontinuuma. Proces solvatacije promatra se kao niz sljedećih procesa: nastanak solvatacijske šupljine u polarizabilnom kontinuumu, ulazak promatrane molekule u nastalu šupljinu i relaksacija kontinuuma oko molekule.⁵⁶ Poznate su različite verzije implicitne solvatacije, a najčešće korištene su: PCM (engl. *Polarizable Continuum Model*), CPCM(engl. *Conductor-like Polarizable Continuum Model*), COSMO (engl. *Conductor-like Screening Model*) i SMD (engl. *Solvation Model based on Density*) modeli. Glavni parametar potreban za izračun je dielektrična konstanta (ϵ). Implicitni modeli u pravilu kao rezultat daju standardnu Gibbsovu energiju solvatacije.

SMD model visoko je parametrizirani solvatacijski model kojeg su razvili Cramer i Truhlar.⁵⁷ Temelji se na upotrebi kvantno mehaničke elektronske gustoće, "D" (engl. *density*) u nazivu metode, umjesto parcijalnih atomskih naboja što rezultira poboljšanjem u opisu efekata otapala budući da kvaliteta parcijalnih atomskih naboja jako varira s izborom teorijskog modela i upotrebljenim osnovnim skupom. SMD predstavlja univerzalni solvatacijski model u smislu primjenjivosti na bilo koju nabijenu ili nenabijenu otopljenu speciju u bilo kojem otapalu za koje su poznati njegovi ključni parametri. Parametriziran je korištenjem više različitih funkcionala (M05-2X, M06-2X, B3LYP i MPW1PW1) te ga je zbog poboljšanog tretmana elektrostatskih efekata opravdano primjeniti u kombinaciji s bilo kojom *ab initio* i DFT metodom.

Eksplicitni modeli solvatacije podrazumijevaju eksplicitno dodavanje molekula otapala. Na taj način moguće je opisati specifične interakcije otapala i otopljene tvari. Zbog velikog broja stupnjeva slobode eksplicitno modeliranje otapala karakterizira velika zahtjevnost potrebnih računa.

Jedan od načina rješavanja problema velike zahtjevnosti računa predložili su Pliego i Riveros⁵⁸, predstavljanjem klaster-kontinuum ili eksplicitno-implicitnog modela solvatacije. Temeljna ideja je pomoću takvog modela implicitnom solvatacijom umjesto otopljene tvari opisati klaster koji sadrži otopljenu tvar i relativno mali broj molekula otapala, koje

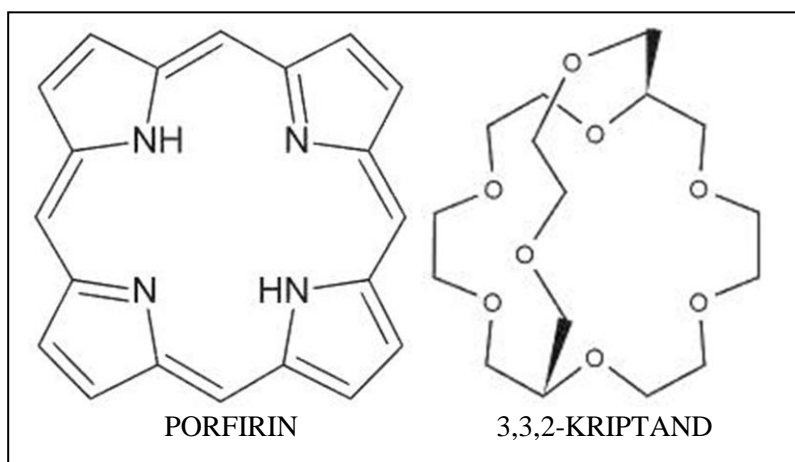
predstavljaju prvu solvatacijsku ljusku, čime se korektno opisuju najvažnije usmjerene interakcije s dijelom otapala koji se nalazi u bliskom kontaktu sa sustavom, a razlikuje se prema interakciji s otopljenom tvari od otapala koji nije u direktnom dodiru s otopljenom tvari. Ovaj model stoga predstavlja kombinaciju eksplicitne i implicitne solvatacije, tzv. supramolekulski pristup te opisuje istovremeno prvu solvatacijsku ljusku eksplicitnim molekulama otapala, a ostatak otapala na implicitan način.

Hibridni modeli solvatacije podrazumijevaju eksplicitni opis otopljene tvari i otapala, no na različitim razinama teorije. Često se koristi ONIOM⁵⁹ model koji kombinira kvantno-mehaničke i molekularno mehaničke računske modele.

2.2. POLIPIRIDINSKI MAKROCIKLIČKI LIGANDI

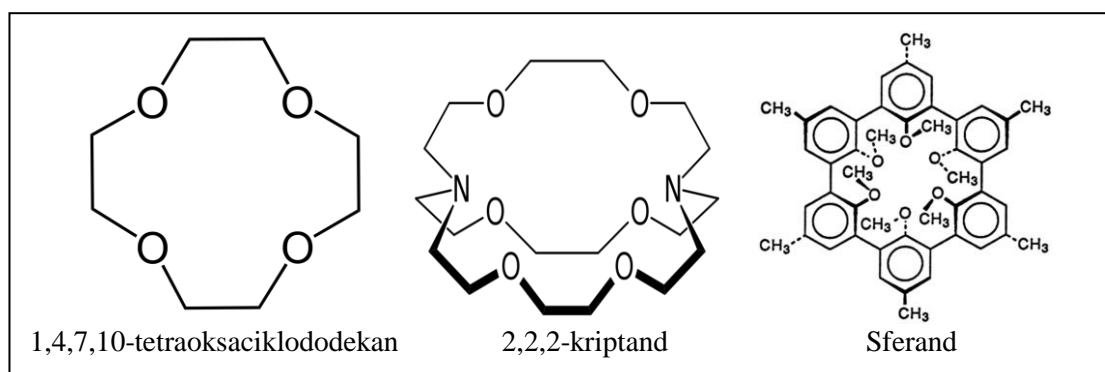
2.2.1. Definicija i strukturne karakteristike

Makrociklički spojevi su cikličke (prstenaste) organske molekule velike molekularne mase, čija se struktura sastoji od više ponavljajućih jedinica. Makrociklički ligandi definirani su kao cikličke molekule koje sadrže najmanje 9 atoma u svojoj prstenastoj okosnici od kojih najmanje 3 potencijalna donorska atoma.⁶⁰



Slika 2. Primjeri makrocikličkih liganada

Prvi sintetizirani makrocikli pojavljuju se 1930.-tih godina sa sintezom 1,4,8,11-tetraazaciklotetradekana⁶¹, dok njihovo intenzivnije proučavanje započinje u 1960.-tim. Johnson, Kay i Rodrigo⁶² 1963. godine sintetizirali su makrocikličke ligande bliske po strukturi porfirina. Istovremeno, upotreba metalnih iona kao templata za sintezu makrocikličkih liganada^{63,64,65} omogućila je sintezu mnogobrojnih novih cikličkih ligandnih sustava. Kraj 1960.-tih godina obilježava snažan razvoja na ovom području. C. J. Pedersen⁶⁶ sintetizirao je krunaste etere, koji su po prvi puta pokazali prepoznavanje i selektivno vezanje pojedinih metalnih iona uz formiranje izrazito stabilnih struktura. J.-M. Lehn ubrzo nakon toga sa svojim suradnicima dizajnira i sintetizira kriptande⁶⁷, dok D. J. Cram⁶⁸ otkriva sferande. Karakteristika ovih liganada je ta što pokazuju „trodimenzionalno“ vezanje supstrata što ima za posljedicu visoku selektivnost makrocikličkog liganda te termodinamičku stabilnost nastalog kompleksa.

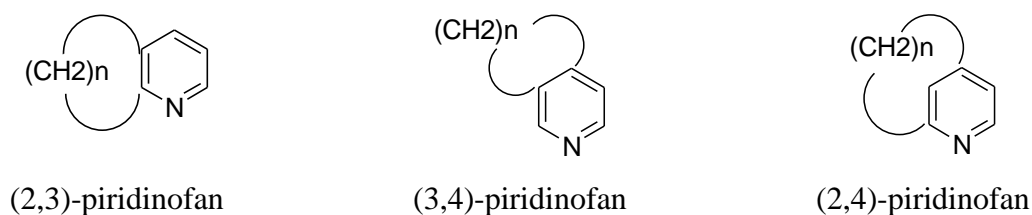


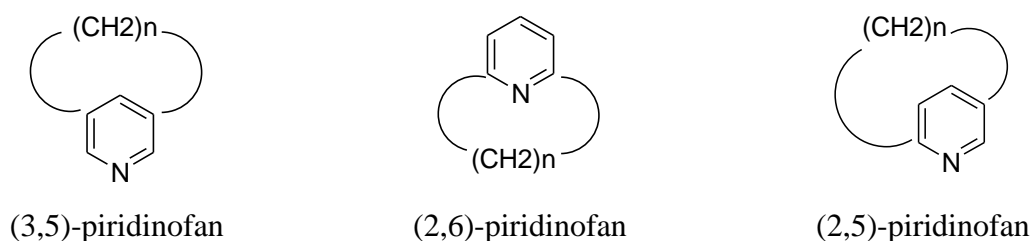
Slika 3. Primjer krunastog etera, kriptanda i sferanda

Veliki interes znanstvenika u narednom razdoblju rezultirao je sintezom širokog spektra makrocikličkih sustava koji posjeduju svojstva potrebna za selektivno i efikasno vezanje metalnih kationa te njihovoj primjeni u raznim područjima kao što su, primjerice, transporta iona^{69,70,71}, priprava kemosenzora^{72,73,74}, mimikrija metaloenzima^{75,76} te kataliza.^{77,78,79}

Ovisno o vrsti atoma donora u makrocikličkom prstenu makrociklički ligandi mogu se klasificirati na sljedeći način: makrocikli s dušikom (poliiza makrocikli)^{80,81}, sumporom (politia makrocikli)⁸², fosforom (polifosfa makrocikli)⁸³ i arsenom (poliarsa makrocikli)⁸⁴ koji teže stvaranju tradicionalnih kovalentnih koordinacijskih kompleksa s ionima prijelaznih metala te makrocikli s kisikom (polioksa makrocikli)⁸⁵ koji pretežno kompleksiraju s alkalijskim i zemnoalkalijskim metalnim ionima, te ostvaruju veze pretežno elektrostatske prirode. Također, pripremljeni su i makrocikli miješanih donora među kojima su najviše istraženi oksaaza makrocikli.⁸⁶

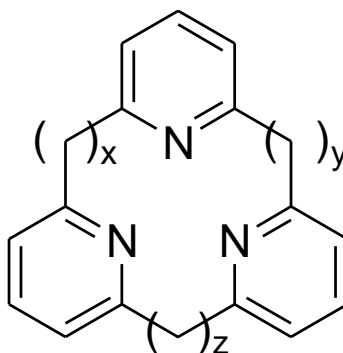
Zanimljivu grupu makrocikličkih spojeva s dušikovim atomom kao donorom elektrona čine piridinofani koji kao sastavnicu makrocikla sadrže piridinski prsten.^{87,88,89,90} Strukturno gledajući piridinofani⁹¹ su premošteni derivati piridina u kojima polimetilenski lanac povezuje *o*-(2,3- i 3,4-), *m*-(2,4-, 3,5- i 2,6-) ili *p*-(2,5-) položaje piridinskog prstena (slika 4.), a može sadržavati razne heteroatome te povezati nekoliko prstena.





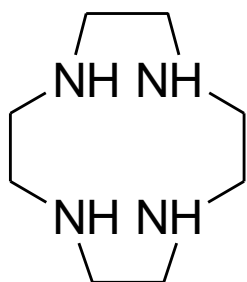
Slika 4. Shematski prikaz načina premoštenja piridinskog prstena u piridinofanima

Posebno zanimljivim, grupu (2,6)-piridinofanskih spojeva, čine polipiridinski derivati. Derivati koji u svojoj strukturi sadrže tri piridinske jedinice označavaju se kao [x.y.z](2,6)piridinofani, pri čemu se oznaka [x.y.z] odnosi na duljinu lanca između dva direktno povezana prstena (slika 5). Duljina lanca između dva piridinska prstena od posebne je važnosti budući da utječe na veličinu makrocikličkog prstena te kontrolira koordinacijsku geometriju triju piridinska dušikova atoma. Tako primjerice trigonalnu koordinacijsku geometriju nalazimo u kompleksima s [n.1.1](2,6)-piridinofanima ($n = 1, 2, \dots$).^{92,93,94} U slučaju malih makrocikala (kratki lanci između piridinskih prstenova) veći metalni ioni ne mogu se smjestiti u samu šupljinu makrocikla te se se vežu izvan ravnine koju tvore piridinski dušikovi atomi.

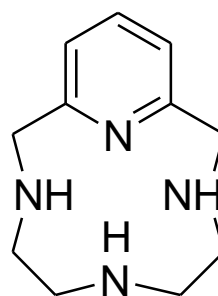


Slika 5. Shematski prikaz [x,y,z](2,6) piridinofana

Uvođenje piridinskog prstena u makrocikličku okosnicu dovodi do povećane konformacijske rigidnosti prstenaste strukture, što značajno utječe na termodinamička svojstva i kinetiku kompleksiranja te povećava kationski afinitet makrocikla.⁹⁵ Green i suradnici⁹⁶ tako su pokazali da su konstante vezanja Mg^{2+} i Ca^{2+} kationa s 1,4,7,10-tetraaza-2,6-piridinofanom (piklen) (slika 7.) veće u odnosu na kompleksiranje s 1,4,7,10,tetraazaciklododekanom (ciklen) (slika 6.) za dva reda veličine. Također, daljnjom modifikacijom samog piridinskog prstena uvođenjem različitih funkcionalnih grupa moguće je dodatno utjecati na rekativnost liganda.⁹⁷



Slika 6. Strukturni prikaz 1,4,7,10, tetraazaciklododekan (ciklen)



Slika 7. Strukturni prikaz 1,4,7,10-tetraaza-2,6-piridinofan, (piklen)

2.2.2. Svojstva kompleksiranja s metalnim kationima

Makrociklički kompleksi pokazuju tzv. makrociklički efekt. Makrociklički efekt pojam je koji definira iznimnu termodinamičku stabilnost kompleksa makrocikličkog spoja u odnosu na njegov aciklički kompleks s istim metalnim kationom. Efekt je prvi put uočen u istraživanju kompleksa tetraaza makrocikla s bakrom(II).⁹⁸ Pokazano je da je stabilnost cikličkog spoja 10000 puta veća u odnosu na stabilnost acikličkog tetraaza bakrova(II) kompleksa.

Jedna od posljedica makrocikličkog efekta su smanjene brzine disocijacije za makrocikličke komplekse. Busch i suradnici predložili su pojam za opisivanje tih dugotrajnih stabilnosti sintetičkih makrocikala kao "Višestruka supoložena fiksiranost" (engl. *Multiple juxtapositional fixedness*).⁹⁹ Polazi se od pretpostavke da ligandi u obliku ravnog lanca disociraju uzastopnim koracima s jednoga kraja liganda na drugi kraj. Ovakva disocijacija nije moguća u slučaju makrocikličkih liganada gdje ligandna struktura drži disocirani atom donora u blizini metalnog iona.

Uvođenje dodatnog prstena u strukturu makrocikla na način koji rezultira formiranjem bicikličkog spoja uzrokuje dodatnu stabilnost kompleksa, a efekt se naziva kriptatni efekt (engl. *cryptate effect*). Ovaj efekt je često izraženiji nego što bi se očekivalo na temelju jednostavnog dodatka drugog prstena u sistem. Pokazalo se da je kompleksiranje puno učinkovitije ukoliko ligand sa svojom šupljinom ima sferični 3D oblik u odnosu na kružni 2D oblik što je slučaj kod krunskih etera. Kriptandi pokazuju veću selektivnost temeljenu na dimenzijskoj kompatibilnosti, budući da prilikom kompleksiranja kation ulazi u njihovu rigidnu trodimenzionalnu šupljinu, za razliku od kompleksa s makrociklima gdje se vezanje ostvaruje samo u ravnini.

Elektronski efekti atoma donora i metalnog kationa te njihova komplementarnost važan su čimbenik termodinamike stvaranja koordinacijske veze. Koncept tvrdih i mekih kiselina i baza (engl. *Hard and Soft Acids and Bases, HSAB*) kojeg je predstavio Ralph G. Pearson 1963.¹⁰⁰ objašnjava kemijsku reaktivnost, selektivnost te stabilnost kemijskih vrsta na temelju komplementarnosti elektronskih efekata. Prema navedenom konceptu kemijske vrste kategorizirane su na „tvrde“ i „meke“ Lewisove kiseline i baze. „Tvrde“ vrste su općenito malenog radijusa, velikog naboja i niske polarizabilnosti, dok su „meke“ vrste velikog radijusa, niskog naboja i visoke polarizabilnosti. Većina kemijskih spojeva može se smatrati kiselo-baznim kompleksima. Sama HSAB teorija kaže da „meke“ kiseline reagiraju brže i tvore jače veze sa „mekim“ bazama, dok „tvrde“ kiseline reagiraju brže i tvore jače veze sa „tvrdim“ bazama. Dušik, fosfor i sumpor kompleksiraju jače prijelazne metale, dok je u slučaju kisika vjerojatnije vezanje alkalijskih i zemnoalkalijskih metala. Piridin je granični slučaj baze te kao takav pokazuje sklonost vezanju i alkalijskih i zemnoalkalijskih kao i prijelaznih metala. Za isti ligand kation s većom elektronegativnošću čini stabilniji kompleks.

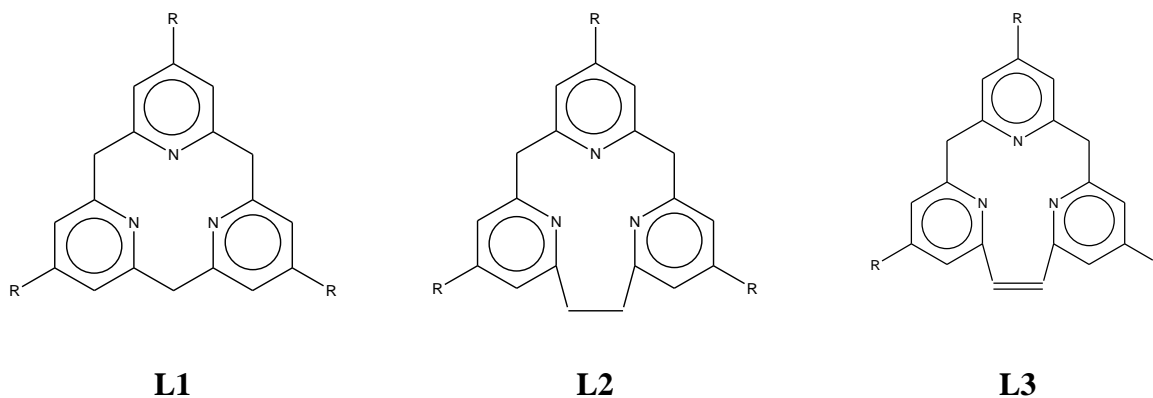
Konformacija donorskih atoma unutar makrocikličkih sustava kao i sama veličina makrocikličkog sustava te veličina makrocikličke šupljine vrlo su bitni čimbenici načina i jačine vezanja supstrata. Prilikom ugradnje metalnog iona unutar šupljine makrocikličkog liganda, veličina prostora treba biti što više u skladu s veličinom kationa koji se ugrađuje. U slučaju razmjernih veličina, konstanta vezanja je veća. Također, raspoređenost veznih mjesta u šupljini treba biti komplementarna onoj koju zahtjeva koordinacija određenog metalnog kationa. U tom smislu u slučaju „preorganizirane“ strukture tj. visoko organizirane strukture za vezanje prije samog procesa kompleksiranja, konformacijska reorganizacija makrocikličkog spoja je minimalna, a posljedično konstanta vezanja veća. Cram^{101,102} je definirao taj koncept kao princip preorganizacije. Za svaki makrociklički spoj karakteristična je određena preferirana konformacija koja određuje hoće li se metalni ion vezati unutar ili izvan šupljine s obzirom na usmjerenost elektronskih parova u sustavu. Često su slobodni elektronski parovi usmjereni prema šupljini makrocikla, no to nije uvijek slučaj.

Na kraju, vrste funkcijskih skupina utječu na svojstva strukture makrocikla. Zasićeni ugljikovodični lanci omogućavaju veću fleksibilnost makrocikličkom prstenu u odnosu na aromatske jedinice. Amidne ili esterske skupine također učvršćuju makrocikličku strukturu.¹⁰³

§ 3. TEORIJSKI IZRAČUNI

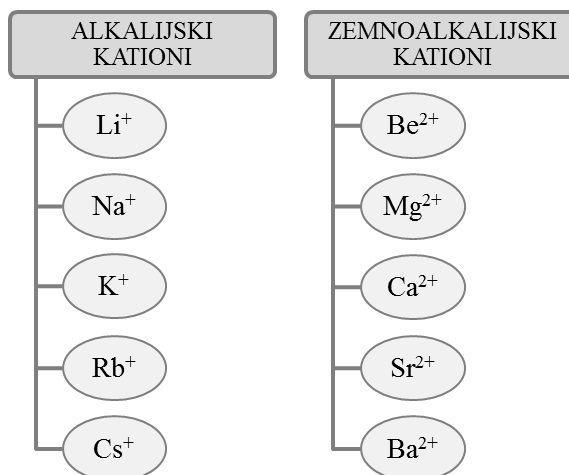
3.1. Odabrani makrociklički sustavi i metode

Za kvantno-kemijsko proučavanje kompleksiranja metalnih kationa s polipiridinskim makrocikličkim sustavima odabrana su tri tridentatna polipiridinska liganda čije se strukturne formule nalaze na slici 8. Izabrani polipiridinski ligandi razlikuju se po tome što je jedna $-CH_2-$ skupina u [1,1,1](2,6)-piridinofanskoj (**L1**) strukturi zamijenjena s $-CH_2-CH_2-$ (**L2**), odnosno $-CH=CH-$ (**L3**) skupinom čime se mijenja veličina i fleksibilnost makrocikličkog prstena.



Slika 8. Strukturne formule odabranih polipiridinskih makrocikličkih liganada

Od metalnih kationa koji će biti vezani na makrocikličke ligande izabrani su kationi alkalijskih i zemnoalkalijskih metala (slika 9).



Slika 9. Kationi alkalijskih i zemnoalkalijskih metala izabrani za kompleksiranje s polipiridinskim makrocikličkim ligandima

Selektivno vezanje kationa alkalijskih i zemnoalkalijskih metala relativno je slabo proučavano područje. S obzirom na važnost vezanja pojedinih kationa u biološkim sustavima te značajnoj ulozi u brojnim tehnološkim procesima postoji stalna potreba za novim spoznajama na tom području. Po svojoj prirodi, u skladu s HSAB principom, kationi alkalijskih i zemnoalkalijskih metala spadaju u „tvrde“ kiseline te se u skladu s navedenim principom očekuje snažno međudjelovanje s „tvrđim“ bazama, ali i značajno međudjelovanje s graničnim slučajevima baza kao što je piridin.

U sklopu istraživanja optimirane su geometrije odabranih polipiridinskih liganada te njihovih kompleksa s kationima alkalijskih i zemnoalkalijskih metala čime su izračunate ravnotežne strukture te na taj način dan uvid u način vezanja razmatranih metalnih kationa te promjene u strukturi liganada izazvane procesom kompleksiranja. Optimizacija geometrije iteracijski je postupak kojim se koordinate molekula mijenjaju na plohi potencijalne energije (engl. *Potential Energy Surface, PES*) u smjeru snižavanja energije sustava. Ploha potencijalne energije složena je matematička funkcija koja opisuje ovisnost energije o udaljenostima između atoma u molekuli. Minimumi na plohi potencijalne energije odgovaraju strukturama najniže energije dok točke maksimuma na plohi potencijalne energije odgovaraju prijelaznim stanjima koja se nalaze na putu između dva minimuma na plohi. Globalni minimum odgovara najstabilnijoj konformaciji, tj. onoj najniže energije koju dotična molekula može zauzeti. Početna struktura molekule generirana je Molden vizualizacijskim programom¹⁰⁴. Za tako generiranu strukturu izračunata je energija i gradijent (prva derivacija funkcije) energije u toj točki te je potom obzirom na promjenu sile i energije u različitim smjerovima, određena promjena geometrije za sljedeći korak optimizacije. Promjenom koordinata atoma mijenjaju se geometrijski parametri molekule kao što su duljina veze, valentni i torzijski kut. Optimizacija geometrije odvija se u smjeru smanjenja energije sustava pa je praćena negativnom vrijednošću gradijenta energije. Postupak je završen kada se iznos gradijenta energije snizi ispod određenog konvergencijskog praga te se dobivena geometrija smatra rješenjem za danu razinu teorije. Za potpunu karakterizaciju stacionarne točke na plohi potencijalne energije izvršen je frekvencijski račun. Osnovne namjene frekvencijskog računa su: (a) karakterizacija prirode stacionarne točke (minimum, prijelazno stanje), (b) izračun konstanti sila, (c) izračun frekvencije gibanja atoma unutar molekule, (d) izračun termokemijskih parametara. Frekvencijskim računom izračunavaju se vibracije atoma unutar molekula izračunom druge derivacije energije u odnosu na atomske koordinate. Kako

molekule nikada nisu u stanju potpunog mirovanja ukupna elektronska energija izračunata geometrijskom optimizacijom neće nikada odgovarati onoj u realnom sustavu jer molekula ima određeno vibracijsko gibanje. Stoga se izračunatoj elektronskoj energiji pribraja energija koja odgovara najnižem vibracijskom stanju molekule tzv. „korekcija nulte točke“. Tako dobivenoj energiji zatim se pribrajaju i doprinosi translacijskog, rotacijskog i vibracijskog gibanja molekule koji proizlaze iz frekvencijskog računa. Na taj se način dobivaju entalpija i entropija, a iz njih se zatim izračuna Gibbsova energija iz relacije $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Računi se standardno provode na temperaturi od 298 K i tlaku od 1 atm, koristeći pritom osnovne izotope za svaki element, uz korištenje aproksimacije idealnog plina za translacijsko i rotacijsko gibanje. Optimirana struktura minimum je na plohi potencijalne energije ako su sve vibracijske frekvencije pozitivnog predznaka.

U okviru QTAIM topološke analize utvrđena je priroda interakcija metalni ion – ligand za optimirane strukture razmatranih kompleksa na temelju vrijednosti laplasijana elektronske gustoće i gustoće ukupne elektronske energije u kritičnoj točki veze te izračunata jačina formiranih koordinacijskih veza korištenjem Espinosine jednadžbe (5).

Pored geometrijskih parametara izračunati su i termodinamički parametri kompleksiranja polipiridinskih liganada s izabranim metalnim kationima. Kationski afinitet, KA, definiran je kao negativna je vrijednost standardne reakcijske entalpije, $-\Delta_r H^{\circ 105}$, za reakciju vezanja kationa u plinovitoj fazi:



pri čemu je $\Delta_r H^{\circ}$ izračunata na način da se entalpije formiranja produkta umanji za zbroj entalpija formiranja reaktanata:

$$\Delta_r H^{\circ}_{\text{complex.}} = \Delta_f H^{\circ} (\text{LM})^{+/2+} - [\Delta_f H^{\circ} (\text{L}) + \Delta_f H^{\circ} (\text{M}^{+/2+})] \quad (7)$$

Standardna reakcijska entalpija formiranja, $\Delta_r H^{\circ}$, uključuje elektronsku energiju, vibracijsku energiju nulte točke (engl. *Zero Point Vibrational Energy*, ZPVE) i termičku korekciju za 298,15 K. U jednadžbi (7) $\Delta_f H^{\circ} (\text{LM})^{+/2+}$ označava entalpiju formiranja kompleksa što nam predstavlja produkt, a $\Delta_f H^{\circ} (\text{L})$ označava entalpiju formiranja neutralnog liganda i $\Delta_f H^{\circ} (\text{M}^{+/2+})$ označava entalpiju formiranja kationa koji nam zajedno predstavljaju reaktante u reakciji.

Na analogan način izračunate su i bazičnosti liganda. Bazičnost je definirana kao negativna vrijednost standardne reakcijske Gibbsove energije, $-\Delta_r G^{\circ 106}$, za reakciju vezanja kationa u plinovitoj fazi. $\Delta_r G^{\circ}$ je definirana na sljedeći način:

$$\Delta_r G^{\circ}_{\text{complex.}} = \Delta_r G^{\circ} (\text{LM})^{+/2+} - [\Delta_r G^{\circ} (\text{L}) + \Delta_r G^{\circ} (\text{M}^{+/2+})] \quad (8)$$

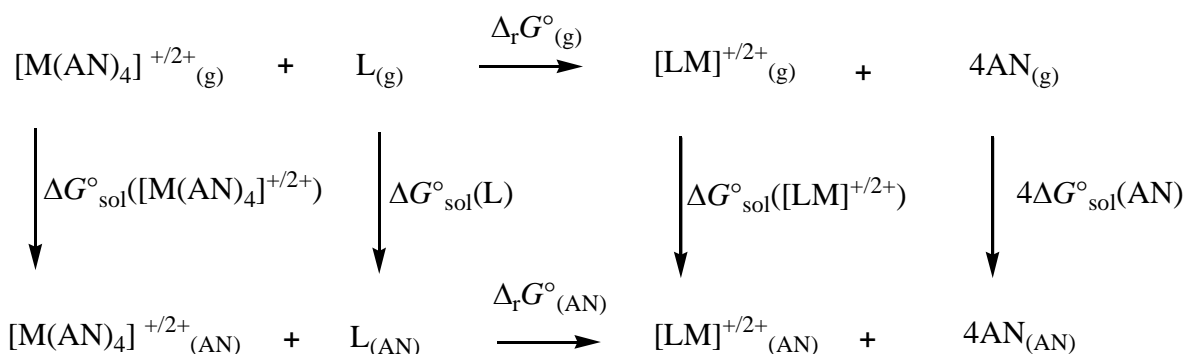
pri čemu $\Delta_r G^{\circ} (\text{LM})^{+/2+}$ označava slobodnu Gibbsovu energiju nastajanja kompleksa, $\Delta_r G^{\circ} (\text{L})$ označava slobodnu Gibbsovu energiju nastajanja neutralnog liganda i $\Delta_r G^{\circ} (\text{M}^{+/2+})$ označava slobodnu Gibbsovu energiju nastajanja metalnog kationa.

Jačina kompleksiranja metalnih iona u tekućoj fazi (otopini) posljedica je nekoliko procesa: desolvatacije reaktanata, vezanja metalnog kationa, solvatacija produkta i reorganizacija otapala. Solvatacijski efekti u okviru provedenog istraživanja uključeni su u račun na dva načina: (a) razmatranjem disocijacije molekula otapala koja se nalaze u prvoj solvatacijskoj ljusci metalnog iona te (b) korištenjem implicitnog SMD modela otapala. Računanje u acetonitrilu korištenjem SMD solvatacijskog modela provedeno je na optimiranim strukturama u plinovitoj fazi bez daljnjih optimizacija struktura, tzv. "single-point" račun. Vibracijski doprinosi izračunati u plinovitoj fazi pridodani su izračunatim single-point energijama dobivenim računom solvatacije. U skladu s literaturnim izvorom¹⁰⁷ pokazano je da u slučaju kada su strukture tvari u plinovitoj fazi i one u otopini slične opravdano je korištenje frekvencijskog računa u plinovitoj fazi za izračun slobodne energije tvari u otopini. Acetonitril kao otapalo modelirano je polarizabilnim kontinuumom dielektrične konstante 36,64. Specifične interakcije metalnog kationa s molekulama otapala (acetonitrila) uključene su u račun na način da je prva solvatacijska ljuska modelirana s četiri molekule otapala koje su eksplicitno uključene u kvantno kemijski izračun dok je preostalo otapalo modelirano polarizabilnim kontinuumom. Takav pristup poznat je pod nazivom klaster-kontinuum metoda. U svrhu konzistentnosti računa isti postupak proveden je za sve odabrane katione.

Termodinamička (standardna) konstanta stabilnosti kompleksa, K° , predstavlja mjeru jakosti interakcije i selektivnosti vrsta koje sudjeluju u reakciji¹⁰⁸, a povezana je sa standardnom reakcijskom Gibbsovom energijom na sljedeći način:

$$\Delta_r G^{\circ} = -RT \ln K^{\circ} \quad (9)$$

Korištenjem termodinamičkog ciklusa danog u shemi na slici 10. :



Slika 10. Shema termodinamičkog ciklusa za reakciju kompleksiranja kationa alkalijskih i zemnoalkalijskih metala s makrocikličkim ligandom u acetonitrilu

$\Delta_r G^\circ_{(AN)}$ može se izračunati na temelju Gibbsove energije reakcije kompleksiranja u plinovitoj fazi, $\Delta_r G^\circ_{(g)}$, koja je računata na način kako je dano u jednadžbi (10):

$$\Delta_r G^\circ_{(g)} = \Delta_r G^\circ([LM]^{+2+}) + 4 \Delta_r G^\circ(AN) - [\Delta_r G^\circ([M(AN)_4]^{+2+}) + \Delta_r G^\circ(L)] \quad (10)$$

te Gibbsove energije solvatacije, $\Delta G^\circ_{\text{solv}}$, a prema slijedećem izrazu:

$$\Delta_r G^\circ_{(AN)} = \Delta_r G^\circ_{(g)} + \Delta G^\circ_{\text{solv}}([LM]^{+2+}) + 4 \Delta G^\circ_{\text{solv}}(AN) - \Delta G^\circ_{\text{solv}}([M(AN)_4]^{+2+}) - \Delta G^\circ_{\text{solv}}(L) \quad (11)$$

gdje $\Delta G^\circ_{\text{solv}}[LM]^{+2+}$ predstavlja Gibbsovu energiju solvatacije kompleksa, $\Delta G^\circ_{\text{solv}}(AN)$ predstavlja Gibbsovu energiju solvatacije molekule acetonitrila, $\Delta G^\circ_{\text{solv}}([M(AN)_4]^{+2+})$ predstavlja Gibbsovu energiju solvataciju klastera metalnog iona s molekulama acetonitrila, dok $\Delta G^\circ_{\text{solv}}(L)$ predstavlja Gibbsovu energiju solvatacije makrocikličkog liganda. $\Delta G^\circ_{\text{solv}}$ uključuje $\Delta G^\circ_{g \rightarrow AN}$, promjenu Gibbsove energije pri transferu jednog mola tvari u plinovitoj fazi (1 atm ili 24,46 L mol⁻¹) u otopinu (1 mol L⁻¹). Promjena je ekvivalentna procesu kompresije jednog mola idealnog plina volumena 24.46 L na 1 L pri temperaturi od 298,15 K, a dana je izrazom:

$$\Delta G^\circ_{g \rightarrow AN} = RT \ln 24,46 \quad (12)$$

Pri temperaturi od 298,15 K ona iznosi 1,89 kcal mol⁻¹.

3.2. Računalni detalji

Kvantno-kemijski računi su izvedeni korištenjem Gaussian 09 programskog paketa¹⁰⁹ na računalnom klasteru Isabella Sveučilišnog računskog centra Sveučilišta u Zagrebu (SRCE). Optimizacije proučavanih molekula, liganda i njihovih kompleksa, izvršene su u okviru teorije funkcionala gustoće koristeći M06 funkcional.¹¹⁰ M06 funkcional preporučen je za opis interakcija u kemiji organometalnih spojeva, a po svojoj je prirodi meta-GGA hibridni funkcional s 27% HF izmjene. Popleov 6-31G(d,p) osnovni skup s polarizacijskim funkcijama p- i d-tipa korišten je na svim atomima osim Rb, Cs, Sr, Ba, za koje je korišten Hay-Wadtov LANL2DZ osnovni skup¹¹¹ s relativističkim pseudopotencijalom koji zamjenjuje unutarnje elektrone navedenih metala dok su valentni elektroni opisani Popleovim 6-31G osnovnim skupom. Konačne energije (*single point* energije) izračunate su korištenjem istog M06 funkcionala te većeg i fleksibilnijeg 6-311++G(2df, 2pd) Popleovog osnovnog skupa na svim atomima osim Rb, Cs, Sr, Ba za koje je korišten ponovo LANL2DZ osnovni skup. Vibracijski račun proveden je na istom nivou teorije kao i optimizacija geometrije. Dobivene valne funkcije kompleksa korištene su kao polazna točka za QTAIM račune izvedene korištenjem AIMAll programskog paketa.¹¹² Nakon što su generirane distribucije elektronske gustoće na istraživanim kompleksima, identificirane su kritične točke koordinacijskih veza te prikupljeni podatci o svojstvima elektronske gustoće u dotičnim kritičnim točkama. Utjecaj otapala izračunat je korištenjem SMD/M06/6-311+G(2df,2pd)//M06/6-31G(d,p) modela (SMD/M06/6-311+G(2df,2pd) + LANL2DZ//M06/6-31G(d,p) + LANL2DZ modela u slučaju $M^{+/2+} = \text{Rb, Cs, Sr, Ba}$) u acetonitrilu aproksimiranom polarizabilnim kontinuumom dielektrične konstante 36.64. Za vizualizaciju struktura i vibracija te generiranje početnih struktura korišten je vizualizacijski program Molden 5.0.¹¹³

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Kationski afiniteti i bazičnosti tripiridinskih makrocikličkih liganada

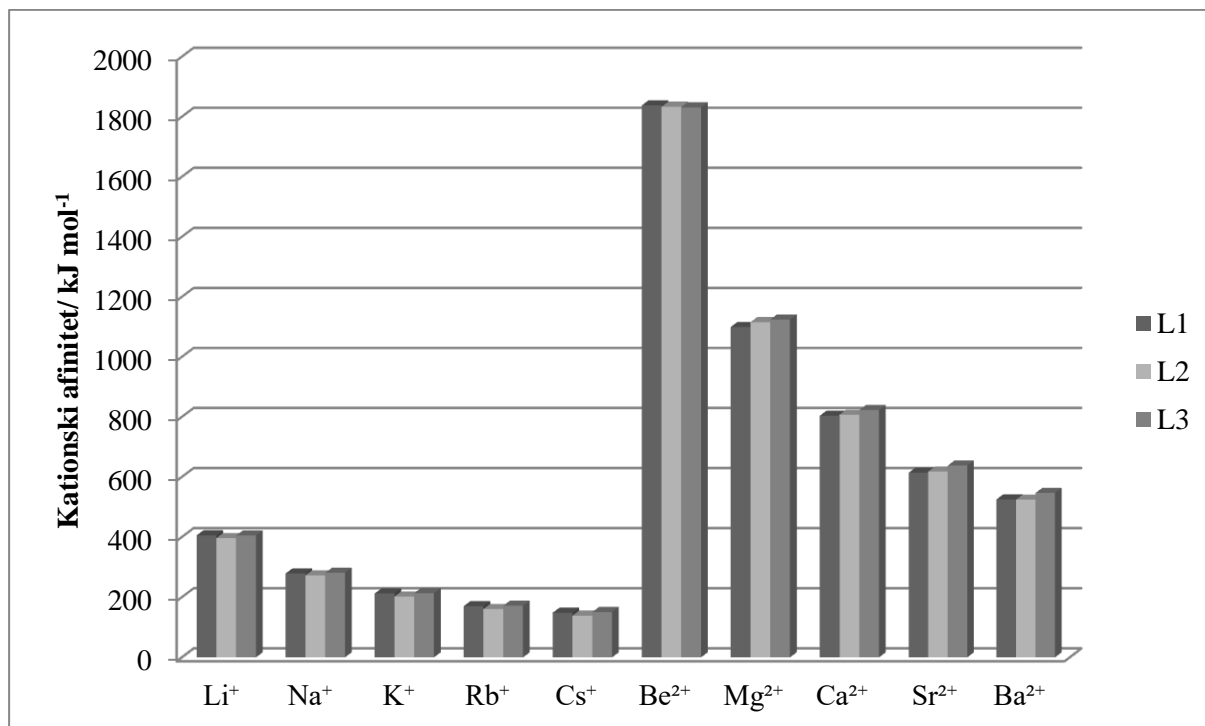
Kationski afiniteti i bazičnosti tripiridinskih makrocikličkih liganada prema kationima alkalijskih i zemnoalkalijskih metala u plinovitoj fazi dani su u *tablici 1*. U prvom stupcu navedeni su razmatrani kationi metala. U drugom, trećem i četvrtom stupcu dane su vrijednosti kationskih afiniteta (u kJ mol^{-1}) liganda L1-L3 prema navedenim metalnim kationima, dok su u petom, šestom i sedmom stupcu dane apsolutne bazičnosti (u kJ mol^{-1}) liganada L1-L3 prema dotičnim metalnim kationima. Vrijednosti entalpija formiranja i slobodnih Gibbsovih energija formiranja pojedinih specija koje ulaze u reakciju kompleksiranja, a na temelju kojih su izračunati kationski afiniteti i apsolutne bazičnosti tripiridinskih liganada nalaze se u *tablici D2*, pod naslovom 8. DODATAK.

Tablica 1. Kationski afiniteti i apsolutne bazičnosti tripiridinskih makrocikličkih liganada u plinovitoj fazi. Vrijednosti su izražene u kJ mol^{-1} .

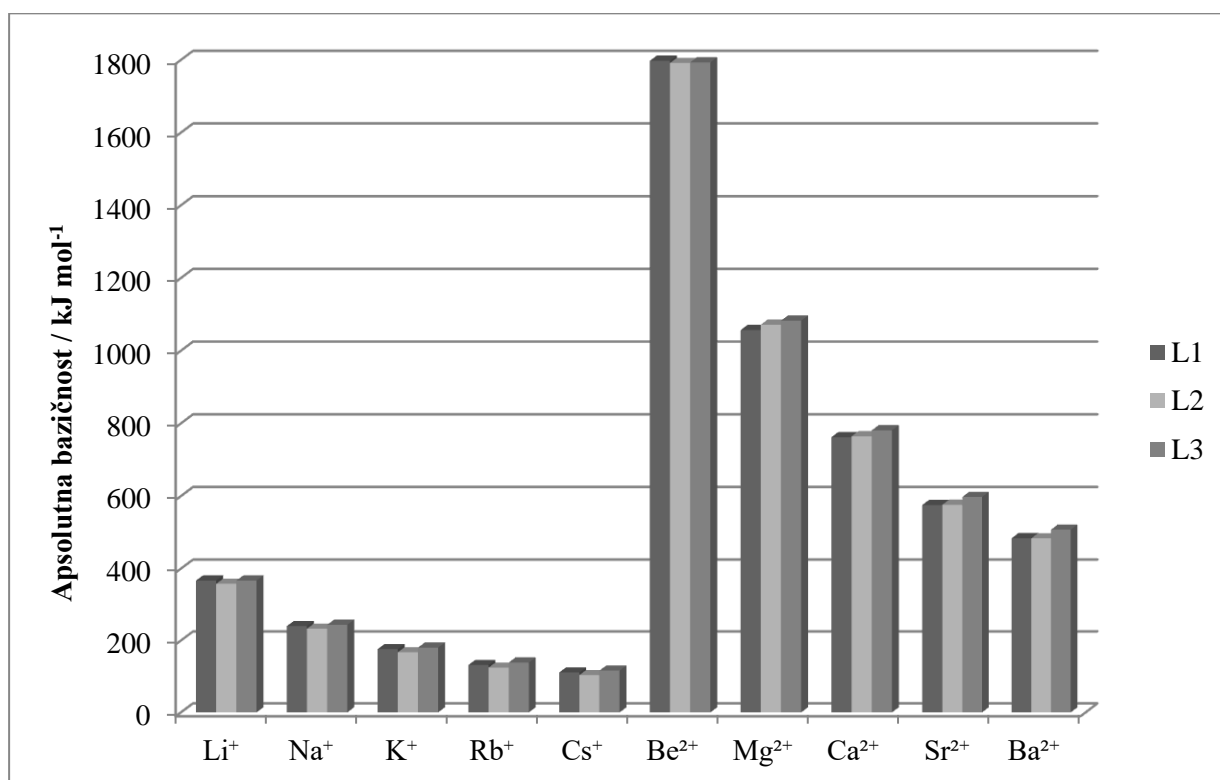
	KATIONSKI AFINITET / kJ mol^{-1}			APSOLUTNA BAZIČNOST / kJ mol^{-1}		
	L1	L2	L3	L1	L2	L3
Li⁺	405,6	396,6	405,1	367,0	357,8	366,7
Na⁺	278,9	272,4	281,1	239,9	232,8	243,7
K⁺	212,3	201,9	213,5	175,7	167,1	180,1
Rb⁺	170,1	160,5	171,5	131,8	124,3	138,7
Cs⁺	148,2	138,5	150,6	110,9	103,5	116,3
Be²⁺	1837,4	1833,2	1830,8	1797,6	1791,5	1793,3
Mg²⁺	1099,5	1115,8	1124,3	1056,8	1071,6	1082,5
Ca²⁺	803,8	807,1	822,9	762,1	764,5	780,9
Sr²⁺	614,1	617,7	637,8	575,3	576,1	597,5
Ba²⁺	525,1	524,1	546,6	483,9	483,7	507,5

Iz tabličnih podataka vidljivo je da se kationski afiniteti te analogno i apsolutne bazičnosti tripiridinskih liganada smanjuju kroz skupinu Li^+ - Cs^+ te Be^{2+} - Ba^{2+} . Uzrok tome leži u veličini metalnog kationa i njegovom elektronskom afinitetu, tj. porastu polumjera kationa kroz

skupinu te padu elektronskog afiniteta kationa u istom smjeru. Kako se veličina metalnog kationa kroz skupinu Li^+ - Cs^+ te Be^{2+} - Ba^{2+} povećava (polumjer iona je sve veći) smještaj metalnog kationa unutar šupljine makrocikličkog liganda sve je nepovoljniji, tj. kation „izlazi“ iz makrocikličke šupljine što uz dulje novonastale $\text{M}^{+/2+}$ -N veze rezultira slabijom interakcijom dotičnog metalnog kationa s ligandom. Istovremeno, prilikom interakcije kationa koji je po svojoj prirodi Lewisova kiselina s Lewisovom bazom (atom donor elektrona) dolazi do interakcije Lewisove kiseline i baze, tj. do djelomičnog prijenosa elektrona s donora elektrona na metalni kation. U tom kontekstu relevantno svojstvo metalnog iona je njegov elektronski afinitet (engl. *electron affinity*, EA). Naime, u kompleksu s metalnim kationom visokog elektronskog afiniteta dolazi do većeg prijenosa naboja¹¹⁴, što dovodi do veće stabilizacije konačne strukture te rezultira većim afinitetom liganda prema dotičnom metalnom kationu. Ako sada prvo pogledamo komplekse liganda L1 sa kationima alkalijskih metala vidimo da afinitet liganda L1 prema Li^+ kationu iznosi $405,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ te je viši za $257,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ od afiniteta liganda L1 prema Cs^+ kationa. Afinitet liganda L2 prema Li^+ kationu nešto je niže vrijednosti i iznosi $396,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ te je viši od afiniteta za Cs^+ kation za $258,1 \text{ kJ mol}^{-1}$. Konačno, afinitet liganda L3 prema Li^+ kationu iznosi $405,1 \text{ kJ mol}^{-1}$, a viši je od onog prema Cs^+ kationu za $254,5 \text{ kJ mol}^{-1}$. Ako razmotrimo komplekse sa zemnoalkalijskim metalnim kationima (od Be^{2+} do Ba^{2+}) vidimo da su vrijednosti kationskog afiniteta liganda L1-L3 značajno veće u odnosu na kationske afinitete za katione alkalijskih metala iste periode elemenata. Tako primjerice afinitet liganda L1 prema Be^{2+} kationu iznosi $1837,4 \text{ kJ mol}^{-1}$, a veći je za $1431,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ u odnosu na afinitet L1 prema Li^+ kationu. Također afinitet liganda L1 prema Ba^{2+} u iznosu od $525,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ veći je za $376,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ od onoga prema Cs^+ kationu. Analogna situacija prisutna je i u slučaju ligandada L2 i L3. Istovremeno, gledajući unutar skupine kationa zemnoalkalijskih metala kationski afinitet L1 prema Be^{2+} veći je za $1312,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ od onoga prema Ba^{2+} , dok u slučaju liganda L2 ta razlika iznosi $1309,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ te u slučaju liganda L3 ona iznosi $1284,2 \text{ kJ mol}^{-1}$. Odnose između kationskih afiniteta i apsolutnih bazičnosti za svaki pojedini kation možemo vidjeti iz grafičkih prikaza (*slika 11. i slika 12.*).



Slika 11. Grafički prikaz kationskih afiniteta (u kJ mol⁻¹) za pojedini metalni kation sva tri liganda (L1, L2 i L3)

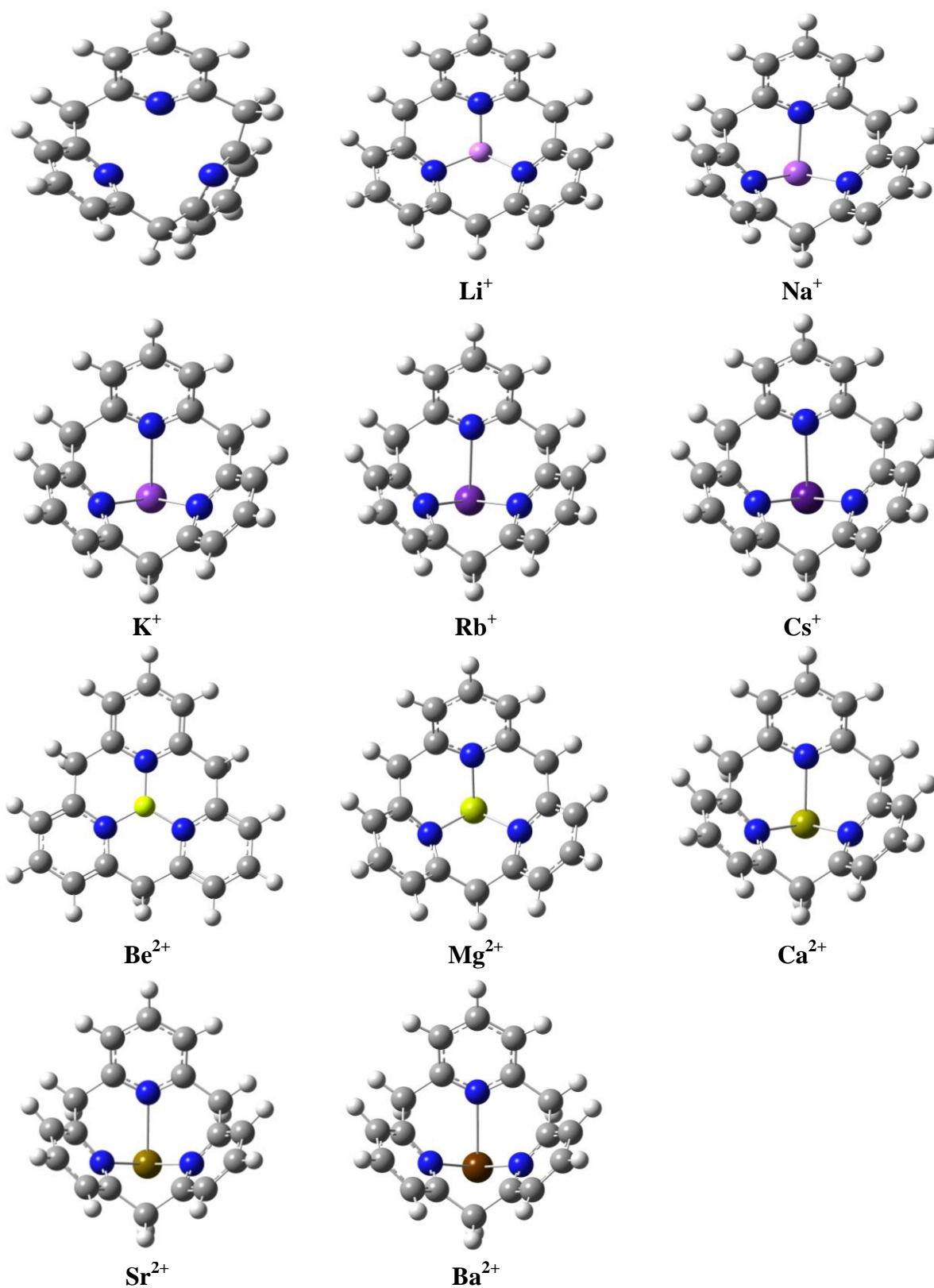


Slika 12. Grafički prikaz apsolutne bazičnosti (u kJ mol⁻¹) za pojedini metalni kation sva tri liganda (L1, L2 i L3)

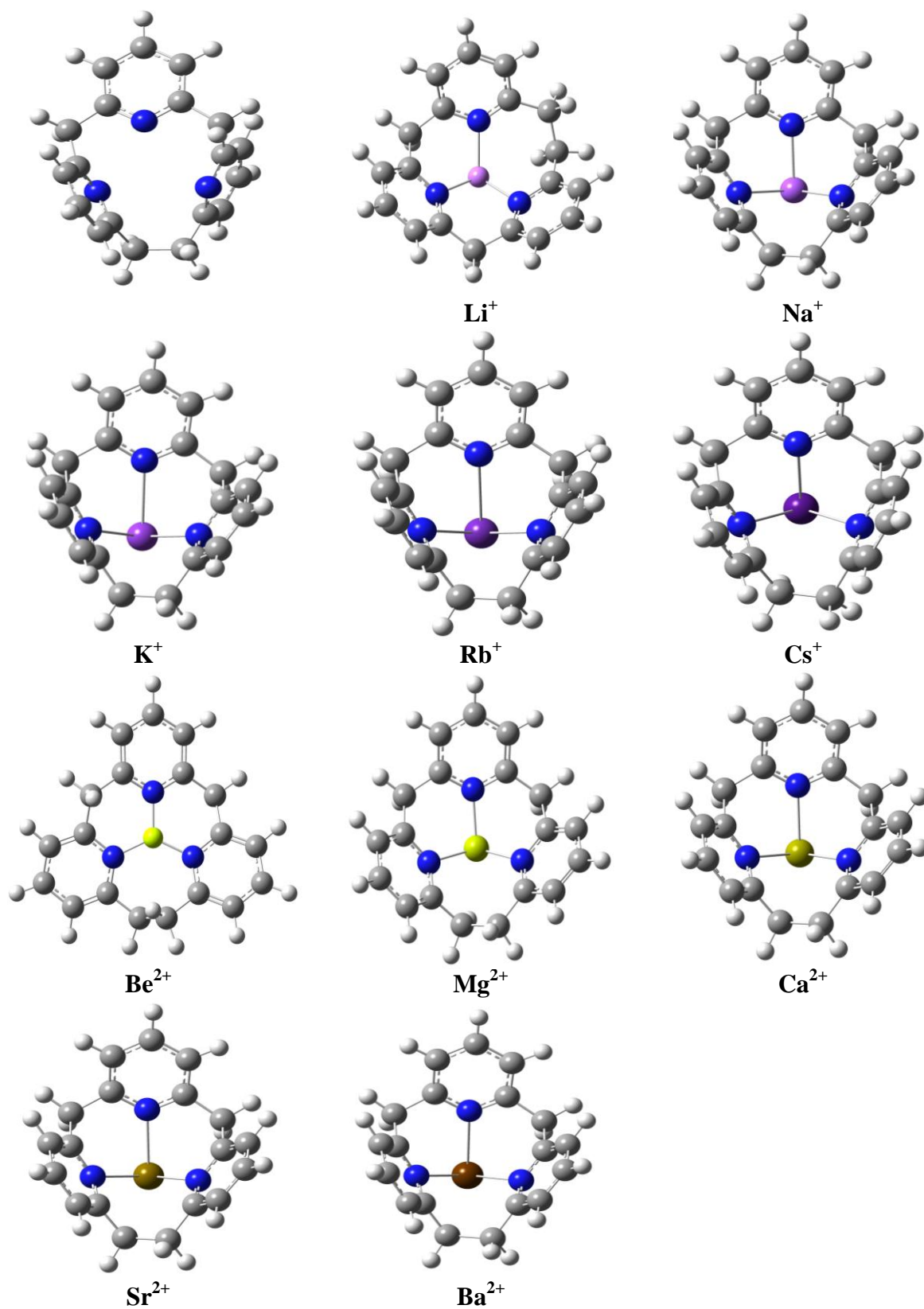
4.2. Geometrijska analiza

Relativno male N-N udaljenosti (*tablica 2.*) unutar liganda L1-L3 posljedica su prostorne "nagužvanosti" piridinskih prstenova što dovodi do značajne neplanarnosti makrocikličke strukture zbog odbijanja slobodnih elektronskih parova piridinskih dušikovih atoma, pri čemu su u optimalnoj strukturi piridinski prstenovi orijentirani naizmjenice gore/dolje u odnosu na ravninu makrocikličke šupljine. Udaljenosti između dušikovih atoma u L1 su slijedeće: N1-N2 2,925 Å, N2-N3 2,917 Å te N3-N1 2,907 Å. Ligand L2 umjesto jednog -CH₂- lanca sadrži -H₂C-CH₂- skupinu. Zahvaljujući tome nevezne N₁-N₂, N₂-N₃ i N₃-N₁ udaljenosti nešto su veće u odnosu na one u ligandu L1, što dovodi do povećanja makrocikličke šupljine, dok je odbijanja slobodnih elektronskih parova piridinskih dušikovih atoma nešto manje zbog njihove veće međusobne udaljenosti. U slučaju L3 liganda gdje umjesto -H₂C-CH₂- skupine imamo -CH=CH- skupinu nevezne N-N udaljenosti nešto su manje u odnosu na one kod liganda L2, ali još uvijek veće od onih kod liganda L1 (*tablica 2.*). Naime, dvostruka veza je kraća od jednostruke veze pa je bilo za pretpostaviti da će se udaljenosti malo smanjiti zbog gušćeg pakiranja piridinskih prstenova.

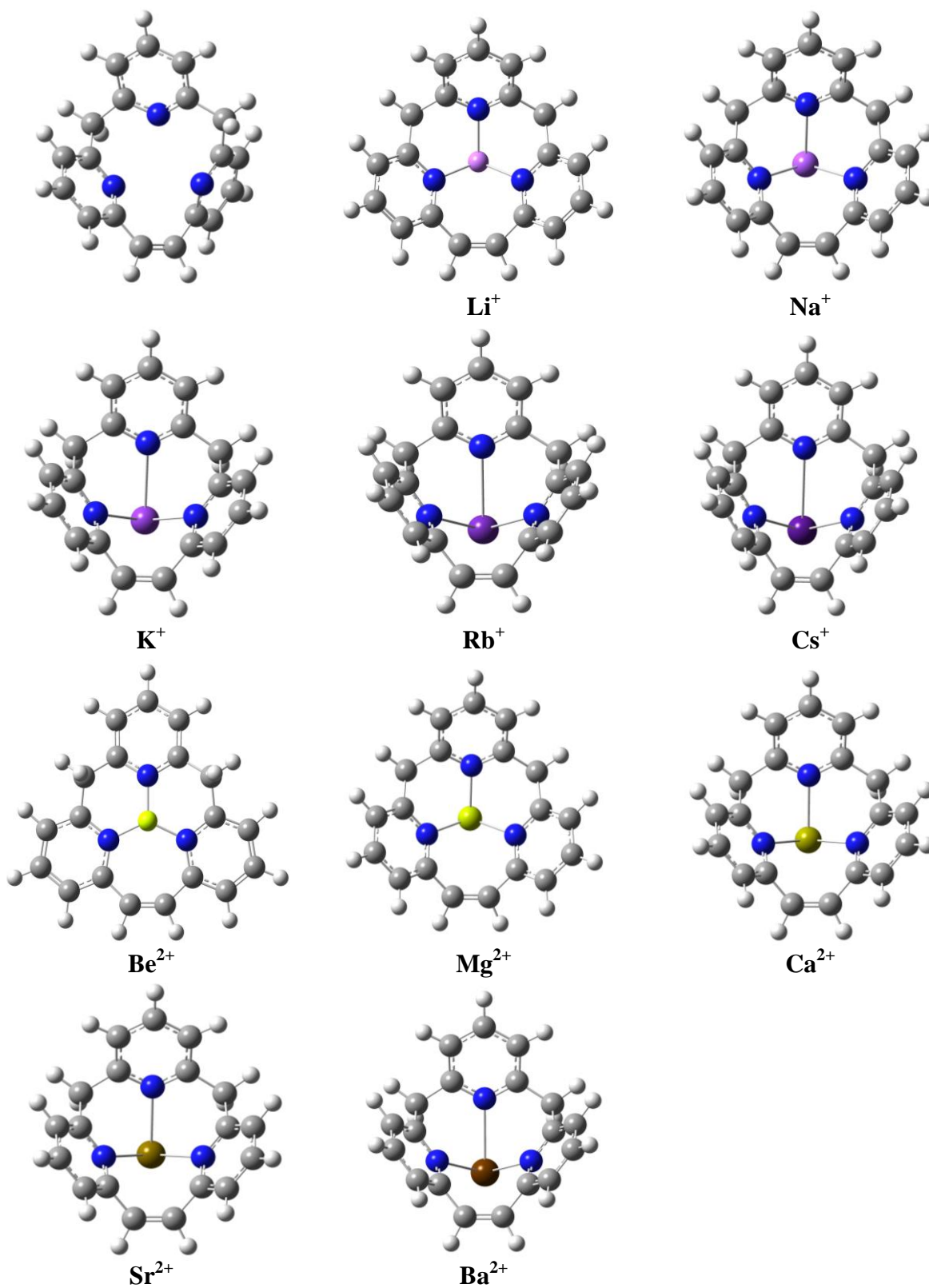
Prilikom kompleksiranja metalnih kationa s razmatranim ligandima dolazi do interne rotacije piridinskih prstenova pri čemu naizmjenična orijentacija gore/dolje u odnosu na ravninu makrocikličke šupljine prelazi u konformaciju stošca. Takva reorganizacije strukture liganda događa se u svrhu što boljeg smještaja nadolazećeg kationa što možemo vidjeti iz *slike 13., 14. i 15.*



Slika 13. Prikaz strukture kompleksa liganda 1 s pojedinim metalnim kationima



Slika 14. Prikaz strukture kompleksa liganda 2 s pojedinim metalnim kationima



Slika 15. Prikaz strukture kompleksa liganda 3 s pojedinim metalnim kationima

Sva tri piridinska prstena sada su usmjerena prema istoj točki u prostoru koordinirajući tako metalni kation na tridentatni način. U slučaju najmanjeg kationa, Be^{2+} , sva tri piridinska prstena nalaze se gotovo u istoj ravnini u kojoj se nalazi i Be^{2+} kation, dok kako veličina kationa raste, piridinski prstenovi se sve više rotiraju, što se manifestira u sve većim neveznim N-N udaljenostima u razmatranom kompleksu. Iz tabličnih podataka vidljivo je kako je prosječna N-N udaljenost u kompleksu L1 sa Be^{2+} 2,731 Å dok je u slučaju kompleksa s Ba^{2+} ona značajno veća, a iznosi 2,989 Å.

Tablica 2. Udaljenosti između dušikovitih atoma u ligandima L1, L2 i L3 te njihovim kompleksima $\text{L1}_{\text{M}^{2+}}$, $\text{L2}_{\text{M}^{2+}}$ i $\text{L3}_{\text{M}^{2+}}$. Vrijednosti su izražene u Å.

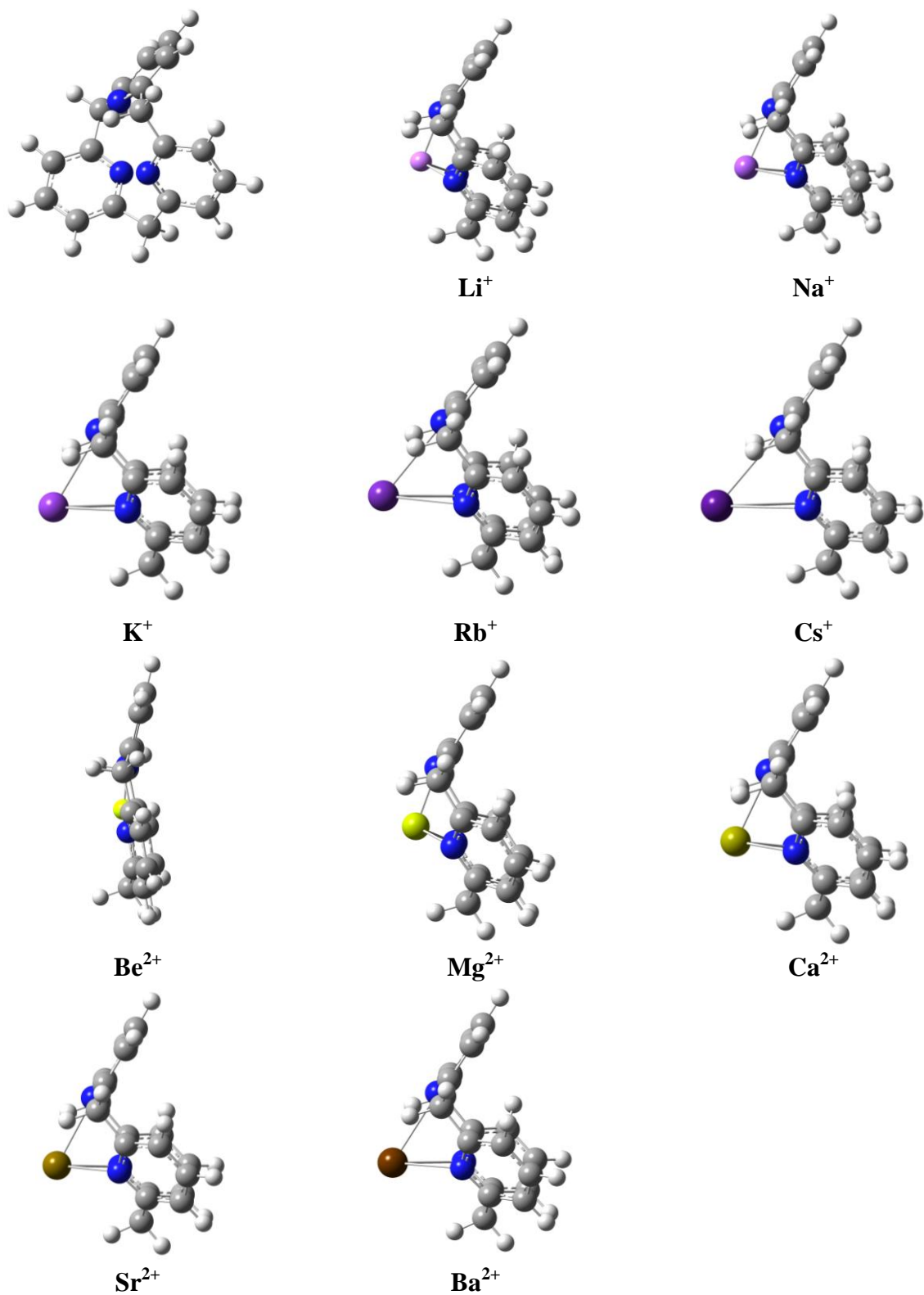
UDALJENOST / Å		L1	L1 _{Li+}	L1 _{Na+}	L1 _{K+}	L1 _{Rb+}	L1 _{Cs+}	L1 _{Be²⁺}	L1 _{Mg²⁺}	L1 _{Ca²⁺}	L1 _{Sr²⁺}	L1 _{Ba²⁺}
	N ₁ -N ₂	2,925	2,902	2,970	2,970	2,974	2,986	2,731	2,957	2,982	2,989	2,987
	N ₂ -N ₃	2,917	2,942	2,969	2,974	2,986	2,979	2,731	2,957	2,984	2,987	2,992
	N ₃ -N ₁	2,907	2,902	2,976	2,977	2,978	2,966	2,730	2,957	2,984	2,986	2,987
		L2	L2 _{Li+}	L2 _{Na+}	L2 _{K+}	L2 _{Rb+}	L2 _{Cs+}	L2 _{Be²⁺}	L2 _{Mg²⁺}	L2 _{Ca²⁺}	L2 _{Sr²⁺}	L2 _{Ba²⁺}
	N ₁ -N ₂	3,030	3,041	3,156	3,178	3,197	3,210	2,751	3,076	3,158	3,173	3,181
	N ₂ -N ₃	3,444	3,247	3,348	3,357	3,377	3,392	2,978	3,327	3,352	3,360	3,354
	N ₃ -N ₁	3,124	2,917	3,017	3,039	3,050	3,051	2,751	2,980	3,028	3,061	3,063
		L3	L3 _{Li+}	L3 _{Na+}	L3 _{K+}	L3 _{Rb+}	L3 _{Cs+}	L3 _{Be²⁺}	L3 _{Mg²⁺}	L3 _{Ca²⁺}	L3 _{Sr²⁺}	L3 _{Ba²⁺}
	N ₁ -N ₂	2,998	2,964	3,048	3,053	3,097	3,081	2,780	3,011	3,053	3,073	3,069
	N ₂ -N ₃	3,123	3,201	3,288	3,317	3,366	3,366	3,004	3,292	3,332	3,347	3,340
	N ₃ -N ₁	2,919	2,964	3,048	3,073	3,097	3,081	2,780	3,011	3,053	3,073	3,069

U tablici 3. dane su vrijednosti udaljenosti između metalnih kationa i dušikovitih atoma u razmatranim kompleksima. Iz tabličnih podataka vidljivo je da se udaljenosti povećavaju sukladno rastu polumjera kompleksiranog kationa. Tako primjerice kod Be^{2+} , najmanjeg razmatranog kationa, prosječna N- Be^{2+} udaljenost je najmanja, a iznosi 1,587 Å. S povećanjem radijusa kationa ta udaljenost raste tako da kod najvećeg kationa Cs^+ ona iznosi u prosjeku 3,226 Å što je više od dva puta prosječne udaljenosti N- Be^{2+} . To je u skladu s prije navedenom deformacijom liganda prilikom kompleksiranja sve većih metalnih kationa. Tako možemo vidjeti da je Be^{2+} kation smješten u ravnini koju čine tri piridinska prstena s najmanjim udaljenostima između metalnog kationa i piridinskih dušikovitih atoma, dok kako idemo prema većim kationima, kation polako "izlazi" iz ravnine makrocikličke šupljine, pri čemu se povećavaju udaljenosti metalni kation-piridinski dušikov atom, a piridinski prstenovi interno se rotiraju zbog usmjeravanja elektronskih parova dušikovitih atoma prema kationu formirajući tako sve izraženiju konformaciju stošca novo-formiranog kompleksa.

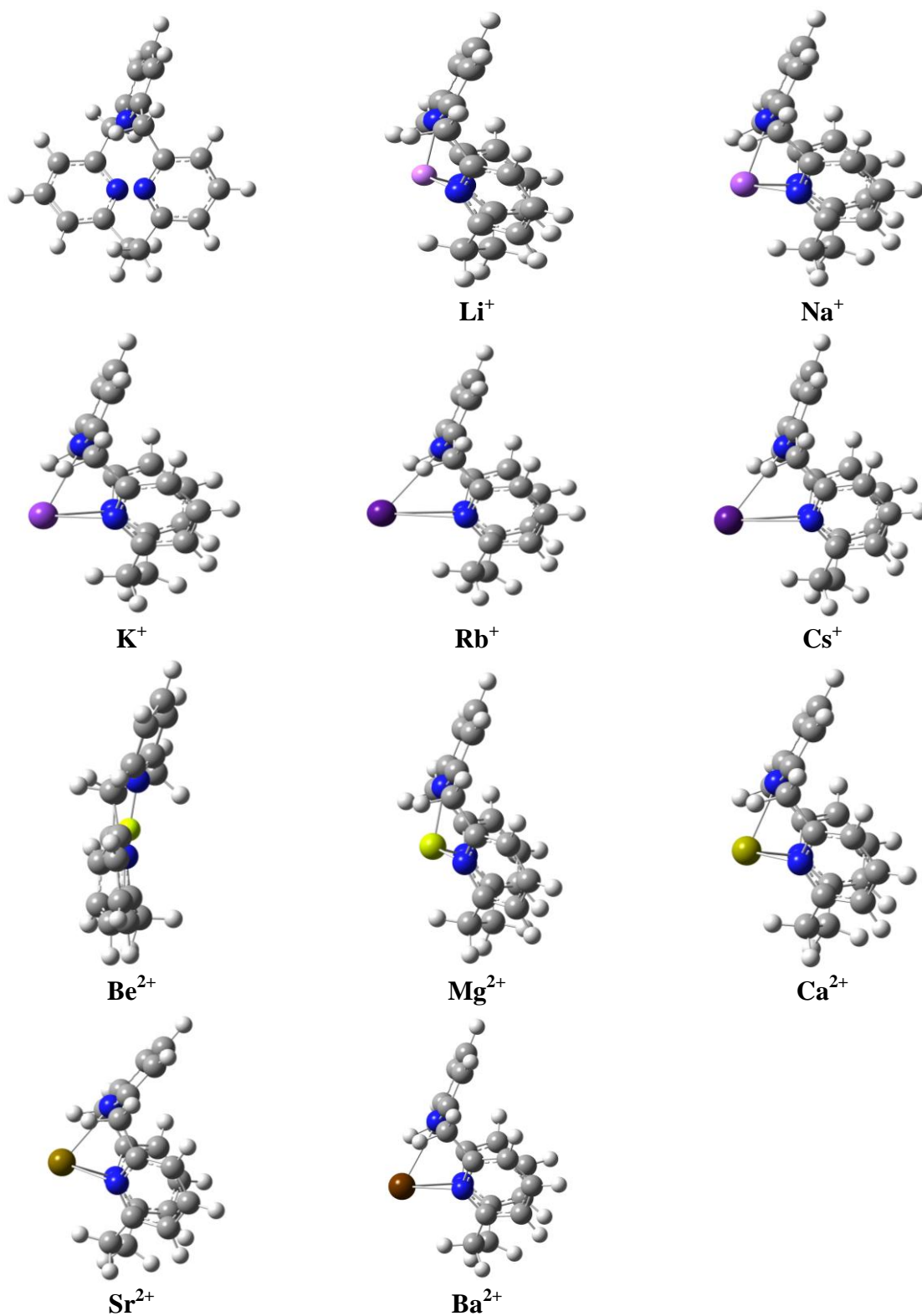
Tablica 3. Udaljenosti između dušikovih atoma i metalnih kationa u kompleksima $L1_{M+2+}$, $L2_{M+2+}$ i $L3_{M+2+}$. Vrijednosti su izražene u Å.

DULJINA VEZE / Å		L1	L1_{Li+}	L1_{Na+}	L1_{K+}	L1_{Rb+}	L1_{Cs+}	L1_{Be2+}	L1_{Mg2+}	L1_{Ca2+}	L1_{Sr2+}	L1_{Ba2+}
	X-N ₁	/	1,961	2,382	2,765	3,019	3,218	1,587	2,025	2,415	2,610	2,799
	X-N ₂	/	1,966	2,377	2,781	3,016	3,231	1,587	2,023	2,414	2,608	2,801
	X-N ₃	/	1,966	2,377	2,779	3,016	3,230	1,587	2,023	2,412	2,607	2,801
		L2	L2_{Li+}	L2_{Na+}	L2_{K+}	L2_{Rb+}	L2_{Cs+}	L2_{Be2+}	L2_{Mg2+}	L2_{Ca2+}	L2_{Sr2+}	L2_{Ba2+}
	X-N ₁	/	1,974	2,367	2,749	3,004	3,208	1,629	2,033	2,417	2,607	2,801
	X-N ₂	/	2,044	2,426	2,868	3,110	3,392	1,639	2,041	2,443	2,649	2,858
	X-N ₃	/	1,943	2,368	2,769	3,030	3,249	1,639	2,012	2,397	2,596	2,798
		L3	L3_{Li+}	L3_{Na+}	L3_{K+}	L3_{Rb+}	L3_{Cs+}	L3_{Be2+}	L3_{Mg2+}	L3_{Ca2+}	L3_{Sr2+}	L3_{Ba2+}
	X-N ₁	/	1,987	2,404	2,852	3,063	3,355	1,649	2,046	2,455	2,653	2,865
	X-N ₂	/	1,966	2,366	2,748	2,982	3,206	1,656	2,019	2,399	2,594	2,780
	X-N ₃	/	1,966	2,366	2,745	2,982	3,206	1,656	2,019	2,399	2,594	2,780

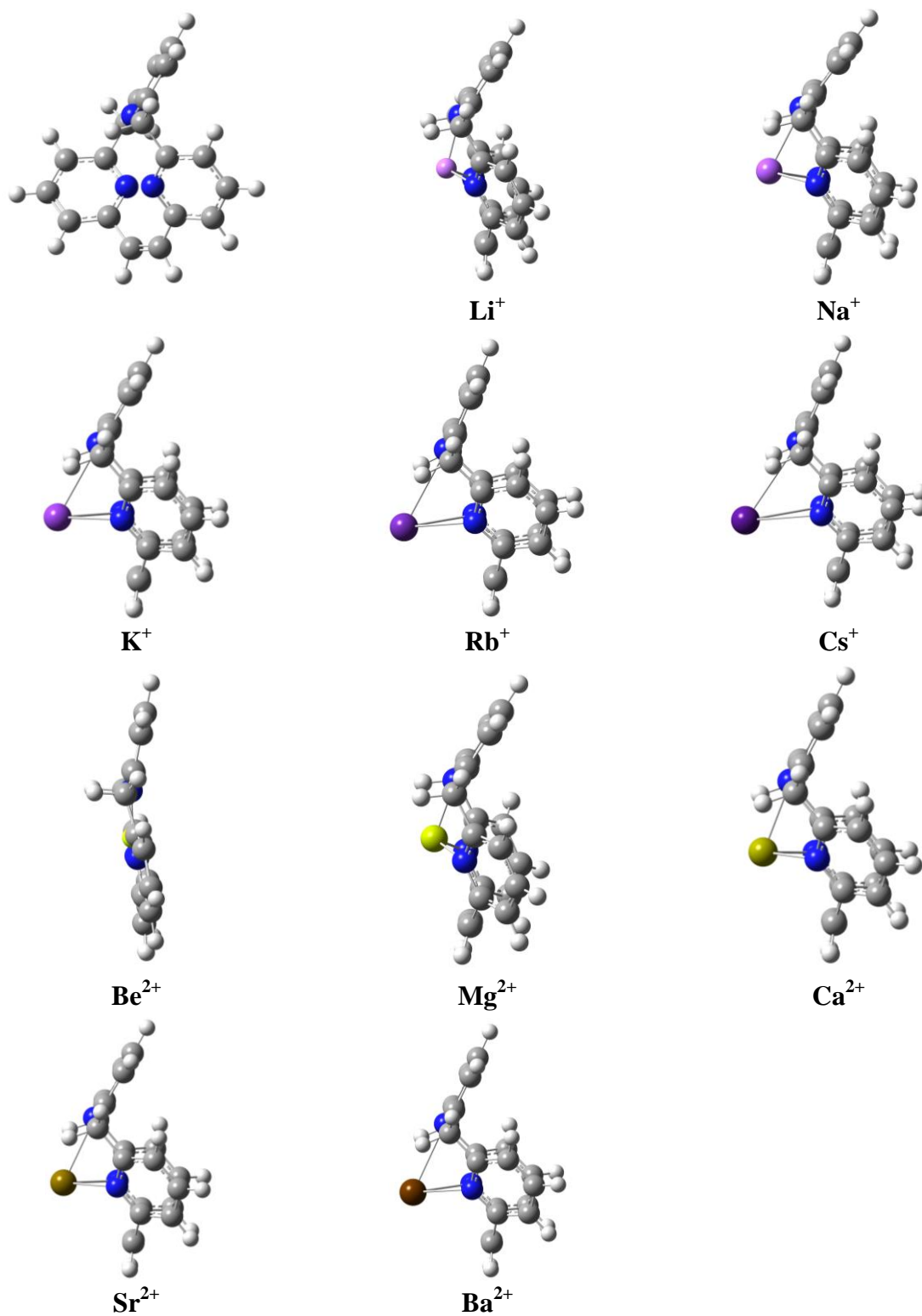
Deformaciju i „izlazak“ kationa iz makrocikličkih šupljina liganda vidljivi su na slikama 16., 17. i 18. gdje su prikazane bočne strukture svakog pojedinog kompleksa.



Slika 16. Bočni prikaz strukture kompleksa liganda 1 s pojedinim metalnim kationima



Slika 17. Bočni prikaz strukture kompleksa liganda 2 s pojedinim metalnim kationima



Slika 18. Bočni prikaz strukture kompleksa liganda 3 s pojedinim metalnim kationima

4.3. QTAIM analiza

Da bi dobili uvid u prirodu (vrsta veze i njezina jačina) nastalih koordinatnih veza provedena je QTAIM analiza. Priroda kemijske veze u okviru navedene teorije može se opisati razmatrajući vrijednosti laplasijana elektronske gustoće, $\nabla^2\rho(r_c)$, te gustoće elektronske energije $H_e(r_c)$ u kritičnoj točki veze (BCP), a u skladu s slijedećim pravilima: a) $\nabla^2\rho(r_c) < 0$ i $H_e(r_c) < 0$ ukazuju na interakciju podijeljenog elektronskog para što je karakteristično tzv. slabo polarne i nepolarne kovalentne veze, b) $\nabla^2\rho(r_c) > 0$ i $H_e(r_c) > 0$ ukazuju na interakciju zatvorene ljuske što je karakteristično za slabe vodikove veze, Van der Waals interakcije i ionske veze, te c) $\nabla^2\rho(r_c) > 0$ i $H_e(r_c) < 0$ ukazuju na interakcije na granici interakcije zatvorene ljuske i interakcije podijeljenog elektronskog para kao što su jake vodikove veze te većina koordinatnih veza. Uvid u jačinu veze može se dobiti razmatranjem elektronske gustoće u kritičnoj točki veze, $\rho(r_c)$, pri čemu je jačina veze u lineranoj korelaciji s vrijednosti $\rho(r_c)$ te na temelju gustoće potencijalne energije u kritičnoj točki veze, $V\rho(r_c)$, korištenjem Espinosine jednadžbe (Jednadžba 5.).

Podaci navedeni u tablici 4. pokazuju da je za sve M^{+2+} -N veze, osim u slučaju Be^{2+} -N veze karakteristična niska vrijednost elektronske gustoće ρ u BCP ($0,0119 - 0,0503 e \text{ \AA}^{-3}$). Iznos tih vrijednosti ukazuje na ionsku interakciju što je u skladu s očekivanim. U kompleksima s Be^{2+} metalnim kationom vrijednosti elektronske gustoće ρ u BCP nalaze se u intervalu od $0,0865 - 0,1028 e \text{ \AA}^{-3}$ što je značajno više u usporedbi s vrijednostima za preostale razmatrane metalne katione.

Tablica 4. Odabrani QTAIM parametri za BCP odgovarajuće M^{+2+} -N veze

KOMPLEKS	Veza	d	$\rho(r_c)$	$\nabla^2\rho(r_c)$	$V(r_c)$	$H_e(r_c)^a$	$E_{M^{+2+}-N}$
L1_{Li+}	Li ⁺ -N1	1,961	0,0327	0,2137	-0,0347	0,0094	-10,89
	Li ⁺ -N2	1,969	0,0319	0,2080	-0,0336	0,0092	-10,54
	Li ⁺ -N3	1,966	0,0323	0,2103	-0,0341	0,0092	-10,71
L1_{Na+}	Na ⁺ -N1	2,377	0,0215	0,1250	-0,0199	0,0056	-6,26
	Na ⁺ -N2	2,376	0,0216	0,1253	-0,0200	0,0056	-6,28
	Na ⁺ -N3	2,382	0,0213	0,1230	-0,0197	0,0055	-6,18
L1_{K+}	K ⁺ -N1	2,781	0,0180	0,0722	-0,0135	0,0022	-4,26
	K ⁺ -N2	2,778	0,0181	0,0725	-0,0136	0,0022	-4,28
	K ⁺ -N3	2,765	0,0186	0,0750	-0,0141	0,0023	-4,44

L1_{Rb+}	Rb ⁺ -N1	3,019	0,0141	0,0511	-0,0096	0,0015	-3,03
	Rb ⁺ -N2	3,016	0,0142	0,0514	-0,0097	0,0015	-3,05
	Rb ⁺ -N3	3,016	0,0142	0,0514	-0,0097	0,0015	-3,05
L1_{Cs+}	Cs ⁺ -N1	3,218	0,0129	0,0424	-0,0082	0,0011	-2,57
	Cs ⁺ -N2	3,231	0,0126	0,0412	-0,0079	0,0011	-2,50
	Cs ⁺ -N3	3,230	0,0127	0,0413	-0,0080	0,0011	-2,51
L1_{Be2+}	Be ²⁺ -N1	1,587	0,1028	0,5959	-0,1765	-0,0137	-55,38
	Be ²⁺ -N2	1,587	0,1028	0,5959	-0,1765	-0,0137	-55,38
	Be ²⁺ -N3	1,587	0,1028	0,5959	-0,1765	-0,0137	-55,38
L1_{Mg2+}	Mg ²⁺ -N1	2,023	0,0499	0,3466	-0,0665	0,0101	-20,85
	Mg ²⁺ -N2	2,025	0,0497	0,3439	-0,0659	0,0100	-20,69
	Mg ²⁺ -N3	2,023	0,0499	0,3462	-0,0664	0,0101	-20,84
L1_{Ca2+}	Ca ²⁺ -N1	2,412	0,0377	0,1764	-0,0381	0,0030	-11,95
	Ca ²⁺ -N2	2,414	0,0375	0,1751	-0,0378	0,0030	-11,86
	Ca ²⁺ -N3	2,414	0,0375	0,1751	-0,0378	0,0030	-11,86
L1_{Sr2+}	Sr ²⁺ -N1	1,610	0,0298	0,1361	-0,0269	0,0036	-8,42
	Sr ²⁺ -N2	2,608	0,0299	0,1369	-0,0270	0,0036	-8,48
	Sr ²⁺ -N3	2,607	0,0300	0,1373	-0,0271	0,0036	-8,50
L1_{Ba2+}	Ba ²⁺ -N1	2,799	0,0269	0,1076	-0,0224	0,0022	-7,04
	Ba ²⁺ -N2	2,801	0,0267	0,1069	-0,0223	0,0022	-6,99
	Ba ²⁺ -N3	2,801	0,0267	0,1069	-0,0223	0,0022	-6,99
L2_{Li+}	Li ⁺ -N1	1,974	0,0316	0,2045	-0,0329	0,0091	-10,31
	Li ⁺ -N2	2,044	0,0262	0,1628	-0,0254	0,0076	-7,99
	Li ⁺ -N3	1,943	0,0341	0,2231	-0,0365	0,0096	-11,44
L2_{Na+}	Na ⁺ -N1	2,367	0,0222	0,1287	-0,0206	0,0058	-6,47
	Na ⁺ -N2	2,426	0,0192	0,1066	-0,0172	0,0047	-5,40
	Na ⁺ -N3	2,368	0,0217	0,1262	-0,0201	0,0057	-6,31
L2_{K+}	K ⁺ -N1	2,479	0,0192	0,0779	-0,0147	0,0024	-4,62
	K ⁺ -N2	2,868	0,0150	0,0578	-0,0108	0,0018	-3,38
	K ⁺ -N3	2,769	0,0184	0,0737	-0,0139	0,0023	-4,36
L2_{Rb+}	Rb ⁺ -N1	3,004	0,0145	0,0528	-0,0099	0,0016	-3,13

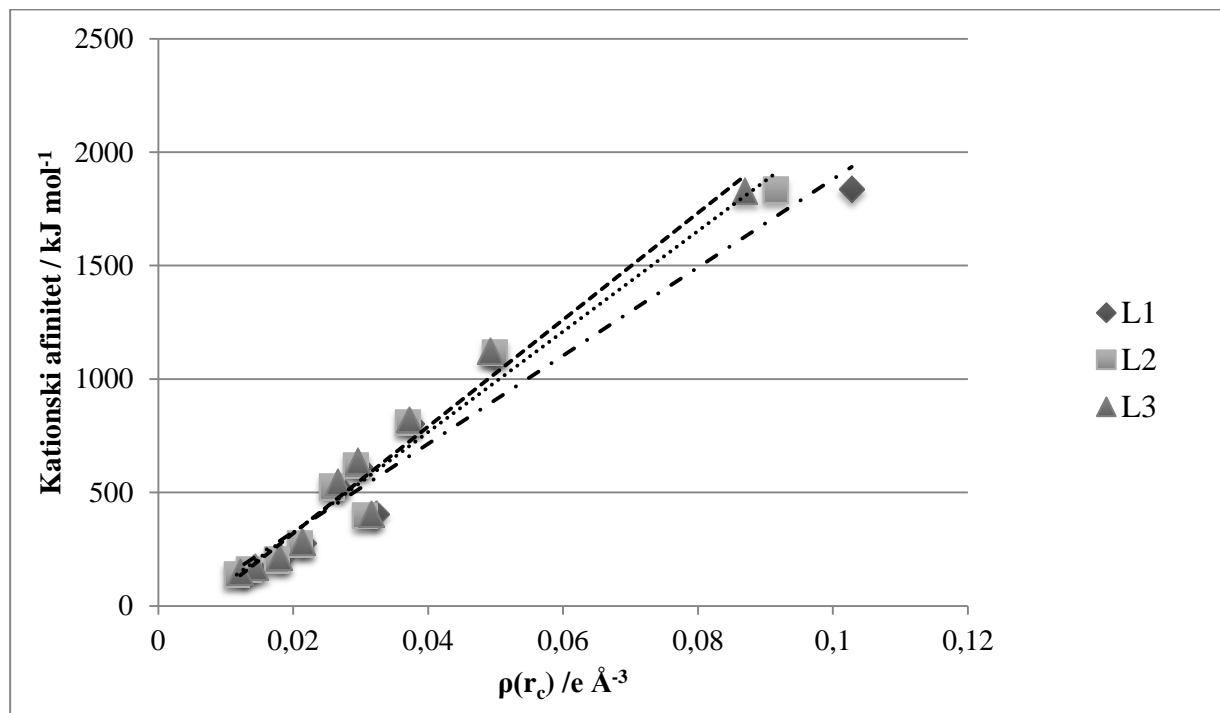
	Rb ⁺ -N2	3,110	0,0119	0,0410	-0,0078	0,0012	-2,45
	Rb ⁺ -N3	3,030	0,0138	0,0493	-0,0093	0,0015	-2,93
L2_{Cs+}	Cs ⁺ -N1	3,208	0,0131	0,0430	-0,0832	0,0012	-2,62
	Cs ⁺ -N2	3,392	0,0095	0,0293	-0,0056	0,0008	-1,76
	Cs ⁺ -N3	3,249	0,0123	0,0395	-0,0077	0,0011	-2,41
L2_{Be2+}	Be ²⁺ -N1	1,629	0,0928	0,5164	-0,1512	-0,0110	-47,44
	Be ²⁺ -N2	1,639	0,0909	0,4907	-0,1451	-0,0112	-45,54
	Be ²⁺ -N3	1,639	0,0909	0,4908	-0,1452	-0,0111	-45,55
L2_{Mg2+}	Mg ²⁺ -N1	2,033	0,0485	0,3346	-0,0637	0,0099	-19,99
	Mg ²⁺ -N2	2,041	0,0507	0,3571	-0,0683	0,0104	-21,43
	Mg ²⁺ -N3	2,012	0,0507	0,3571	-0,0683	0,0104	-21,43
L2_{Ca2+}	Ca ²⁺ -N1	2,417	0,0373	0,1736	-0,0375	0,0029	-11,76
	Ca ²⁺ -N2	2,443	0,0352	0,1610	-0,0344	0,0029	-10,78
	Ca ²⁺ -N3	2,397	0,0386	0,1836	-0,0396	0,0031	-12,45
L2_{Sr2+}	Sr ²⁺ -N1	2,607	0,0300	0,1373	-0,0271	0,0036	-8,51
	Sr ²⁺ -N2	2,649	0,0275	0,1219	-0,0237	0,0034	-7,45
	Sr ²⁺ -N3	2,596	0,0304	0,1404	-0,0277	0,0037	-8,68
L2_{Ba2+}	Ba ²⁺ -N1	2,801	0,0268	0,1070	-0,0223	0,00022	-7,00
	Ba ²⁺ -N2	2,858	0,0239	0,0924	-0,0189	0,0021	-5,93
	Ba ²⁺ -N3	2,798	0,0267	0,1073	-0,0223	0,0023	-6,99
L3_{Li+}	Li ⁺ -N1	1,987	0,0303	0,1958	-0,0312	0,0089	-9,78
	Li ⁺ -N2	1,966	0,0322	0,2086	-0,0336	0,0093	-10,54
	Li ⁺ -N3	1,966	0,0322	0,2086	-0,0336	0,0093	-10,54
L3_{Na+}	Na ⁺ -N1	2,409	0,0200	0,1130	-0,0181	0,0050	-5,70
	Na ⁺ -N2	2,366	0,0220	0,1285	-0,0205	0,0058	-6,41
	Na ⁺ -N3	2,366	0,0220	0,1285	-0,0205	0,0058	-6,41
L3_{K+}	K ⁺ -N1	2,852	0,0155	0,0607	-0,0113	0,0019	-3,54
	K ⁺ -N2	2,748	0,0191	0,0779	-0,0147	0,0024	-4,59
	K ⁺ -N3	2,745	0,0193	0,0786	-0,0148	0,0024	-4,64
L3_{Rb+}	Rb ⁺ -N1	3,063	0,0130	0,0461	-0,0087	0,0014	-2,74
	Rb ⁺ -N2	2,982	0,0151	0,0554	-0,0105	0,0017	-3,28

	Rb ⁺ -N3	2,982	0,0151	0,0555	-0,0105	0,0017	-3,28
L3_{Cs+}	Cs ⁺ -N1	3,355	0,0101	0,0319	-0,0061	0,0009	-1,91
	Cs ⁺ -N2	3,206	0,0132	0,0433	-0,0084	0,0012	-2,64
	Cs ⁺ -N3	3,206	0,0132	0,0433	-0,0084	0,0012	-2,64
L3_{Be2+}	Be ²⁺ -N1	1,649	0,0878	0,4819	-0,1398	-0,0096	-43,86
	Be ²⁺ -N2	1,656	0,0865	0,4606	-0,1359	-0,0104	-42,65
	Be ²⁺ -N3	1,656	0,0865	0,4606	-0,1359	-0,0104	-42,65
L3_{Mg2+}	Mg ²⁺ -N1	2,046	0,0471	0,3201	-0,0608	0,0096	-19,08
	Mg ²⁺ -N2	2,019	0,0503	0,3504	-0,0669	0,0103	-21,02
	Mg ²⁺ -N3	2,019	0,0503	0,3504	-0,0669	0,0103	-21,02
L3_{Ca2+}	Ca ²⁺ -N1	2,455	0,0344	0,1561	-0,0332	0,0029	-10,42
	Ca ²⁺ -N2	2,399	0,0386	0,1833	-0,0395	0,0031	-12,41
	Ca ²⁺ -N3	2,399	0,0386	0,1833	-0,0395	0,0031	-12,41
L3_{Sr2+}	Sr ²⁺ -N1	2,653	0,0274	0,1213	-0,0236	0,0033	-7,41
	Sr ²⁺ -N2	2,594	0,0307	0,1423	-0,0281	0,0037	-8,81
	Sr ²⁺ -N3	2,594	0,0307	0,1423	-0,0281	0,0037	-8,81
L3_{Ba2+}	Ba ²⁺ -N1	2,856	0,0242	0,0935	-0,0191	0,0021	-6,01
	Ba ²⁺ -N2	2,780	0,0278	0,1127	-0,0235	0,0023	-7,39
	Ba ²⁺ -N3	2,780	0,0278	0,1127	-0,0235	0,0023	-7,39

$\rho(r_c)$ u $e \text{ \AA}^{-3}$, $\nabla^2\rho(r_c)$ u $e \text{ \AA}^{-5}$, $V(r_c)$ i $He(r_c)$ u a.u., E u kcal mol^{-1} ; ^a $He(r_c) = V(r_c) + G(r_c)$, $V(r_c)$ je gustoća potencijalne energije u BCP, $G(r_c)$ je gustoća kinetičke energije u BCP

Poznato je da povećanje vrijednosti elektronske gustoće (ρ) u BCP ukazuje na povećani kovalentni karakter veze. U skladu s time ističu se značajne vrijednosti $\rho(r_c)$ za Be²⁺-N veze u kompleksu s ligandom L1 ($0,1028 e \text{ \AA}^{-3}$) budući da je ta vrijednost dosta bliska vrijednosti za ρ u BCP za tipičnu kovalentnu vezu ($0,14$ a.u.).¹¹⁵ Na temelju navedene vrijednosti te vrijednosti za ρ u BCP u slučaju L2_{Be2+} i L3_{Be2+} može se zaključiti da je u kompleksima sa Be²⁺ kationom prisutan značajan kovalentni karakter Be²⁺-N veze. Ako razmotrimo svaku od grupa metalnih kationa uočavamo sljedeći trend: najmanje vrijednosti ρ u BCP uočene su za najveće katione što ukazuje na najslabiju interakciju što je u skladu s većim ravnotežnim M⁺²⁺-N udaljenostima. Obrnuto, kompleksi s manjim metalnim kationima posjeduju veće ρ u BCP M⁺²⁺-N veza što ukazuje na jače M⁺²⁺-N interakcije što je u skladu s kraćim

ravnotežnim udaljenostima. Također, postoji linearna korelacija između kationskih afiniteta razmatranih metalnih kationa i elektronske gustoće u BCP odgovarajućih koordinacijskih veza kako se može vidjeti na slici 19.

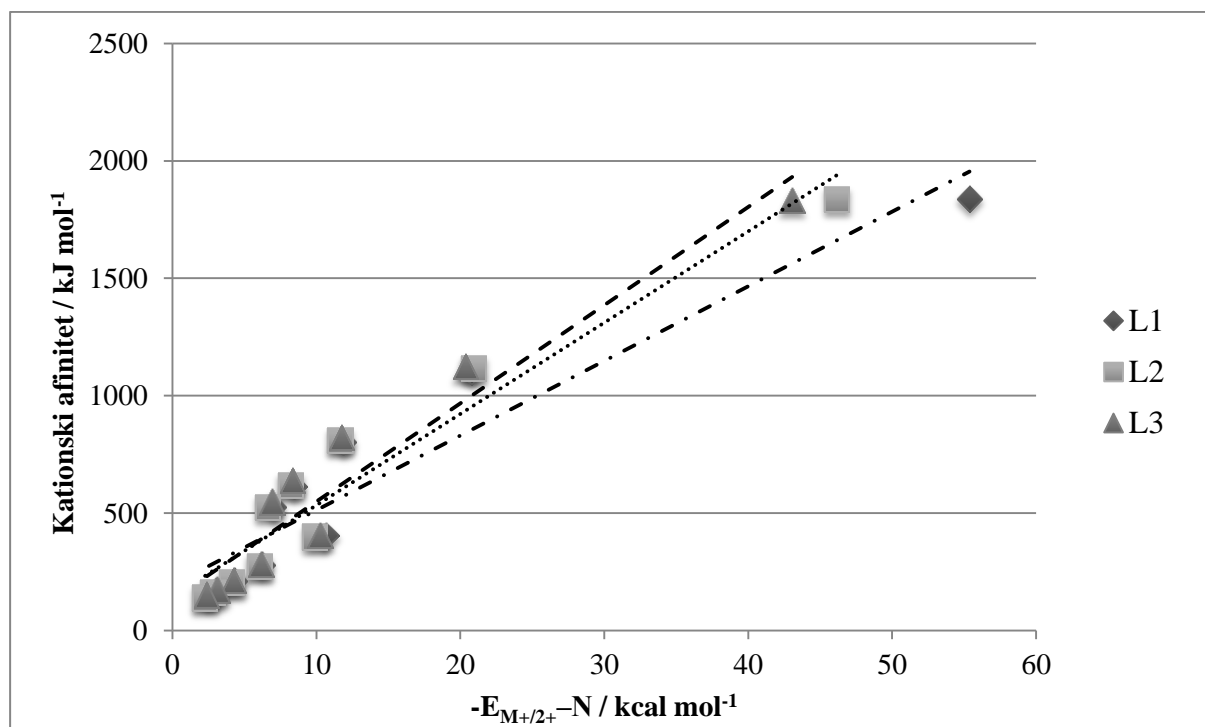


Slika 19. Grafički prikaz korelacije između KA (u kJ mol⁻¹) i $\rho(r_c)$ (u e Å⁻³) uprosječne preko svih koordinacijskih veza dotičnog kompleksa

Vrijednosti laplasijana elektronske gustoće u BCP za M⁺²⁺-N veze, osim u slučaju M⁺²⁺=Be²⁺, su male i pozitivne (0,0293 – 0,3571 e Å⁻⁵) što je tipično za interakcije zatvorene ljuske. Također, može se uočiti da su vrijednosti gustoće elektronske energije $H_e(r_c)$ pozitivne. Na temelju pozitivnih vrijednosti laplasijana elektronske gustoće i pozitivnih vrijednosti gustoće elektronske energije u BCP možemo zaključiti da razmatrane M⁺²⁺-N veze elektrostatske prirode. U kompleksima sa Be²⁺ kationom, vrijednosti laplasijana elektronske gustoće su također pozitivne ($\nabla^2\rho(r_c) > 0$), ali nešto viših vrijednosti, no vrijednosti gustoće elektronske energije su negativne ($H_e(r_c) < 0$) što odgovara vrsti interakcije u kojoj je prisutan značajan udio kovalentne interakcije. Značajan udio kovalentne interakcije prisutan u slučaju Be²⁺ kation – ligand vezanja može se pripisati visokom elektronskom afinitetu Be²⁺ kationa u odnosu na druge katione unutar skupine.

Energije M⁺²⁺-N veza procijenjene na temelju Espinosine jednadžbe (jednadžba 5.) variraju u rasponu od -1,76 do -55,38 kcal mol⁻¹. Rezultati pokazuju da prosječna energija

$M^{+2+}-N$ veze (energija veze je uprosječna preko svih koordinacijskih veza danog kompleksa) u slučaju metalnih kationa alkalijskih metala slijedi poredak $Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$ dok u slučaju kationa zemnoalkalijskih metala imamo $Be^{2+} > Mg^{2+} > Ca^{2+} > Sr^{2+} > Ba^{2+}$ što je potpuno u skladu s KA slijedom. Korelacija između KA i prosječnih energija $M^{+2+}-N$ veza za dani kompleks prikazana je na slici 20.



Slika 20. Korelacija između KA (u $kJ mol^{-1}$) i prosječne vrijednosti $-E_{M^{+2+}-N}$ za dotične komplekse (u $kcal mol^{-1}$)

Uspoređivanjem geometrijskih parametara i AIM parametara primjećuje se da energija veze $E_{M^{+2+}-N}$ raste kako se veza skraćuje. S druge strane elektronska gustoća u BCP u linearnoj je korelaciji s energijom veze. To je potpuno u skladu s činjenicom da su kraće međuatomske udaljenosti u relaciji s većom elektronskom gustoćom između vezanih atoma te većom energijom dane veze.

4.4. Kompleksiranje u acetonitrilu

Konstante stabilnosti ($\log K$) u acetonitrilu razmatranih kompleksa liganada L1, L2 i L3 s Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} i Ba^{2+} kationima dane su u tablici 5. Reakcijske Gibbsove energije u plinovitoj fazi, energije solvatacije u acetonitrilu te reakcijske Gibbsove energije u acetonitrilu za navedene reakcije kompleksiranja dane su u dodatku u prilogu (tablica D4.).

Tablica 5. Konstante stabilnosti ($\log K$) kompleksa L1-L3 s Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} i Ba^{2+} kationima

$\log K$	L1_{Li^+}	L1_{Na^+}	L1_{K^+}	L1_{Rb^+}	L1_{Cs^+}	$\text{L1}_{\text{Be}^{2+}}$	$\text{L1}_{\text{Mg}^{2+}}$	$\text{L1}_{\text{Ca}^{2+}}$	$\text{L1}_{\text{Sr}^{2+}}$	$\text{L1}_{\text{Ba}^{2+}}$
	13,93	9,39	10,02	10,61	9,40	33,49	17,24	16,71	13,79	12,42
	L2_{Li^+}	L2_{Na^+}	L2_{K^+}	L2_{Rb^+}	L2_{Cs^+}	$\text{L2}_{\text{Be}^{2+}}$	$\text{L2}_{\text{Mg}^{2+}}$	$\text{L2}_{\text{Ca}^{2+}}$	$\text{L2}_{\text{Sr}^{2+}}$	$\text{L2}_{\text{Ba}^{2+}}$
	10,95	6,99	7,65	8,28	7,52	30,41	13,64	13,23	8,64	7,62
	L3_{Li^+}	L3_{Na^+}	L3_{K^+}	L3_{Rb^+}	L3_{Cs^+}	$\text{L3}_{\text{Be}^{2+}}$	$\text{L3}_{\text{Mg}^{2+}}$	$\text{L3}_{\text{Ca}^{2+}}$	$\text{L3}_{\text{Sr}^{2+}}$	$\text{L3}_{\text{Ba}^{2+}}$
12,18	8,22	9,31	9,34	8,31	31,02	15,36	13,90	11,61	9,89	

Konstante stabilnosti dane u tablici 5. pokazuju da je kompleksiranje u acetonitrilu najpovoljnije u slučaju Be^{2+} kationa dok preostali kationi u pripadajućoj skupini slijede trend $\text{Be}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+}$ reflektirajući na taj način selektivnost u plinovitoj fazi koja je određena elektrostatskim interakcijama (sa određenim udjelom kovalente interakcije u slučaju Be^{2+} kationa) između piridinskog dušikovog atoma i metalnog iona. U slučaju kompleksiranja kationa alkalijskih metala najveća konstanta stabilnosti odgovara kompleksima s Li^+ kationom, a vezanje metalnog kationa se smanjuje u skupini na način: $\text{Li}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Na}^+$. Iz tabličnih podataka vidljivo je da ligandi bolje vežu katione zemnoalkalijskih u odnosu na alkalijske metale. Konstante stabilnosti u slučaju kompleksa s kationima zemnoalkalijskih metala nalaze u rasponu od 33,49 do 7,62 dok u slučaju kationa alkalijskih metala taj interval iznosi 13,93 do 7,52. Također, može se uočiti kako najviše konstante stabilnosti pripadaju kompleksima s ligandom L1, potom slijede kompleksi s ligandom L3 (-CH₂- skupina zamijenjena je s -CH₂-CH₂- skupinom), dok najniže vrijednosti konstanta stabilnosti pripadaju kompleksima s ligandom L2 (-CH₂- skupina zamijenjena je s -CH=CH- skupinom).

§ 5. ZAKLJUČAK

U ovome radu ispitani su afiniteti (bazičnosti) piridinofanskih tripiridinskih makrocikličkih liganada L1-L3 prema kationima alkalijskih i zemnoalkalijskih metala korištenjem kvantno-kemijske DFT metode. Pokazano je da kationski afiniteti te apsolutne bazičnosti u plinovitoj fazi slijede trend $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$ te $\text{Be}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+}$ što je u korelaciji s veličinom metalnog kationa te njegovim elektronskim afinitetom na način da manji polumjer kationa kroz skupinu te veći elektronski afinitet kationa rezultira većim afinitetom liganda prema odgovarajućem kationu.

Razmatrani tripiridinski makrociklički ligandi L1-L3 koordiniraju metalni kation na tridentatni način. Najmanji, Be^{2+} kation, adekvatne je veličine za smještaj u makrocikličku šupljinu te zajedno s ligandima tvori planarniju strukturu. Kako veličina kationa raste kation polako "izlazi" iz ravnine makrocikličke šupljine što rezultira konformacijom stošca dotičnog kompleksa.

Topološkom analizom pokazano je da je za sve $\text{M}^{+/2+}-\text{N}$ veze u razmatranim kompleksima, osim u slučaju $\text{Be}^{2+}-\text{N}$ veze karakteristična niska vrijednost elektronske gustoće ρ u kritičnoj točki veze ($0,0119 - 0,0503 e \text{ \AA}^{-3}$), što ukazuje na ionsku interakciju između metalnog kationa i liganda. U kompleksima s Be^{2+} metalnim kationom vrijednosti elektronske gustoće ρ u kritičnoj točki veze nalaze se u intervalu od $0,0865 - 0,1028 e \text{ \AA}^{-3}$ što je značajno više u usporedbi s vrijednostima za preostale razmatrane metalne katione, a ukazuje na povećani udio kovalentne interakcije.

Pozitivne vrijednosti laplasijana elektronske gustoće i pozitivne vrijednosti gustoće elektronske energije u kritičnoj točki veze također ukazuju na elektrostatsku prirodu $\text{M}^{+/2+}-\text{N}$ veza u razmatranim kompleksima, osim u slučaju kompleksa sa Be^{2+} kationom, gdje su vrijednosti laplasijana elektronske gustoće također pozitivne ($\nabla^2\rho(r_c) > 0$), ali nešto viših vrijednosti, no vrijednosti gustoće elektronske energije su negativne ($H_e(r_c) < 0$) što odgovara vrsti interakcije u kojoj je prisutan značajan udio kovalentne interakcije.

Energije $\text{M}^{+/2+}-\text{N}$ veza procijenjene na temelju Espinosine jednadžbe variraju u rasponu od -1.76 do $-55.38 \text{ kcal mol}^{-1}$. Rezultati pokazuju da prosječna energija $\text{M}^{+/2+}-\text{N}$ veze u slučaju metalnih kationa alkalijskih metala slijedi poredak $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$ dok u

slučaju kationa zemnoalkalijskih metala imamo $\text{Be}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+}$ što je potpuno u skladu sa slijedom kationskih afiniteta.

Konstante stabilnosti kompleksa razmatranih liganada u acetonitrilu ukazuju na selektivnost liganda prema kationima zemnoalkalijskih metala jednaku onoj u plinovitoj fazi ($\text{Be}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+}$), dok je u slučaju kationa alkalijskih metala selektivnost izmjenjena u odnosu na postojeću u plinovitoj fazi, a slijedi niz $\text{Li}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Na}^+$.

§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

6.1. Popis oznaka i simbola

$\Delta_f G^\circ$ – Standardna Gibbsova energija formiranja

$\Delta_f H^\circ$ – Standardna reakcijska entalpija formiranja

$\Delta_r G^\circ$ - Standardna reakcijska Gibbsova energija

$\Delta_r H^\circ$ - Standardna reakcijska entalpija

$\nabla^2 \rho$ - Laplasijan elektronske gustoće

$\nabla \rho$ – Gradijent vektora elektronske gustoće

$\nabla \rho(\mathbf{r})$ – Gradijent elektronske gustoće

E_{AB} - Energija veze

$E_{\text{DFT}}(\rho)$ - Ukupna energija molecule

$E^J(\rho)$ - Energija elektron-elektron odbijanja (Coulombova energija)

$E^T(\rho)$ - Kinetička energija elektrona

$E^V(\rho)$ - Energija privlačenja jezgara i elektrona (Coulombova energija)

$E^{\text{XC}}(\rho)$ - engl. *exchange-correlation*, izmjensko-korelacijska energija

$G(\mathbf{r})$ - Gustoća elektronske kinetičke energije

$H_e(\mathbf{r})$ - Gustoća ukupne elektronske energije

K° - Konstanta stabilnosti kompleksa

KA - Kationski afinitet

L1 – Ligand 1

L2 –Ligand 2

L3 – Ligand 3

$V(\mathbf{r})$ - Gustoća elektronske potencijalne energije

X – Oznaka za metalne katione u tablicama i na slikama ($M^{+/2+}$)

$\Delta G^*_{\text{sol,AN}}$ - Gibbsova energija solvatacije u acetonitrilu

$\Delta G^\circ_{\text{solv}}$ - Gibbsova energija solvatacije kompleksa

$\Delta_r G^*_{(\text{AN})}$ - Gibbsova energija kompleksiranja u acetonitrilu

$\Delta_r G^*_{\text{sol,AN}}$ - Reakcijska Gibbsova energija solvatacije

$\Delta_r G^\circ_{(\text{g})}$ - Gibbsova energija kompleksiranja u plinovitoj fazi

ε - Dielektrična konstanta

$\rho(\mathbf{r})$ - Elektronska gustoća

6.2. Popis kratica

AM1 - engl. *Austin Model 1*

B3LYP - *Becke 3-parameter Lee-Yang-Parr* funkcional

BCP - engl. *bond critical point*, kritična točka veze

BO - Born-Oppenheimerova aproksimacija

BP - engl. *bond path*, put veze

CCP - engl. *cage critical point*, kritična točka kaveza

CI - metoda konfiguracijske interakcije

COSMO - engl. *Conductor-like Screening Model*, Model vodiča

CP – engl. *critical point*, kritična točka

CPCM - engl. *Conductor-like Polarizable Continuum Mode*, Model polarizirajućeg kontinuuma poput vodiča

D – engl. *density*, kvantno mehanička elektronska gustoća

DFT – engl. *Density functional theory*, Teorija funkcionala gustoće

ECP - engl. *effective core potential*

GGA - engl. *Generalized Gradient Approximation*, Poopćena gradijentna aproksimacija

HF – engl. *Hartree - Fock theory*, Hartree - Fock aproksimacija

HSAB – engl. *Hard and Soft Acids and Bases*, Koncept tvrdih i mekih kiselina i baza

LDA - engl. *Local Density Approximation*, Aproksimacija lokalne gustoće

LSDA - engl. *Local Spin Density Approximation*, Aproksimacija lokalne-spin gustoće

M06 – *Minnesota 06* funkcional elektronske gustoće

MD - Molekulska dinamika

MNDO - engl. *Modified Neglect of Diatomic Overlap*

MP - Möller-Plesset metoda

PCM - engl. *Polarizable Continuum Model*, Polarizabilni model kontinuuma

PES – engl. *Potential Energy Surface*, Ploha potencijalne energije

PM3 - engl. *Parametric Method 3*

PM6 - engl. *Parametric Method 6*

PT2 - engl. *Perturbation Theory 2*, Perturbacijska teorija 2

QTAIM – engl. *Quantum Theory of Atoms in Molecules*, Kvantna teorija atoma u molekulama

RCP - engl. *ring critical point*, kritična točka prstena

SMD - engl. *Solvation Model based on Density*, Solvatacijski model baziran na gustoći

STO – engl. *Slater-type orbitals*, orbitale Slaterovog tipa

ZPVE – engl. *Zero Point Vibrational Energy*, Vibracijska energija nulte točke

§ 7. LITERATURNI IZVORI

1. C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 2495-2496.
2. D. J. Cram, *Science* 1983, **219**, 1177-1183; D. J. Cram, S. Karbach, H. E. Kim, C. B. Knobler, E. F. Maverick, J. L. Ericson, R. C. Helgeson, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 2229-2237.
3. J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, Weinheim, Germany: VCH; 1995
4. R. M. Izatt, J. S. Bradshaw, S. A. Nielson, J. D. Lamb, J. J. Christensen, D. Sen, *Chem. Rev.* **85** (1985) 271.
5. V. Guerchais, J.-L. Fillaut, *Coord. Chem. Rev.* **255** (2011) 2448.
6. M. Razaivala, H. Keypour, *Coord. Chem. Rev.* **280** (2014) 203.
7. P. Guillo, J.-C. Daran, E. Manoury, R. Poli, *ChemistrySelect* **2** (2017) 2574-2577; H.-J. Krüger, *Coord. Chem. Rev.* **253** (2009) 2450-2459.
8. Y. Tsukhara, M. Hirotsu, S.-I. Hattori, Y. Usuki, I. Kinoshita, *Chemistry Letters* **37** (2008) 452-453.
9. A. N. Vedernikov, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **41** (2002) 6867-6874.
10. R. F. W. Bader, in *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford, Clarendon Press, 1990
11. <https://goldbook.iupac.org/terms/view/CT06952> (datum pristupa 26. studenog 2021.)
12. C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry*, Second edition, John Wiley&Sons, USA, 2004, str. 5-11.
13. E. G. Lewars, *Computational Chemistry, Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*, Springer, New York, 2011, str. 1-5.
14. Errol G. Lewars, *Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*, Springer, Nwe York, 2011, str. 1-3.
15. M. Born, R. Oppenheimer, *Annalen der Physik* **84** (1927) 457-484.
16. C. Froese Fischer. (1977) *The Hartree-Fock method for atoms: a numerical approach.*, Wiley

17. C. D. Sherrill, H. F. Schaefer III, *The Configuration Interaction Method: Advances in Highly Correlated Approaches, in Advances in Quantum Chemistry. Vol. 34., P. Löwdin (ed.), 1999, San Diego: Academic Press.* str. 143–269.
18. C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **46** (1934) 618–622.
19. J. J. P. Stewart, *J. Mol. Model.* **13** (2007) 1173-1213.
20. M. J. S. Dewar and W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 4899-4907.
21. M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy and J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 3902-3909.
22. J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.* **10** (1989) 209-220.
23. D. Marx, J. Hutter, *Ab Initio Molecular Dynamics: Basic Theory and Advanced Methods*, Cambridge, 2009.
24. J. P. Eckmann and D. Ruelle, *Rev. Mod. Phys.* **57** (1985) 617-656.
25. P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **136** (1964) B864
26. W. Kohn, L. Sham, *Phys. Rev. A* **140** (1965) 1133-1138.
27. A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38** (1988) 3098-3100.
28. P. J. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 3865-3868.
29. J. P. Perdew, in *Electronic Structure of Solids '91*, P. Ziesche and H. Eschring, Eds., Akademie Verlag, Berlin, 1991, p. 11.
30. P. J. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 3865-3868.
31. J. P. Perdew, in *Electronic Structure of Solids '91*, P. Ziesche and H. Eschring, Eds., Akademie Verlag, Berlin, 1991, str. 11.
32. W. Lee, C. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37** (1988) 785-789.
33. J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **33** (1986) 8822-8824.
34. Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* **120** (2008) 215-241.
35. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 1372-1377.
36. C. Lee, W. Yang, R. Parr, *Phys Rev B* **37** (1988) 785-789.
37. C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **110** (1999) 6158-6169.
38. H. L. Schmider, A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **108** (1998) 9624-9631.
39. S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **25** (2004) 1463-1473.
40. Y. Zhao, B. J. Lynch, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **108** (2004) 4786-4791.
41. S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **124** (2006) 034108

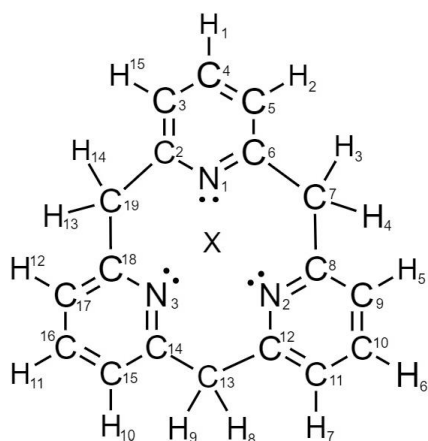
42. A. Karton, A. Tarnopolsky, J. F. Lamère, G. C. Schatz, J. M. L. Martin, *J. Phys. Chem. A* **112** (2008) 12868-12886.
43. A. Tarnopolsky, A. Karton, R. Sertchook, D. Vuzman, J. M. L. Martin, *J. Phys. Chem. A* **112** (2008) 3-8.
44. A. Karton, A. Tarnopolsky, J. F. Lamère, G. C. Schatz, J. M. L. Martin, *J. Phys. Chem. A* **112** (2008) 12868-12886.
45. J. C. Slater, *Phys. Rev.* **36** (1930) 57-64.
46. W. J. Hehre, R. F. Stewart, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **51** (1969) 2657-2664.
47. R. Ditchfie, D. P. Miller, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **54** (1971) 4186-4193.
48. T. H. Dunning *J. Chem. Phys.* **90** (1989) 1007-1023.
49. F. Jense, *J. Chem. Phys.* **115** (2001) 9113-9125.
50. A. Bergner, M. Dolg, W. Küchle, H. Stoll, H. Preuß, *Mol. Phys.* **80** (1993) 1431-1441.
51. W. R. Wadt, P. J. Hay, *J. Chem. Phys.* **82** (1985) 270-283.
52. R. F. W. Bader, in *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford, Clarendon Press, 1990
53. <http://tutorials.crystalsolutions.eu/tutorial.html?td=topond&tf=topond> (datum pristupa 13. veljače 2022.)
54. D. Cremer, E. Kraka, *Croat. Chem. Acta* **57** (1984) 1259-1281.
55. E. Espinosa, E. Molins, C. Lecomte, *Chem. Phys. Lett.* **285** (1998) 170-173.
56. S. M. Bachrach, *Computational Organic Chemistry*, 2nd ed., New Jersey, John Wiley & Sons, 2014, str. 29-41.
57. A. V. Marenich, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. B* **113** (2009) 6378-6396.
58. R. J. Pliego, J. M. Riveros, *J. Phys. Chem. A* **106** (2002) 7434-7439.
59. T. Vreven, K. Morokuma, *Annual Reports in Comp. Chem.* **2** (2006) 35-51.
60. L. F. Lindoy, *The Chemistry of Macrocyclic Ligand Complexes*, Cambridge University Press, Cambridge, 1989
61. J. Van Alphen, *Rec. Trav. Chim.* **56** (1937) 343-350.
62. A. W. Johnson, I. T. Kay, R. Rodrigo, *J. Chem. Soc.* (1963) 2336-2342.
63. M. C. Thompson, D. H. Busch, *Chem. J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 3651-3656.
64. *Chem. Engl. News*, Sept. 17, 1962, p.57.
65. D. A. House, N. F. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.* **84** (1962) 3248-3250.

66. C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **89** (1967) 2495-2496.
67. B. Dietrich, J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* (1969) 2889-2892.
68. J. Almy, D. C. Garwood, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 2961-2962.
69. R. M. Izatt, G. A. Clark, J. S. Bradshaw, J. D. Lamb, J. J. Christensen, *Sep. Purif. Rev.* **15** (1986) 21-72.
70. Y.-H. Li, S.-P. Zheng, D. Wang, M. Barboiu, *Chemistry* **2** (2020) 11-21.
71. A. Roy, T. Saha, M. L. Gening, D. V. Titov, A. G. Gerbst, Y. E. Tsvetkov, N. E. Nifantiev, P. Talukdar, *Chem. Eur. J.* **21** (2015) 17445-17452.
72. A. Bencini, M. A. Bernardo, A. Bianchi, V. Fusi, C. Giorgi, F. Pina, B. Valtancoli, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999** (1999) 113-120.
73. R. Azadbakht, N. Chehri, *New J. Chem.* **42** (2018) 17690-17699.
74. X. Liang, W. Liang, P. Jin, H. Wang, W. Wu, C. Yang, *Chemosensors* **9** (2021) 279-301.
75. T. Joshi, B. Graham, L. Spiccia, *Acc. Chem. Res.* **48** (2015) 2366-2379.
76. Z. Zhou, C. Ergene, E. F. Palermo, *Polym. Chem.* **10** (2019) 5849-5858.
77. M. Schulze, V. Kunz, P. D. Frischmann, F. Würthner, *Nature Chem.* **8** (2016) 576-583.
78. G. Tseberlidis, D. Intriери, A. Caselli, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017** (2017) 3589-3603.
79. B. D. Nath, K. Takaishi, T. Ema, *Catal. Sci. Technol.* **10** (2020) 12-34.
80. A. Bianchi, M. Micheloni, P. Paoletti, *Coord. Chem. Rev.* **110** (1991) 17-113.
81. L. F. Lindoy, *The Chemistry of Macrocyclic Ligand Complexes*, Cambridge University Press, Cambridge, MA, 1989.
82. S. G. Murray, F. R. Hartley, *Chem. Rev.* **81** (1981) 365-414.
83. A.-M. Caminade, J. P. Majoral, *Chem. Rev.* **94** (1994) 1183-1213.
84. J. Ennen, T. Kauffmann, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 118-119.
85. Y. Inoue, G. W. Gokel eds., *Cation Binding by Macrocycles*, Dekker, New York, 1990.
86. L. F. Lindoy, *The Chemistry of Macrocyclic Ligand Complexes*, Cambridge University Press, Cambridge, MA, 1989.
87. A. Favre-Reguillon, F. Segat-Dioury, L. Nait-Bouda, C. Cosma, J.-M. Siaugue, J. Foos, A. Guy, *Synlett*, **6** (2000) 868-870.
88. M. Miyazaki, T. Kanbara, T. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.* **43** (2002) 7945-7948.

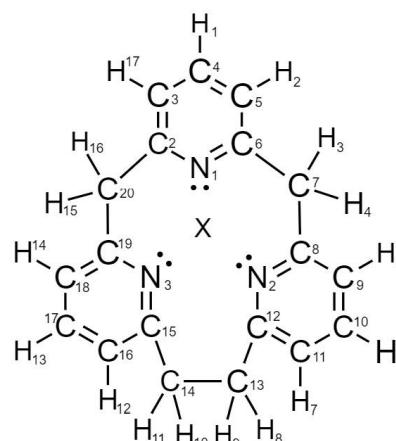
89. A. M. Herrera, R. J. Staples, S.V. Kryatov, A. Y. Nazarenko, E. V. Rybak-Akimova, *Dalton. Trans.* **5** (2003) 846-856.
90. C. Anda, C. Bazzicalupi, A. Bencini, A. Bianchi, P. Fornasari, C. Giorgi, B. Valtancoli, C. Lodeiro, A. J. Parola, F. Pina, *Dalton Trans.* **7** (2003) 1299-1307.
91. G. P. Shkil' R. S. Sagitullin, *Chemistry of Heterocyclic Compounds* **34** (1998) 507-528.
92. G. R. Newkome, Y. J. Joo, K. J. Theorit, F. R. Fronczek, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 6074-6075.
93. B. König, M. H. Fonseca, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000** (2000) 2303-2310.
94. A. N. Vedernikov, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **41** (2002) 6867-6874.
95. J. Costa, R. Delgado, *Inorg. Chem.* **93** (1993) 5257-5265.
96. K. N. Green, K. Pota, G. Tircsó, R. A. Gogolák, O. Kinsinger, C. Davda, K. Blain, S. M. Brewer, P. Gonzalez, H. M. Johnston, G. Akkaraju, *Dalton. Trans.* **48** (2019) 12430-12439.
97. M. A. Mekhail, K. Pota, T. M. Schwartz, K. N. Green, *RSC Adv.* **10** (2020) 31165-31170.
98. D. K. Cabiness, D. W. Margerum, *J. Am. Chem. Soc.*, **91** (1969) 6540-6541.
99. D. H. Busch, K. Farmery, V. Goedken, V. Katovic, A. C. Melnyk, C. R. Sperati, N. Tokel, *Adv. Chem. Ser.* **100** (1971) 44-78.
100. R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963) 3533-3539.
101. S. P. Artz, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 2160-2171.
102. D. J. Cram, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 1039-1057.
103. R. M. Izatt, J. S. Bradshaw, S. A. Nielsen, J. D. Lamb, J. J. Christensen, D. Sen, *Chem. Rev.* **85** (1985) 271-339.
104. G. Schaftenaar, 2018, *Molden*, Available at: <https://www3.cmbi.umcn.nl/molden/>
105. P. Muller, *Pure & Appl. Chem.* **66** (1994) 1077-1184.
106. P. Muller, *Pure & Appl. Chem.* **66** (1994) 1077-1184.
107. R. F. Ribeiro, A. V. Marenich, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. B* **115** (2011) 14556-14562.
108. P. W. Atkins and J. de Paula, *Physical Chemistry*, 9th Edition, W. H. Freeman and Company, New York, 2010
109. Gaussian 09, Revision D.01, M.J. Frisch et al., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009

110. Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* **120** (2008) 215-241.
111. W. R. Wadt, P. J. Hay, *J. Chem. Phys.* **82** (1985) 284-298.
112. T. A. Keith, AIMAll (Version 17.01.25), TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA, 2017 (aim.tkgristmill.com)
113. G. Schaftenaar, J. H. Noordik, *J. Comput.-Aided Mol. Design* **14** (2000) 123-134.
114. D. J. Cram, J. M. Cram, *Acc. Chem. Res.*, **11** (1978) 8-14.
115. M. V. Vener, A. V. Manaev, A. N. Egorova, V. G. Tsirelson, *J. Phys. Chem. A* **111** (2007) 1155-1162.

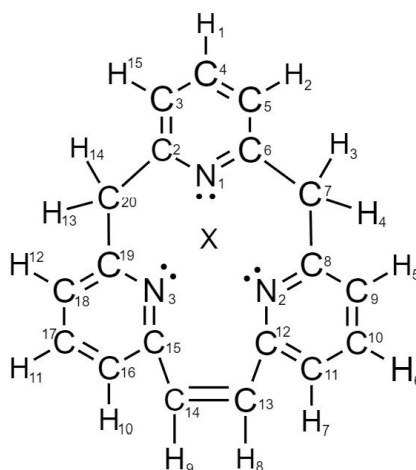
§ 8. DODATAK



Slika D 1. Struktura kompleksa 1



Slika D 2. Struktura kompleksa 2



Slika D 3. Struktura kompleksa 3

Tablica D 1. Veličine kuteva/ $^{\circ}$ u razmatranim ligandima i njihovim kompleksima

KOMPLEKS 1												
KUT/ $^{\circ}$	NL	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	Be ²⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	
	C ₂ -N ₁ -C ₆	119,7	120,4	119,6	119,4	119,3	119,2	122,8	121,4	120,0	119,7	119,4
	N ₁ -C ₆ -C ₇	116,7	116,2	116,1	116,1	116,3	116,3	118,7	116,5	116,3	116,5	116,7
	C ₆ -C ₇ -C ₈	111,1	110,1	107,8	107,7	107,4	107,5	119,8	111,3	108,9	108,6	108,4
	C ₇ -C ₈ -N ₂	116,1	116,2	116,2	116,2	116,4	116,3	118,7	116,5	116,5	116,5	116,7
	C ₈ -N ₂ -C ₁₂	118,8	120,3	119,7	119,4	119,2	119,1	122,8	121,4	120,0	119,6	119,3

	N ₂ -C ₁₂ -C ₁₃	116,1	116,2	116,2	116,2	116,2	116,4	118,6	116,5	116,4	116,5	116,6
	C ₁₂ -C ₁₃ -C ₁₄	111,0	110,0	107,8	107,5	107,1	107,2	119,8	111,3	108,9	108,6	108,0
	C ₁₃ -C ₁₄ -N ₃	116,1	116,2	116,2	116,2	116,4	116,4	118,7	116,5	116,4	116,5	116,6
	C ₁₄ -N ₃ -C ₁₈	116,5	120,4	119,7	119,3	119,2	119,0	122,8	121,4	120,0	119,7	119,3
	N ₃ -C ₁₈ -C ₁₉	115,5	116,2	116,2	116,3	116,3	116,4	118,6	116,6	116,5	116,5	116,7
	C ₁₈ -C ₁₉ -C ₂	106,1	110,2	107,9	107,4	107,3	107,3	119,8	111,4	109,2	108,7	108,4
	C ₁₉ -C ₂ -N ₁	115,4	116,2	116,2	116,2	116,3	116,5	118,7	116,6	116,4	116,5	116,7
KOMPLEKS 2												
KUT/°	C ₂ -N ₁ -C ₆	120,1	120,2	119,7	119,5	119,5	119,5	120,7	121,1	119,9	119,7	119,5
	N ₁ -C ₆ -C ₇	114,4	116,7	115,6	115,7	115,5	115,6	118,4	115,7	115,9	116,0	115,9
	C ₆ -C ₇ -C ₈	108,2	112,8	109,1	108,5	108,1	108,3	119,2	112,8	110,2	109,5	109,1
	C ₇ -C ₈ -N ₂	117,3	116,7	118,1	118,6	118,6	117,2	119,5	117,5	118,2	118,6	118,9
	C ₈ -N ₂ -C ₁₂	118,5	120,5	118,7	118,3	118,2	118,8	120,1	120,2	118,9	118,5	118,3
	N ₂ -C ₁₂ -C ₁₃	117,3	116,7	120,2	119,7	119,1	117,1	118,3	122,2	121,2	121,1	120,4
	C ₁₂ -C ₁₃ -C ₁₄	112,3	114,9	118,7	118,0	116,8	114,3	114,7	121,3	120,3	120,1	119,0
	C ₁₃ -C ₁₄ -C ₁₅	112,9	119,8	114,7	114,6	114,5	116,0	114,7	116,5	115,9	115,7	115,5
	C ₁₄ -C ₁₅ -N ₃	117,8	121,4	116,9	117,0	117,0	118,7	118,3	116,2	117,0	117,3	117,5
	C ₁₅ -N ₃ -C ₁₉	118,5	118,9	119,6	119,1	118,9	118,2	120,1	121,7	120,2	119,7	119,2
	N ₃ -C ₁₉ -C ₂₀	116,7	117,4	116,5	116,8	117,0	118,6	119,5	117,0	116,6	117,0	117,3
	C ₁₉ -C ₂₀ -C ₂	111,1	110,8	108,7	108,1	108,1	107,8	119,2	114,3	110,4	109,4	109,1
C ₂₀ -C ₂ -N ₁	116,3	115,5	116,1	115,8	115,6	115,4	118,4	117,6	116,6	116,4	116,2	
KOMPLEKS 3												
KUT/°	C ₂ -N ₁ -C ₆	120,0	119,9	119,2	118,8	119,0	119,0	119,4	120,6	119,3	118,9	118,6
	N ₁ -C ₆ -C ₇	114,3	116,1	116,2	116,3	116,1	115,9	118,1	116,9	116,8	116,8	116,7
	C ₆ -C ₇ -C ₈	107,5	112,6	109,5	108,8	108,2	108,3	120,1	113,8	110,6	109,7	109,2
	C ₇ -C ₈ -N ₂	117,0	117,2	116,6	116,8	116,9	116,9	121,2	117,1	116,5	116,7	116,7
	C ₈ -N ₂ -C ₁₂	118,6	119,5	119,2	118,9	118,8	118,6	118,2	120,9	119,9	119,5	119,1
	N ₂ -C ₁₂ -C ₁₃	119,4	121,2	119,1	118,6	117,7	117,7	123,8	120,0	118,4	118,5	118,7
	C ₁₂ -C ₁₃ -C ₁₄	129,7	133,4	128,9	126,9	124,7	124,4	136,4	133,1	129,3	128,5	127,8
	C ₁₃ -C ₁₄ -C ₁₅	129,8	133,4	128,9	126,7	124,7	124,4	136,4	133,1	129,3	128,5	127,8
	C ₁₄ -C ₁₅ -N ₃	119,2	121,2	119,1	118,2	117,7	117,7	123,8	120,0	118,4	118,5	118,7
	C ₁₅ -N ₃ -C ₁₉	118,3	119,5	119,2	118,9	118,8	118,6	118,2	120,9	119,9	119,5	119,1
	N ₃ -C ₁₉ -C ₂₀	116,5	117,2	116,6	116,8	116,9	116,9	121,2	117,1	116,5	116,7	116,7
	C ₁₉ -C ₂₀ -C ₂	111,6	112,6	109,5	108,6	108,2	108,3	120,1	113,8	110,6	109,7	109,2
C ₂₀ -C ₂ -N ₁	116,4	116,1	116,2	116,2	116,1	115,9	118,1	116,9	116,8	116,8	116,7	

Tablica D 2. Entalpije nastajanja i Gibbsove slobodne energije nastajanja kompleksa $[LM]^{+/2+}$, neutralnog liganda (L) i metalnog kationa ($M^{+/2+}$) u a.u.

		$\Delta_f H$ ($[LM]^{+/2+}$)	$\Delta_f H(L)$	$\Delta_f H(M^{+/2+})$	$\Delta_f G$ ($[LM]^{+/2+}$)	$\Delta_f G(L)$	$\Delta_f G(M^{+/2+})$
K O M P L E K S 1	Li ⁺	-865,75918	-858,31629	-7,28786	-865,81823	-858,37493	-7,30297
	Na ⁺	-1020,49134		-162,07320	-1020,55190		-162,08999
	K ⁺	-1458,09506		-599,72847	-1458,15728		-599,74600
	Rb ⁺	-882,02013		-23,66161	-882,08283		-23,68025
	Cs ⁺	-878,03481		-19,68465	-878,09852		-19,70393
	Be ²⁺	-872,68224		-13,66687	-872,74119		-13,68234
	Mg ²⁺	-1057,95797		-199,23895	-1058,01717		-199,25580
	Ca ²⁺	-1535,44426		-676,87952	-1535,50457		-676,89709
	Sr ²⁺	-888,29218		-29,76604	-888,35357		-29,78472
	Ba ²⁺	-883,09545		-24,60337	-883,15772		-24,62270
K O M P L E K S 2	Li ⁺	-905,02042	-897,58094	-7,28786	-905,08275	-897,64295	-7,30297
	Na ⁺	-1059,75357		-162,07320	-1059,81726		-162,08999
	K ⁺	-1497,35598		-599,72847	-1497,42225		-599,74600
	Rb ⁺	-921,28028		-23,66161	-921,34713		-23,68025
	Cs ⁺	-917,29504		-19,68465	-917,36297		-19,70393
	Be ²⁺	-911,94528		-13,66687	-912,00685		-13,68234
	Mg ²⁺	-1097,22910		-199,23895	-1097,29111		-199,25580
	Ca ²⁺	-1574,71158		-676,87952	-1574,77496		-676,89709
	Sr ²⁺	-927,55664		-29,76604	-927,62148		-29,78472
	Ba ²⁺	-922,35845		-24,60337	-922,42440		-24,62270
K O M P L E K S 3	Li ⁺	-903,81387	-896,37087	-7,28786	-903,87553	-896,43205	-7,30297
	Na ⁺	-1058,54702		-162,07320	-1058,61076		-162,08999
	K ⁺	-1496,15053		-599,72847	-1496,21652		-599,74600
	Rb ⁺	-920,07436		-23,66161	-920,14169		-23,68025
	Cs ⁺	-916,08930		-19,68465	-916,15671		-19,70393
	Be ²⁺	-910,73384		-13,66687	-910,79617		-13,68234
	Mg ²⁺	-1096,02259		-199,23895	-1096,08470		-199,25580
	Ca ²⁺	-1573,50811		-676,87952	-1573,57086		-676,89709
	Sr ²⁺	-926,35474		-29,76604	-926,41925		-29,78472
	Ba ²⁺	-921,15735		-24,60337	-921,22296		-24,62270

Tablica D 3. Gibbsove energije solvatacije u acetonitrilu, $\Delta G_{\text{sol,AN}}^*$, u kcal mol⁻¹

SISTEM	$\Delta G_{\text{sol,AN}}^*$	SISTEM	$\Delta G_{\text{sol,AN}}^*$
L1	-19,04	L3	-20,20
L1 _{Li+}	-52,51	L3 _{Li+}	-51,36
L1 _{Na+}	-52,41	L3 _{Na+}	-51,04
L1 _{K+}	-49,38	L3 _{K+}	-48,52
L1 _{Rb+}	-61,70	L3 _{Rb+}	-59,50
L1 _{Cs+}	-59,28	L3 _{Cs+}	-57,68
L1 _{Be2+}	-166,86	L3 _{Be2+}	-165,74
L1 _{Mg2+}	-190,24	L3 _{Mg2+}	-182,69
L1 _{Ca2+}	-219,22	L3 _{Ca2+}	-212,04
L1 _{Sr2+}	-230,10	L3 _{Sr2+}	-222,26
L1 _{Ba2+}	-241,83	L3 _{Ba2+}	-233,94
L2	-20,21	[Li(CH ₃ CN) ₄] ⁺	-45,71
L2 _{Li+}	-51,84	[Na(CH ₃ CN) ₄] ⁺	-44,02
L2 _{Na+}	-52,00	[K(CH ₃ CN) ₄] ⁺	-42,08
L2 _{K+}	-49,37	[Rb(CH ₃ CN) ₄] ⁺	-49,91
L2 _{Rb+}	-61,52	[Cs(CH ₃ CN) ₄] ⁺	-48,38
L2 _{Cs+}	-59,69	[Be(CH ₃ CN) ₄] ²⁺	-173,58
L2 _{Be2+}	-165,33	[Mg(CH ₃ CN) ₄] ²⁺	-180,22
L2 _{Mg2+}	-182,42	[Ca(CH ₃ CN) ₄] ²⁺	-206,54
L2 _{Ca2+}	-212,65	[Sr(CH ₃ CN) ₄] ²⁺	-211,39
L2 _{Sr2+}	-223,36	[Ba(CH ₃ CN) ₄] ²⁺	-223,93
L2 _{Ba2+}	-236,55	CH ₃ CN	-6,80

Tablica D 4. Gibbsove energije kompleksiranja u plinovitoj fazi, $\Delta_r G^\circ_{(g)}$, reakcijske Gibbsove energije solvatacije, $\Delta_r G^*_{sol,AN}$, i Gibbsove energije kompleksiranja u acetonitrilu, $\Delta_r G^*_{(AN)}$, za reakciju $[M(AN)_4]^{+/2+} + L \rightarrow [L_{M+/2+}] + 4AN$ u kcal mol⁻¹.

$\Delta_r G^\circ_{(g)}$					
Ligand	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
L1	-10,77	-3,04	-4,96	-1,27	-0,51
L2	-8,56	-1,34	-2,92	0,54	1,27
L3	-10,71	-3,96	-6,02	-2,91	-1,78
	Be ²⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺
L1	-50,86	-12,05	-8,67	1,33	2,39
L2	-49,38	-15,59	-9,26	0,41	2,45
L3	-49,80	-18,21	-13,19	-4,70	-3,24
$\Delta_r G^*_{sol,AN}$					
	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
L1	-8,16	-9,72	-8,66	-13,15	-12,26
L2	-6,32	-8,17	-7,48	-11,80	-11,50
L3	-5,85	-7,22	-6,64	-9,79	-9,50
	Be ²⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺
L1	5,36	-11,3	-14,04	-20,07	-19,76
L2	8,06	-2,39	-6,30	-12,16	-12,81
L3	7,64	-2,67	-5,70	-11,07	-10,21
$\Delta_r G^*_{(AN)}$					
	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
L1	-18,93	-12,76	-13,62	-14,42	-12,77
L2	-14,89	-9,51	-10,39	-11,26	-10,22
L3	-16,55	-11,18	-12,66	-12,70	-11,29
	Be ²⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺
L1	-45,59	-23,43	-22,71	-18,74	-16,87
L2	-41,32	-17,98	-18,53	-11,75	-10,36
L3	-42,16	-20,87	-18,89	-15,77	-13,45

§ 9. ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

Ime i prezime: Rebecca Mađarić

Datum rođenja: 14.11.1994.

Mjesto rođenja: Osijek

Obrazovanje

2001.–2009. Osnovna škola: Osnovna škola „Tin Ujević“, Osijek

2009.–2013. Srednja škola: Prirodoslovno - matematička gimnazija, Osijek

2013.–2017. Preddiplomski studij: Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera, Odjel za kemiju, Osijek

Sudjelovanja na znanstvenim skupovima

1. R. Mađarić, A. Šter, P. Krivak, L. Jakobek, M. Medvidović-Kosanović, *Electrochemical determination of total polyphenols content in apple peel extracts*, Natural resources green technology & sustainable development 2, Book of abstracts, Faculty of Food Technology and Biotechnology, University of Zagreb, 2016, str. 69.

Publikacije

1. M. Medvidović-Kosanović, A. Šter, L. Jakobek, P. Krivak, R. Mađarić, *Electochemical and Spcetrophotometric Determination of Total Polyphenol in Croatian Apple Varieties*, *Croatica Chemica Acta*, Vol. 90 No.2, 2017, str. 129-134.