

# Identifikacija kompleksnih spojeva lantanoida spektrometrijom masa

---

**Klarić, David**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2018**

*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:217:024735>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-01-05**



*Repository / Repozitorij:*

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





Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijski odsjek

David Klarić

# **Identifikacija kompleksnih spojeva lantanoida spektrometrijom masa**

**Diplomski rad**

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

Zagreb, 2018.



Ovaj diplomski rad izrađen je na Zavodu za analitičku kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom prof. dr. sc. Nives Galić i neposrednim voditeljstvom dr. sc. Marine Tranfić Bakić.

Diplomski rad izrađen je u okviru projekta Hrvatske zaklade za znanost pod nazivom Aromatski hidrazoni: sinteza, strukturna analiza, biološka aktivnost i analitička primjena (IP-2014-09-4841).



## **Zahvale**

*Veliko hvala mojoj obitelji na konstantnoj podršci i motivaciji tijekom školovanja!*

*Hvala svim profesorima i asistentima koji su se potrudili što kvalitetnije prenijeti svoje znanje.*

*Zahvaljujem se mentorici, prof. dr. sc. Nives Galić te dr. sc. Marini Tranfić Bakić na strpljenju i svim savjetima tijekom izrade diplomskog rada.*

*Posebno hvala Ani, Bobi, Borni, Ketii i Lori na uljepšanim studentskim danima u Zagrebu.*



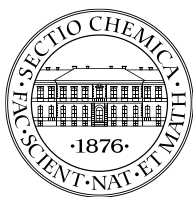
# Sadržaj

<b>SAŽETAK .....</b>	<b>IX</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>XI</b>
<b>§ 1. UVOD .....</b>	<b>1</b>
<b>§ 2. LITERATURNI PREGLED .....</b>	<b>3</b>
<b>2.1. Spektrometrija masa.....</b>	<b>3</b>
2.1.1. <i>Ionizacija elektroraspršenjem .....</i>	<i>6</i>
2.1.2. <i>Kvadrupolni analizator masa .....</i>	<i>11</i>
2.1.3. <i>Analizator masa ionske stupice .....</i>	<i>15</i>
<b>2.2. Tandemna spektrometrija masa.....</b>	<b>18</b>
2.2.1. <i>Tandemna spektrometrija masa u prostoru i tandemna spektrometrija masa u vremenu.....</i>	<i>20</i>
<b>2.3. Reakcije fragmentacije .....</b>	<b>21</b>
2.3.1. <i>Fragmentacija kationa s neparnim brojem elektrona (<math>OE^{+}</math>).....</i>	<i>23</i>
2.3.2. <i>Fragmentacija kationa s parnim brojem elektrona (<math>EE^{+}</math>).....</i>	<i>26</i>
<b>2.4. Kaliksareni .....</b>	<b>29</b>
2.4.1. <i>Kaliksarenski derivati .....</i>	<i>34</i>
2.4.2. <i>Kaliksareni i spektrometrija masa .....</i>	<i>37</i>
<b>§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO.....</b>	<b>44</b>
<b>3.1. Kemikalije .....</b>	<b>44</b>
<b>3.2. Instrumenti.....</b>	<b>44</b>
<b>3.3. Priprava otopina za MS analizu .....</b>	<b>45</b>
3.3.1. <i>Priprava otopina spojeva 1-7.....</i>	<i>45</i>
3.3.2. <i>Priprava otopina soli .....</i>	<i>45</i>
3.3.3. <i>Priprava otopina kompleksnih spojeva .....</i>	<i>45</i>
<b>3.4. Radni uvjeti MS analize.....</b>	<b>46</b>
3.4.1. <i>Radni uvjeti MS analize instrumenta 1 .....</i>	<i>46</i>
3.4.2. <i>Radni uvjeti MS analize instrumenta 2 .....</i>	<i>46</i>
<b>§ 4. REZULTATI I RASPRAVA.....</b>	<b>47</b>
<b>4.1. MS analiza spoja 1 .....</b>	<b>47</b>
4.1.1. <i>MS/MS analiza spoja 1.....</i>	<i>49</i>
<b>4.2. MS analiza spoja 2 .....</b>	<b>52</b>
4.2.1. <i>MS/MS analiza spoja 2.....</i>	<i>53</i>
4.2.2. <i>MS i MS/MS analiza kompleksa spoja 2 i odabranih kationa lantanoida.....</i>	<i>55</i>



---

<b>4.3. MS analiza spoja 3 .....</b>	<b>68</b>
4.3.1. MS/MS analiza spoja 3.....	69
4.3.2. MS i MS/MS analiza kompleksa spoja 3 i odabranih kationa lantanoida.....	71
<b>4.4. MS analiza spoja 4 .....</b>	<b>85</b>
4.4.1. MS/MS analiza spoja 4.....	86
<b>4.5. MS analiza spoja 5 .....</b>	<b>88</b>
4.5.1. MS/MS analiza spoja 5.....	90
4.5.2. MS i MS/MS analiza kompleksa spoja 5 i odabranih kationa lantanoida.....	92
<b>4.6. MS analiza spoja 6 .....</b>	<b>98</b>
4.6.1. MS/MS analiza spoja 6.....	99
4.6.2. MS i MS/MS analiza kompleksa spoja 6 i odabranih kationa lantanoida.....	102
<b>4.7. MS analiza spoja 7 .....</b>	<b>108</b>
4.7.1. MS/MS analiza spoja 7.....	109
4.7.2. MS i MS/MS analiza kompleksa spoja 7 i odabranih kationa lantanoida.....	110
<b>§ 5. ZAKLJUČAK.....</b>	<b>115</b>
<b>§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA.....</b>	<b>117</b>
<b>§ 7. LITERATURNI IZVORI.....</b>	<b>119</b>
<b>§ 8. DODATAK .....</b>	<b>XIII</b>
<b>§ 9. ŽIVOTOPIS .....</b>	<b>XXXIII</b>



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

Diplomski rad

## SAŽETAK

### IDENTIFIKACIJA KOMPLEKSNIH SPOJEVA LANTANOIDA SPEKTROMETRIJOM MASA

David Klarić

Tehnikom spektrometrije masa uz ionizaciju elektroraspršenjem analizirana su vezna svojstva sedam različitih kaliks[4]arenskih te kaliks[6]arenskih derivata s odabranim kationima lantanoida ( $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ). Kompleksiranje izostaje u slučaju esterskih derivata kaliksarena bez obzira na veličinu kaliksarenske šupljine, dok amidni derivati sa svim kationima lantanoida grade stabilne 1:1 komplekse.

Provedena je tandemna spektrometrija masa na odabranim ionima kaliksarena i kompleksnih spojeva, predložene su odgovarajuće sheme fragmentiranja te je procijenjena stabilnosti derivata kaliksarena i njihovih kompleksnih spojeva u plinskoj fazi. Pri fragmentiranju izoliranih iona kaliksarenskih derivata i njihovih kompleksnih spojeva uočeno je heterolitičko (induktivno) i homolitičko cijepanje veza. Disocijacija kompleksnih spojeva nije uočena. Analize su provedene na dva različita instrumenta, trostrukom kvadrupolu i ionskoj stupici te su uspoređeni rezultati dobiveni uz različite analizatore masa.

(120 + XXXIII stranica, 93 slike, 25 tablica, 20 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: lantanoidi, kaliksareni, kompleksni spojevi, spektrometrija masa

Mentor: prof. dr. sc. Nives Galić, redoviti profesor

Neposredni voditelj: dr. sc. Marina Tranfić Bakić

Ocjenitelji:

1. prof. dr. sc. Nives Galić
  2. izv. prof. dr. sc. Željka Soldin
  3. doc. dr. sc. Morana Dulić
- Zamjena: izv. prof. dr. sc. Snežana Miljanić

Datum diplomskog ispita: 28. rujna 2018.





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

Diploma Thesis

## ABSTRACT

### IDENTIFICATION OF LANTHANIDE COMPLEXES BY MASS SPECTROMETRY

David Klarić

Binding properties of seven different calix[4]arenes and calix[6]arenes with selected lanthanide cations ( $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ) were investigated by electrospray ionization mass spectrometry. Complexation was not observed in the case of ester calixarene derivatives, regardless of the size of the calixarene cavity, while amide derivatives formed stable 1:1 complexes with all lanthanide cations.

Tandem mass spectrometry analysis of the selected calixarene and complex ions was performed, corresponding fragmentation schemes and stability estimation of calixarene derivatives and their complex compounds in the gas phase were suggested. During the fragmentation of the isolated ions of the calixarenes and their complex compounds, heterolytic (inductive) bond cleavage and homolytic bond cleavage were observed. Dissociation of the complex compounds was not observed. The analyses were performed by using two different instruments, triple quadrupole and quadrupole ion trap, and comparisons of the results obtained with different mass analyzers were made.

(120 + XXXIII pages, 93 figures, 25 tables, 20 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: calixarenes, complex compounds, lanthanides, mass spectrometry

Mentor: Dr. Nives Galić, Professor

Assistant mentor: Dr. Marina Tranfić Bakić

Reviewers:

1. Dr. Nives Galić, Professor
  2. Dr. Željka Soldin, Associate Professor
  3. Dr. Morana Dulić, Assistant Professor
- Substitute: Dr. Snežana Miljanić, Associate Professor

Date of exam: 28 September 2018



## § 1. UVOD

Spektrometrija masa je instrumentalna analitička tehnika koja se počela razvijati ranih četrdesetih godina prošlog stoljeća. Danas je ova tehnika osnovno analitičko oruđe u kemiji, biokemiji, farmaciji, medicini i u mnogim ostalim srodnim znanstvenim područjima. Određivanje strukture nepoznatih tvari, analiza okolišnih i forenzičnih uzoraka, kontrola kvalitete hrane te analiza polimera samo su neki od primjera koji ovise o spektrometriji masa. Identifikacija tvari spektrometrijom masa temelji se na određivanju njene točne molekulske mase te rezultatima dobivenih tandemnom spektrometrijom masa.

Prvi korak pri analizi uzorka spektrometrijom masa je ionizacija analita. Načini ionizacije poput ionizacije elektronima ili kemijske ionizacije prikladni su za ionizaciju unutar plinske faze pa je upotreba ovakvih tehnika ograničena samo na termički stabilne i dovoljno hlapive tvari. Nedovoljno hlapive ili termički labilne tvari ioniziraju se pomoću ionskih izvora u kojima se molekule analita direktno ekstrahiraju iz kondenzirane faze u plinovitu fazu. Jedna od takvih tehnika je i ionizacija elektroraspršenjem (engl. *electrospray ionization*, ESI) koja se počela razvijati osamdesetih godina prošlog stoljeća. Prilikom ionizacije elektroraspršenjem, otopina analita se nebulizacijom prevodi u kapljice i unutar izvora ionizira pri atmosferskom tlaku. Ioni uglavnom nastaju kroz procese protoniranja i deprotoniranja ili kroz formiranje adukata.

Upravljanje nuklearnim otpadom koji nastaje proizvodnjom nuklearne energije još uvijek je jedan od velikih ekoloških problema. Djelotvorna separacija aktinoida i lantanoida ključna je u tom procesu. Naime, aktinoidi su jedni od najvećih zagađivača koji čine nuklearni otpad te se oni procesom transmutacije mogu prevesti iz dugoživućih izvora radioaktivnosti u stabilne tvari ili u kratkoživuće izvore radioaktivnosti. Navedena separacija je zahtjevan i izazovan proces jer lantanoidi i aktinoidi imaju vrlo slična kemijska svojstva. Kaliksareni pripadaju klasi makrocikličkih molekula koje je moguće kemijski modificirati (funkcionalizirati) na gornjem ili donjem obodu kaliksarenskog prstena. Na taj način nastaju kaliksarenski derivati koji mogu selektivno vezati različite ione ili neutralne molekule. Kaliksareni supstituirani različitim funkcionalnim skupinama poput karbamoilmetil-fosfin oksida (CMPO) pokazali su se kao dobri ekstrakcijski reagensi za separacije lantanoida i aktinoida iz nuklearnog otpada. Budući da se kaliksarenski derivati s funkcionalnim grupama

koje sadrže fosfor ne mogu u potpunosti spaliti, potrebno je osmisliti nove kaliksarenske derivate koji nakon procesa spaljivanja neće davati sekundarni kruti otpad. Moguće rješenje jest osmišljavanje pogodnih funkcionalnih skupina koje sadržavaju samo atome ugljika, vodika, kisika i dušika.

U sklopu ovog diplomskog rada urađena je analiza tri različita derivata kaliks[4]arena, četiri različita derivata kaliks[6]arena te njihovih kompleksnih spojeva s odabranim kationima lantanoida ( $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  i  $\text{Yb}^{3+}$ ) tehnikom spektrometrije masa uz ionizaciju elektroraspršenjem te tandemnom spektrometrijom masa. Mjerenja su provedena na dva različita instrumenta - trostrukom kvadrupolu i ionskoj stupici te su uspoređeni dobiveni rezultati.

## § 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Spektrometrija masa

Spektrometrija masa (MS) je analitička tehnika u kojoj se generiraju ioni iz anorganskih ili organskih spojeva, razdvajaju prema njihovim omjerima mase i naboja ( $m/z$ ) te potom kvalitativno ili kvantitativno određuju. Omjer mase i naboja ( $m/z$ ) danas je uobičajan način mjerenja atomske mase po broju elementarnih naboja. Budući da je masa  $m$  dana kao maseni broj, a naboj  $z$  dan kao nabojni broj, sami omjer mase i naboja ( $m/z$ ) je bezdimenzijska veličina jer su i obje prethodno navedene veličine bezdimenzijske. Ukoliko je naboj dan u jedinicama elementarnog naboja ( $1 e = 1,602177 \times 10^{-19} \text{ C}$ ), a masa u atomskim jedinicama mase, koja se od 1961. definira kao 1/12 mase jednog atoma nuklida  $^{12}\text{C}$  ( $1 u = 1,660540 \times 10^{-27} \text{ kg}$ ), tada se omjer mase i naboja iskazuje kao veličina  $u/e$  te se uvodi nova mjerna jedinica od 1 Thomsona (Th). Ova mjerna jedinica ne pripada međunarodnom sustavu (SI) mjernih jedinica, ali je ipak prihvaćena i koristi se u spektrometriji masa.

$$1 \text{ Th} = 1 u/e = 1,036426 \times 10^{-8} \text{ kg C}^{-1}$$

Znanstvenici koji se bave radom u biomedicinskom području često umjesto atomskih jedinica mase ( $u$ ) koriste mjernu jedinicu od 1 daltona (Da) koja također ne pripada međunarodnom sustavu (SI) mjernih jedinica. Dalton je ekvivalentan atomskoj jedinici mase.<sup>1,2</sup>

Dvodimenzijski prikaz intenziteta signala (ordinata) u ovisnosti o vrijednosti  $m/z$  (apscisa) naziva se spektrom masa. Položaj signala (pika) odgovara vrijednosti  $m/z$  iona nastalog ionizacijom unutar ionskog izvora ili u nekim slučajevima na putu do detektora. Intenzitet signala u direktnoj je korelaciji s količinom tog iona. Najintenzivniji signal u spektru masa naziva se osnovnim ili baznim signalom i u većini prikaza je njegov intenzitet normaliziran kao 100% relativnog intenziteta. Signal molekuskog iona je signal pri najvećoj vrijednosti  $m/z$  i rezultira detekcijom intaktne ionizirane molekule analita, a iza njega slijede signali iona koji sadržavaju teže izotope. Ovisno o vrsti ionizacije, u spektru masa moguće je uočiti i signale pri većim vrijednostima  $m/z$ , a koji odgovaraju aduktima. Primjerice, u spektru metanola dobivenom uz ionizaciju elektronima signal molekuskog iona nalazi se pri vrijednosti  $m/z$  od 32. Signal pri vrijednosti  $m/z$  33 označava prisutnost  $^{13}\text{C}$  izotopa, a



intenzitet mu iznosi oko 1,1 % intenziteta signala  $m/z$  32. Osim tih signala, u spektru masa mogu se uočiti i signali pri nižim vrijednostima  $m/z$  koji odgovaraju fragmentnim ionima nastalim fragmentacijom molekuskog iona. Njihovi intenziteti računaju se proporcionalno intenzitetu osnovnog ili baznog signala. Spektar masa može se prikazati na dva načina: grafički u obliku histograma ili tablično kako bi se mase i intenziteti prikazali što točnije.<sup>1,2</sup>

Postoji više vrsta masa koje se koriste u spektrometriji masa. Nominalna masa se računa korištenjem masa najdominantnijeg izotopa svakog od prisutnih elemenata zaokruženih na najbližu cjelobrojnu vrijednost koje odgovaraju broju nukleona. Monoizotropna (točna) masa računa se korištenjem točnih masa najzastupljenijih izotopa prisutnih elemenata i uzima u obzir defekt mase koji je ekvivalentan energiji vezanja subatomske čestice. Prosječna masa računa se upotrebom relativnih atomskih masa iz periodnog sustava elemenata.<sup>1,2</sup>

Svaki spektrometar masa može se predstaviti uobičajnom shemom te se sastoji od nekoliko sljedećih dijelova, 1) ionski izvor generira ione analita iz uzorka, 2) analizator masa odvaja te ione s obzirom na njihovu vrijednost  $m/z$ , 3) detektor koji detektira ione koji dolaze iz posljednjeg analizatora masa i mjeri njihovu prisutnost te prevodi ione u električne signale.

Spektrometri masa moraju funkcionirati u uvjetima visokog vakuuma. Vakuum je potreban kako bi se spriječile moguće kolizije s ostalim molekulama u plinskoj fazi. Uslijed takvih kolizija, ioni analita bi gubili svoj naboj zbog sudara sa stijenkama instrumenata uslijed promjena u putanji gibanja. Takve kolizije također bi davale neželjene reakcije i povećavale kompleksnost samog spektra masa. Stoga je potrebno osigurati uvođenje uzorka u spektrometar masa iz uvjeta atmosferskog tlaka u uvjete visokog vakuuma bez narušavanja samog vakuuma. Pri upotrebi ionskih izvora koji rade pri atmosferskom tlaku samo uvođenje uzorka se olakšava jer ne postoje ovako strogi zahtjevi za uvođenje uzorka u uvjete visokog vakuuma.<sup>1,2</sup>

Danas se u spektrometriji masa koristi više različitih ionskih izvora. Fizikalno kemijska svojstva analita su najbitnija prilikom odabira prikladnog ionskog izvora. Ionizacija elektronima (engl. *electron ionization*, EI), kemijska ionizacija (engl. *chemical ionization*, CI) i ionizacija poljem (engl. *field ionization*, FI) vrste su ionizacije ograničene samo za dovoljno hlapljive i termički stabilne spojeve. Velik broj spojeva je termički labilan i njihova ionizacija se mora izvršiti direktno iz kondenzirane faze. Takvim ionskim izvorima moguća je ionizacija uzoraka u tekućem ili u krutom stanju. Za ionizaciju analita iz otopine upotrebljava se

ionizacija elektroraspršenjem (engl. *electrospray ionization*, ESI), kemijska ionizacija pri atmosferskom tlaku (engl. *atmospheric pressure chemical ionization*, APCI), fotoionizacija pri atmosferskom tlaku (engl. *atmospheric pressure photoionization*, APPI) te ionizacija termoraspršenjem (engl. *thermospray ionization*, TSP), koja se razvojem ionizacije elektroraspršenjem potisnula iz upotrebe. Za ionizaciju analita iz krutog agregatnog stanja potrebno je primjeniti različite preparacijske tehnike koje uključuju uvođenje tekuće ili krute matrice. U tim tehnikama ioni se desorbiraju sa ili iz blizine same površine pomoću visokoenergetskih čestica ili fotona. Ovakav način ionizacije koristi se kod laserske ionizacije/desorpcije (engl. *laser desorption/ionization*, LDI), matricom potpomognute ionizacije uz desorpciju laserskim zračenjem (engl. *matrix-assisted laser desorption/ionization*, MALDI), ionizacije sekundarnim ionima (engl. *secondary ion mass spectrometry*, SIMS) i desorpcije plazmom (engl. *plasma desorption*, PD). Kod ionizacije brzim atomima (engl. *fast atom bombardment*, FAB) koristi se nehlapljiva tekuća matrica.

Ionski izvori generiraju ione uglavnom ionizacijom molekula analita u plinovitoj fazi. To se najčešće događa izbijanjem elektrona, zahvatom elektrona, protoniranjem, deprotoniranjem, nastajanjem adukata ili prijenosom nabijene vrste iz kondenzirane faze u plinovitu fazu. Nakon generiranja iona isti moraju biti odjeljeni prema njihovim masama. Analizatori masa odjeljuju ione prema njihovom omjeru mase i naboja  $m/z$ . Postoji nekoliko vrsta analizatora masa, a svaki od njih koristi zasebna ili kombinirana statična ili dinamična električna i magnetna polja. Kvadrupolni i magnetski sektorski analizatori masa propuštaju samo ione određenih  $m/z$  vrijednosti tijekom danog vremena. Analizatori masa poput ionske stupice, analizatora masa koji mjeri vrijeme leta, analizatora masa s ionsko ciklotronskom rezonancijom i orbitrap analizatora masa rade na način da simultano propuštaju sve ione. U novije doba često se kombiniraju isti ili različiti analizatori masa u svrhu poboljšavanja rada instrumenata te omogućavanja snimanja višestrukih fragmentacija. Ukoliko se radi o vezanju različitih analizatora masa, govorimo o upotrebi hibridnih instrumenata kakav je primjerice Q-TOF (vezani kvadrupol i analizator koji mjeri vrijeme leta).<sup>1,2</sup>

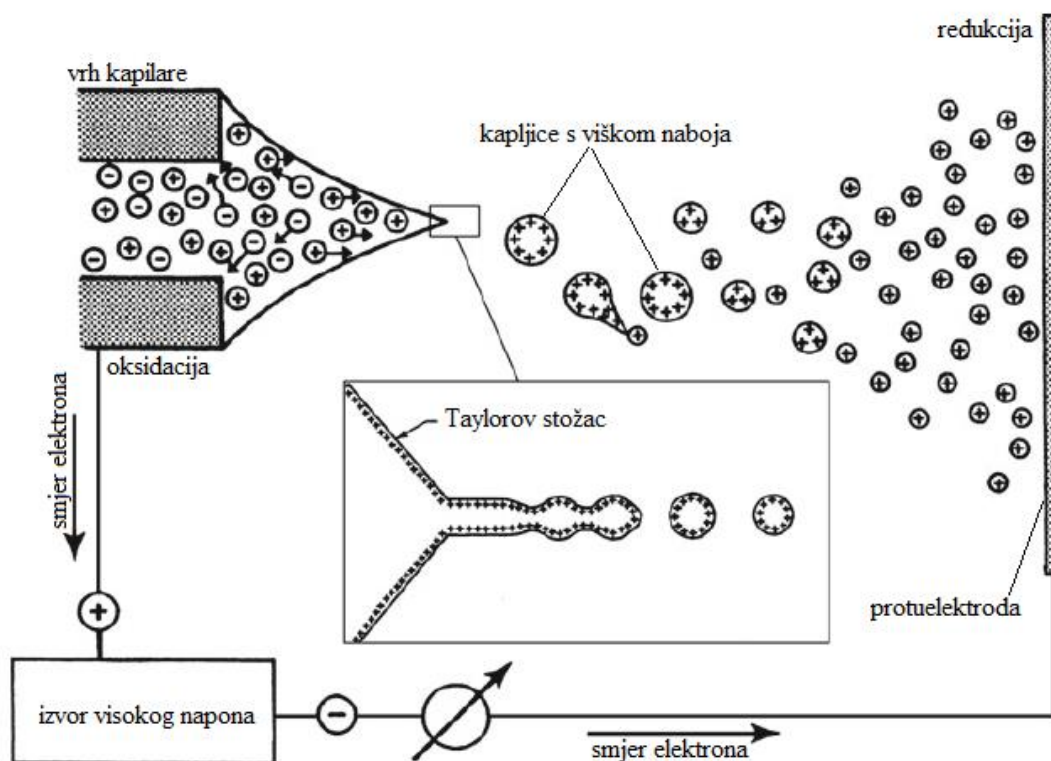
Detektor ima zadaću prevesti ione koji su prošli kroz analizator masa u mjerljiv signal. Oni mogu proizvesti struju proporcionalnu zastupljenosti iona. Budući da postoji više vrsta detektora, tip korištenog detektora ovisi o vrsti samoga instrumenta i vrsti analitičkog postupka koji se provodi. Detekcija iona uglavnom se zasniva na njihovom naboju, masi i brzini bez obzira na vrstu detektora. Svi detektori mogu se ugrubo mogu podjeliti u dvije

skupine detektora. Prva vrsta je dizajnirana da detektira ione jedne, određene mase tijekom vremena te se na taj način sekvencijalno detektiraju svi ioni. Druga vrsta detektora, poput fotografskih ploča, ima mogućnost detekcije više masa istovremeno, tj. detekcije svih iona simultano. Takvi su primjerice i detektori s diodnim nizom. Danas se najviše koriste elektronski multiplikatori kao detektori u spektrometriji masa. Ioni iz analizatora masa se višestruko ubrzavaju kako bi se povećala mogućnost detekcije. Pozitivni ili negativni ioni pogađaju konverzijske dinode suprotnog naboja što dovodi do emisije sekundarnih čestica poput elektrona, pozitivnih i negativnih iona, itd. Sekundarne čestice se zatim na dinodama prevode u elektrone i kaskadno amplificiraju kako bi proizveli struju.<sup>1,2</sup>

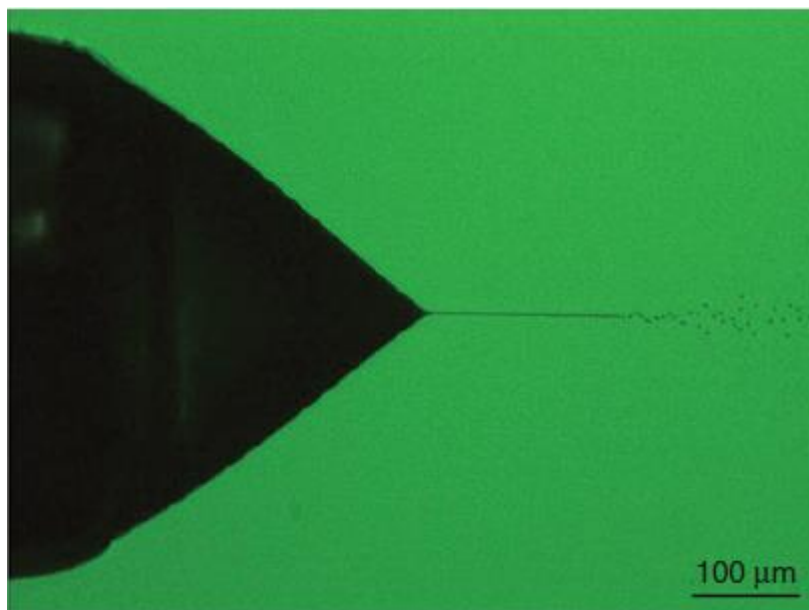
### 2.1.1. Ionizacija elektroraspršenjem

Elektroraspršenje (engl. *electrospray ionization*, ESI) je blaga vrsta ionizacije analita pri atmosferskom tlaku.<sup>1</sup> Prednost ovakve vrste ionizacije je mogućnost direktnog "on-line" vezanja sa separacijskim tehnikama poput tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti (engl. *high performance liquid chromatography*, HPLC) ili kapilarne elektroforeze.<sup>2</sup> Budući da se ionizacija događa pri atmosferskom tlaku, eliminira se zahtjevna procedura uvođenja uzorka u uvjete visokog vakuuma i to je velika prednost ionizacije elektroraspršenjem. Ionizacija elektroraspršenjem je veoma korisna za analizu velikih, nehlapljivih molekula poput proteina, ostalih biopolimera, malih polarnih molekula, metalnih kompleksa i ostalih topljivih anorganskih analita.<sup>1</sup> Rapidan razvoj ove ionizacijske tehnike započinje nakon što je John Bennett Fenn otkrio da je analizom proteina ovom tehnikom dobio višestruko nabijene ione. Višestruko nabijeni ioni nastaju u slučaju kada su analiti velike molekule s nekoliko mjesta pogodnih za ioniziranje. Ovom tehnikom ionizacije je moguće analizirati biološke makromolekule pomoću instrumenata čija se granica detekcije nalazi na oko 2000 Th.<sup>2</sup>

Proces nastanka iona prilikom ionizacije elektroraspršenjem moguće je podijeliti u četiri faze: raspršenje elektrostatski nabijenog aerosola kapljica mikrometarske veličine, smanjenje kapljica isparavanjem otapala, raspadanje kapljica u još manje kapljice te nastanak iona u plinskoj fazi nakon potpunog isparavanja otapala (Slika 1.).

Slika 1. Shematski prikaz elektroraspršenja.<sup>1</sup>

Otopina s analitom uvodi se u kapilarnu promjera  $75 \mu\text{m}$ , brzinom protoka oko  $1\text{-}10 \mu\text{l min}^{-1}$ , nasuprot koje se nalazi protuelektroda s otvorom na udaljenosti od oko  $0,3\text{-}2 \text{ cm}$ . Primjenom razlike potencijala od  $3\text{-}4 \text{ kV}$  između kapilare i elektrode, stvara se električno polje jakosti oko  $10^6 \text{ V m}^{-1}$ . Pojava električnog polja uzrokuje raspodjelu naboja u otopini i deformaciju njenog meniskusa u tzv. Taylorov stožac u trenutku kada je postignuta kritična vrijednost jakosti polja (Slika 2., Slika 3.). U tom se trenutku stvara fini mlaz tekućine prema protuelektrodi jer je napetost površine same tekućine nadvladana elektrostatskim silama. Sam mlaz se na svom vrhu počinje deformirati (engl. *cone-jet mode*) i stvaraju se sitne kapljice koje su obogaćene pozitivno nabijenim ionima. Zbog Coulombovih repulzija unutar kapljica dolazi do njihovog raspada i generira se fini sprej odakle je i izvedeno ime ove tehnike, elektroraspršenje (engl. *electrospray*).<sup>1</sup> Generirane kapljice prolaze kroz struju zagrijanog inertnog plina, najčešće dušika ili kroz zagrijanu kapilarnu kako bi se na taj način potaknulo isparavanje molekula otapala.



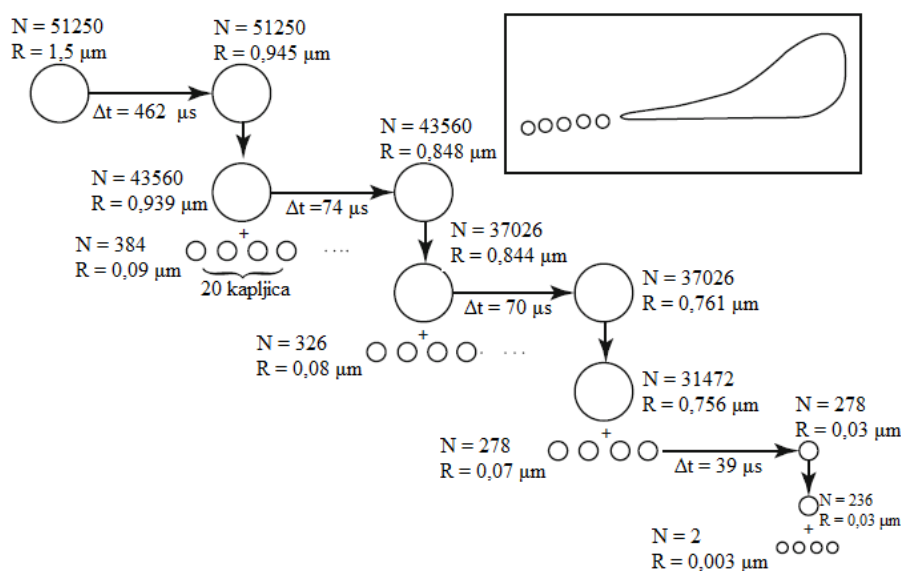
Slika 2. Fotografija Taylorovog stošca.<sup>1</sup>

Početna vrijednost potencijala potrebnog za stvaranje spreja ovisi o površinskoj napetosti samoga otapala pa za vodu iznosi 4 kV, za acetonitril 2,5 kV, za dimetilsulfoksid 3 kV te za metanol 2,2 kV.<sup>2</sup> Proces elektroraspršenja ukupno se može predstaviti kao elektrolitička ćelija gdje se spoj između vrha kapilare i protuelektrode formira prijenosom naboja preko električki nabijenih čestica aerosola. Vrh kapilare se ponekad naziva radnom elektrodom, a ponaša se kao anoda na kojoj se događa proces oksidacije. Za detekciju kationa potrebni su elektroni iz izvora visokog napona. Elektroni potječu od procesa oksidacije aniona na unutrašnjim stijenkama kapilare (radne elektrode) te su zaslužni za neutralizaciju kationa, tj. redukciju oko otvora na protuelektrodi.<sup>1,3</sup>



Slika 3. Shematski prikaz utjecaja primjenjenog potencijala na kapljicu na vrhu kapilare. Desno je vidljivo da pri primjeni određene vrijednosti potencijala dolazi do formiranja Taylorovog stošca.<sup>2</sup>

Kapljice mikrometerske veličine nose oko  $10^4$  istih elementarnih naboja te se prilikom isparavanja otapala povećava gustoća naboja na površini kapljica. U trenutku kada su sile površinske napetosti nadvladane elektrostatskim repulzijama, kažemo da je došlo do Rayleighove granice (engl. *Rayleigh limit*) stabilnosti te počinje Coulombova fisija kapljica (engl. *Coulomb fission/Coulomb explosion*) koja se uzastopno ponavlja da bi se generirale sve manje i manje kapljice. Gomez i Tang su demonstrirali kako se kapljice dijele na drugačiji način. Naime, same kapljice se gibaju i imaju deformiran oblik koji nije savršeno sferičan pa sama gustoća naboja nije homogena na površini kapljica, a time su narušene i repulzijske sile potrebne za njihovu fisiju. Na taj način dolazi do izbacivanja manjih produktivnih kapljica s izduženog dijela roditeljske kapljice gdje je gustoća naboja veća. Ovaj koncept se naziva raspadom mlaza (engl. *droplet jet fission*). Novonastale kapljice nose samo oko 1-2 % mase te oko 10-18 % naboja roditeljske kapljice (Slika 4.). Ovaj proces je sličan procesu nastanka kapljica iz vrha mlaza Taylorovog stošca te nije samo teoretska pretpostavka već je i dokazan mikrofotografijama kapljica. Vrijeme potrebno za sve događaje od nastanka prve kapljice do izoliranog iona u plinskoj fazi iznosi manje od 1 ms.<sup>1</sup>



Slika 4. Shema nastajanja produktivnih kapljica iz roditeljskih kapljica.  $R$  = radijus kapljice,  $N$  = broj elementarnih naboja na površini kapljice,  $\Delta t$  = vrijeme potrebno za smanjivanje kapljice do veličine kad započinje proces Coulombova dijeljenja. U gornjem desnom kutu prikazan je deformiran oblik i dijeljenje jedne kapljice.<sup>1</sup>

Nastajanje iona u plinskoj fazi iz nabijenih kapljica opisuje se pomoću dva modela. Model ostatka naboja (engl. *charge-residue model*, CRM) koji je ujedno i stariji model, pretpostavlja da dolazi do uzastopnog isparavanja svih molekula otapala te posljednja kapljica sadrži samo jednu molekulu analita. Proton, koji je zapravo nositelj naboja, također se nalazi u krajnjoj kapljici te se u tom trenutku prenosi na molekulu analita, i to na njena bazična mjesta.<sup>1</sup>

Prema modelu isparavanja iona (engl. *ion evaporation model*, IEM) ioni nastaju direktnim isparavanjem s površine kapljica koje su obogaćene pozitivnim ionima. Eksperimentalno je pronađeno te izračunato da je za isparavanje iona potrebno električno polje jakosti  $10^9 \text{ V m}^{-1}$  što odgovara kapljici radijusa 10 nm. Prema ovom modelu, broj naboja je u svezi s dijelom površine kapljice koju molekula analita pokriva. Smanjivanjem kapljice povećava se gustoća elementarnih naboja, dok veličina molekule analita i ukupan broj elementarnih naboja ostaju konstantni. Dakle, smanjenjem kapljice dovodi se sve više elementarnih naboja u domet dohvata molekule analita jer se smanjuje udaljenost od naboja na površini. Prema tome, logično je da će planarne molekule imati više naboje od molekula čija je struktura kompaktnija.<sup>1</sup>

Svrha elektroraspršenja kao tehnike ionizacije nije više samo karakterizacija proteinskih i peptidnih sekvenci, već je postala mnogo šira. Ionizaciju elektroraspršenjem moguće je primjeniti pri analizi malih polarnih analita koji su često uključeni u farmaceutskim analizama, posebice unutar istraživanja metabolita. Elektroraspršenje može biti upotrijebljeno i za analizu kompleksnih spojeva metala ukoliko su dovoljno topivi u otapalima koja su pogodna za ovu tehniku ionizacije. Kationski i anionski surfaktanti često se vrlo lagano analiziraju spektrometrijom masa uz elektroraspršenje kao tehniku ionizacije. Neionski surfaktanti se također lagano detektiraju spektrometrijom masa budući da daju adukte s alkalijskim spojevima. Elektroraspršenje uz snimanje spektara mase u negativnom načinu postala je tehnika od odabira za analizu oligonukleotida, DNK te RNK. Oligosaharidi, glikoproteini, gangliozidi i liposaharidi klase su spojeva koje zahtjevaju blage tehnike ionizacije. Elektroraspršenjem se utvrđuju njihove molekulske mase kao i strukture iz utvrđenih fragmentacijskih shema. Elektroraspršenjem se sve češće analiziraju i čitavi proteini te proteinski kompleksi zbog mogućnosti analize spojeva velikih masa ( $>1 \text{ MDa}$ ). Iako su ioni koji nastaju na ovaj način visokonabijeni, potrebno je koristiti analizatore masa čiji su rasponi za mjerenje omjera mase i naboja  $m/z$  veći nego što je uobičajno.<sup>1</sup>

### 2.1.2. Kvadrupolni analizator masa

Nakon generiranja iona u plinskoj fazi iste je potrebno odjeliti prema njihovom omjeru mase i naboja,  $m/z$ . Taj proces se odvija u analizatoru masa. Kao analizatori masa koriste se magnetski sektorski, kvadrupolni, orbitrap, ionska stupica, Fourier-transformirana spektrometrija masa ionsko ciklotronske rezonancije te analizator masa koji mjeri vrijeme leta.

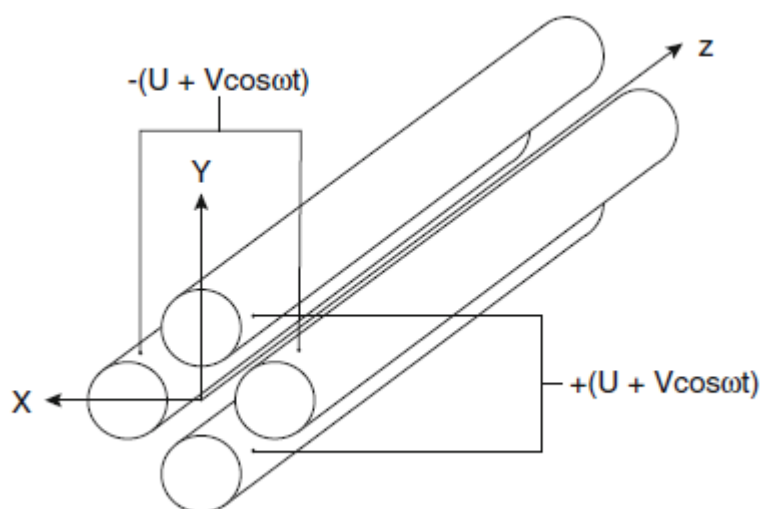
Kvadrupolni analizatori masa (Q), koji se ponekad nazivaju i kvadrupolnim masenim filterima počinju se razvijati od sredine šezdesetih godina prošlog stoljeća kao bitna komponenta vezanih sustava (GC-MS). Kvadrupolni analizatori masa koji se danas koriste u komercijalnim instrumentima pokrivaju  $m/z$  vrijednosti i preko 2000 s dobrom razlučivosti i najčešće se koriste u vezanim sustavima (LC-MS).<sup>1</sup>

Kvadrupolni analizator čine četiri cilindrične ili hiperbolične elektrode koje su postavljene u međusobno paralelnom položaju u smjeru  $z$ -osi. Na sve četiri elektrode primjenjuje se promjenjiv izmjenični i istosmjerni napon (Slika 5., Slika 6.). Konačno, na nasuprotne parove elektroda utječe jednak potencijal koji se sastoji od izmjenične i istosmjerne komponente. Prema tome, vrijednost ukupnog primjenjenog potencijala je jednaka:

$$\pm\Phi_0 = \pm(U + V \cos\omega t)$$

gdje  $U$  označava istosmjernu komponentu napona,  $V$  označava izmjeničnu komponentu napona, a  $\omega$  njegovu frekvenciju. U komercijalnim instrumentima dužine elektroda su od 15 do 25 cm, promjeri od 10 do 20 mm, a istosmjerni i izmjenični naponi imaju vrijednosti od  $10^2$  do  $10^3$  V.



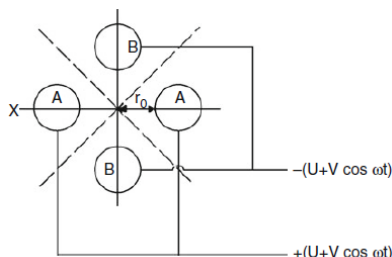


Slika 5. Shematski prikaz kvadrupolnog analizatora masa.  $U$  = istosmjerni napon,  $V$  = izmjenični napon,  $\omega$  = frekvencija izmjeničnog napona.<sup>1</sup>

Spektar masa se u kvadrupolu dobiva povećavanjem ili smanjivanjem vrijednosti primjenjenih potencijala i to na način da njihov omjer ostaje konstantan. Ulazeći ion se giba u smjeru  $z$ -osi kroz kvadrupolni analizator masa prema detektoru dok na njega utječu privlačne sile s jednog para elektroda. Budući da su primjenjeni naponi periodični, sile privlačenja i repulzija u  $x$ -osi i  $y$ -osi naizmjenično se izmjenjuju budući da se i predznak električne sile mijenja periodično u vremenu. Ukoliko se pozitivan ion giba stabilnom putanjom oko  $z$ -osi s ograničenim amplitudama u  $xz$  i  $yz$  ravninama, on neće udariti u negativno nabijene elektrode i na taj se način neutralizirati. Takav ion dolazi do detektora. Stabilna putanja takvog iona određena je vrijednošću izmjeničnog napona  $V$  te omjerom  $U/V$ . Tako za neke dane vrijednosti iznosa oba napona,  $U$  i  $V$  te za frekvenciju izmjeničnog napona  $\omega$  postoji stabilna putanja kojom se gibaju ioni određene vrijednosti ili raspona vrijednosti  $m/z$  te osciliraju unutar udaljenosti između dvaju elektroda  $2r_0$ .

Budući da se polaritet elektroda periodično mijenja, ravnina u kojoj se pozitivni ioni fokusiraju se također mijenja što konačno uzrokuje složeno gibanje pozitivnih iona. Naime, ako su u prvom dijelu ciklusa gornja i donja elektroda pozitivno nabijene, tada su pozitivni ioni fokusirani u horizontalnoj ravnini. Nakon promjene polariteta elektroda u drugom dijelu ciklusa, ioni se fokusiraju u vertikalnoj ravnini. Ukoliko je pri takvom složenom gibanju putanja iona nestabilna, pozitivan ion udara u negativnu elektrodu i neutralizira se. To ovisi o

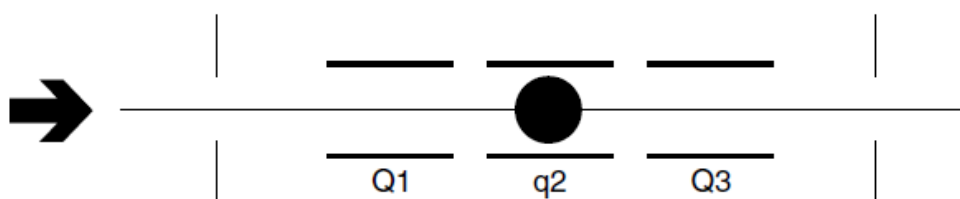
brzini kojom se ioni kreću duž osi  $z$ , o frekvenciji i jačini primjenjenog potencijala te o omjeru mase i naboja  $m/z$ .<sup>1,2</sup>



Slika 6. Shema poprečnog presjeka kvadrupolnog analizatora masa s cilindričnim elektrodama.<sup>1</sup>

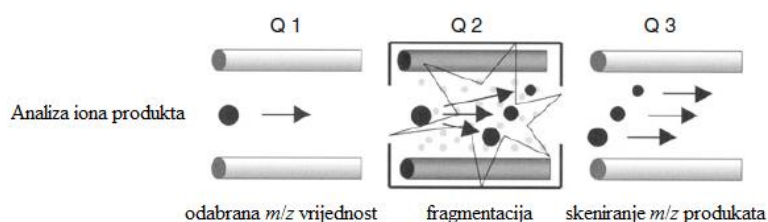
Kvadrupol u  $xz$  ravnini u prvom dijelu ciklusa djeluje kao filtar koji propušta veće mase jer pozitivni ioni malog omjera  $m/z$  imaju veće brzine i amplitude pa se neutraliziraju udarima u elektrode. Kako ioni malog omjera  $m/z$  brže reagiraju na promjenu izmjeničnog potencijala, njihovo je gibanje određeno tim potencijalom. Budući da na ione većeg omjera  $m/z$  više djeluje istosmjerni potencijal para negativno nabijenih elektroda, kvadrupol u  $yz$  ravnini u prvom dijelu ciklusa djeluje kao filtar koji propušta manje mase. Prema tome, kvadrupol djeluje kao filtar masa, tj. kombinacijom istosmjernog i izmjeničnog potencijala do detektora se propuštaju ioni uskog područja omjera  $m/z$ . Promjenom veličine potencijala postiže se skeniranje kroz cijeli spektar masa tj. sukcesivno se detektiraju ioni različitih masa.<sup>4</sup>

Trostruki kvadrupolni analizator masa vrsta je tandemnog analizatora masa sa tri serijski povezana kvadrupolna analizatora masa (Slika 7.). Veoma je česta analitička instrumentacija koja se koristi u GC-MS/MS i LC-MS/MS uređajima. Prvi kvadrupol (Q1) i treći kvadrupol (Q3) standardni su kvadrupolni analizatori masa, dok je centralni kvadrupol (q) kolizijska ćelija na koju se upotrebljava samo izmjenični napon. U njoj se koristi protok kolizijskog plina koji može biti inertan ili reaktivan (najčešće  $N_2$  ili Ar).<sup>1</sup> Kada se koristi protok inertnog plina, dolazi do fragmentacije iona te se produkti analiziraju u trećem kvadrupolu. Ukoliko je plin reaktivan dolazi do induciranih reakcija ion-molekula te se produkti analiziraju u trećem kvadrupolu. Uz pomoć trostrukog kvadrupolnog analizatora masa moguće je provesti više načina analize.<sup>2</sup>



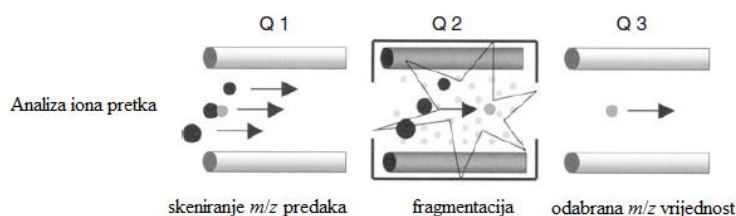
Slika 7. Shema trostrukog kvadrupolnog analizatora masa; Q = analizator masa, q = kolizijska ćelija.<sup>2</sup>

U analizi fragmentnog iona, tj. analizi iona produkta, u prvom kvadrupolu odabire se ion točno određene vrijednosti  $m/z$  koji se u centralnom kvadrupolu fragmentira ili reagira s molekulama kolizijskog plina. Produkti se zatim analiziraju u trećem kvadrupolu (Slika 8.).<sup>1,2</sup>



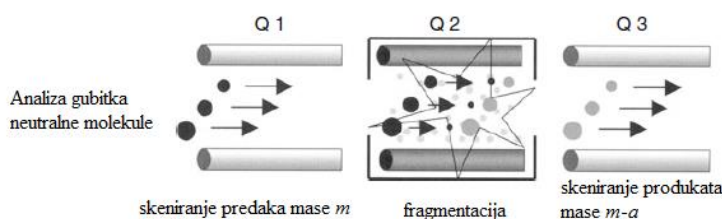
Slika 8. Shematski prikaz analize iona produkta.<sup>1</sup>

U analizi iona prekursora, tj. analizi iona pretka, u trećem kvadrupolu fokusira se na željeni ion, odnosno odabere se točno određena vrijednost  $m/z$  te se detektiraju svi ioni koji kroz proces fragmentacije ili reakcije u centralnom kvadrupolu rezultiraju odabranim ionom (Slika 9.).<sup>1,2</sup>



Slika 9. Shematski prikaz analize iona pretka.<sup>1</sup>

U trećem načinu analize (analiza gubitka neutralne molekule), analiziraju se ioni i u prvom i u trećem kvadrupolu, ali s točno određenom konstantnom razlikom masa. Primjerice, ukoliko je određena razlika masa vrijednosti  $a$ , ion mase  $m$  analizira se u prvom kvadrupolu, a do detekcije dolazi samo ukoliko taj ion, nakon što je napustio centralni kvadrupol, daje fragmentni ion mase  $m-a$  (Slika 10.). Na primjer, pri analizi alkohola kemijskom ionizacijom dolazi do gubitka neutralne molekule vode. Prema tome, alkoholi se detektiraju skeniranjem gubitka od 18 atomskih jedinica mase (Da) što odgovara masi nenabijene molekule vode.<sup>1,2</sup>

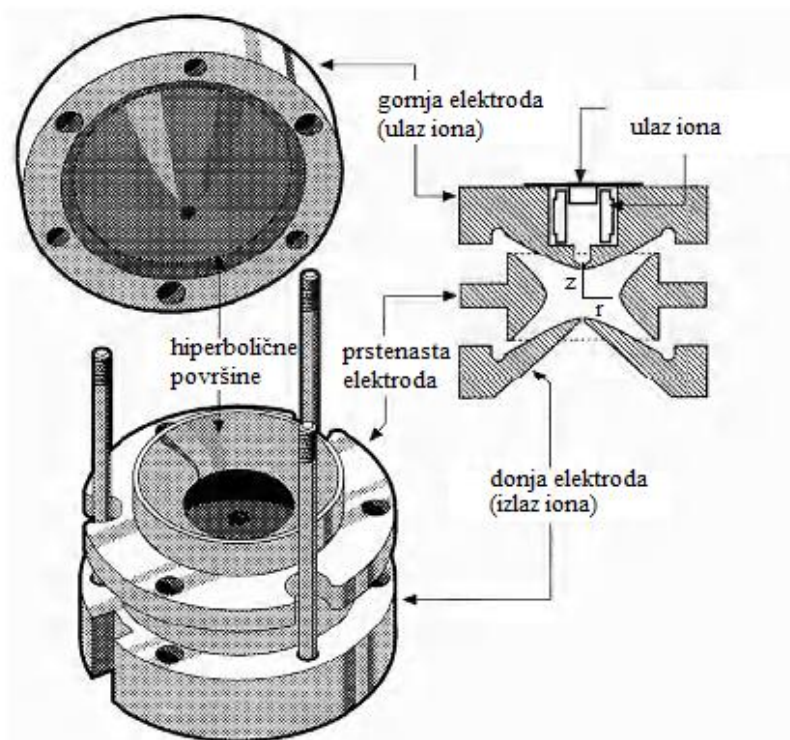


Slika 10. Shematski prikaz analize gubitka neutralne molekule.<sup>1</sup>

### 2.1.3. Analizator masa ionske stupice

Trodimenzijska kvadrupolna ionska stupica (engl. *three-dimensional quadrupole ion trap*, QIT) vrsta je analizatora masa koji je osmišljen ranih pedesetih godina prošloga stoljeća. U komercijalne svrhe počela se koristiti u kasnim osamdesetim godinama, kao detektor u vezanom sustavu plinska kromatografija-spektrometrija masa, odnosno GC-MS instrumentima.<sup>1</sup>

Ionska stupica sastoji se od gornje i donje hiperbolične elektrode te prstenaste elektrode (Slika 11.). Gornja i donja elektroda su povezane te se na njih zajedno s prstenastom elektrodom primjenjuje izmjeničan i istosmjerni potencijal.<sup>1</sup> Izmjeničan se potencijal također može primjeniti samo na prstenastu elektrodu.<sup>5</sup>



Slika 11. Shematski prikaz trodimenzijske ionske stupice i pripadajućih elektroda.<sup>5</sup>

Na taj način se formira "trodimenzijski kvadrupol" u kojem su zarobljeni ioni svih omjera  $m/z$ . Ioni određenih omjera  $m/z$  gibaju se po stabilnim putanjama, dok se ioni neželjenih omjera  $m/z$  uklanjaju tako što dolazi do kolizija sa unutarnjim stijenkama stupice ili se aksijalno izbacuju iz stupice kroz otvor u jednoj od elektroda. Da bi ion ostao "zarobljen" u stupici, mora kreirati stabilne putanje rotacijom oko osi  $r$  i oscilacijom oko osi  $z$  pod utjecajem električnog polja (putanja nalik broju osam). Njihove putanje se mogu promatrati kao "slojevite orbitale" (Slika 12.). Što ion ima veću vrijednost omjera  $m/z$ , zauzima orbitale koje imaju manje polumjere pa se nalazi u unutrašnjim slojevima.<sup>1,5</sup>



Slika 12. Fotografija putanje iona nabijenih čestica aluminija u trodimenzijskoj ionskoj stupici.<sup>1</sup>

Zbog međusobnog odbijanja iona može doći do širenja njihovih putanja tijekom vremena. U ionsku se stupicu stoga najčešće uvodi helij (ponekad i argon) pri tlaku od oko  $10^{-1}$  Pa. Plin uklanja višak energije kroz koliziju s ionima te ograničava njihove putanje na centralni dio stupice držeći ih podalje od površine elektroda i od nehomogenih dijelova električnog polja. U slučaju vezanih GC-MS sustava ovo može biti dodatna prednost jer se helij često koristi kao plin nosilac.<sup>1,2</sup>

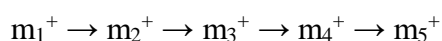
U ranijim izvedbama instrumenata s trodimenzijskom kvadrupolnom ionskom stupicom, ionizacija analita se najčešće provodila ionizacijom elektronima unutar stupice. Danas većina instrumenata koristi vanjske ionske izvore. Vezani GC-MS sustavi s kemijskom ionizacijom analita ili ionizacijom elektronima koriste se zbog svoje niske cijene i mogućnosti analize tandemnom spektrometrijom masa, dok se instrumenti s ionskim izvorima za ionizaciju analita pri atmosferskom tlaku koriste zbog širokog raspona mjerljivih masa i visoke rezolucije koja omogućava razlučivanje izotopnih raspodjela višestruko nabijenih iona.<sup>1</sup>

Ioni nastali u ionskom izvoru usmjeravaju se prema analizatoru masa, a sustavom ulaznih leća broj se iona koji ulaze u stupicu ograničava na prihvatljiv broj. Naime, suviše malen broj iona bi negativno utjecao na osjetljivost, a suviše velik broj iona bi negativno utjecao na rezoluciju instrumenta. U slučaju analize pozitivnih iona, na ulaznu se leću primjenjuje pozitivan potencijal, osim u trenutku kada se ioni uvode u stupicu kada se primjenjuje negativan potencijal.<sup>2</sup>

Postoji nekoliko načina generiranja spektra masa u trodimenzijskoj kvadrupolnoj ionskoj stupici, od kojih se neki više ne koriste u modernim izvedbama instrumenata. Danas se najviše koristi metoda rezonantnog izbacivanja iona (engl. *resonant ejection*) koja funkcionira na način da se se ioni sukcesivno izbacuju prema porastu  $m/z$  vrijednosti. Ako ioni oko osi  $z$  osciliraju pri nekoj frekvenciji, primjenom izmjeničnog napona te iste frekvencije na gornju i donju elektrodu doći će do rezonancije te će amplitude oscilacija tih iona rasti. Pri dovoljno jakom izmjeničnom naponu putanje iona postaju nestabilne zbog velikih oscilacija i ioni se izbacuju iz stupice kroz donji nosač u smjeru detektora, tj. u smjeru osi  $z$ .<sup>1,2</sup>

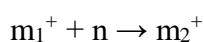
## 2.2. Tandemna spektrometrija masa

Tandemna spektrometrija masa (MS/MS, MS<sup>2</sup>) obuhvaća različite tehnike spektrometrije masa u kojima se ion određene vrijednosti omjera  $m/z$  podvrgava dodatnoj analizi. Ovisno o potrebama, tandemnu spektrometriju masa moguće je provesti na nekoliko načina. Primjerice, moguće je izvršiti analizu iona produkta, analizu iona prekursora nekog iona određene vrijednosti omjera  $m/z$  ili analizu prekursorskog iona nakon određivanja gubitka mase neutralne molekule. Način označavanja tandemne spektrometrije masa ovisi o ukupnom broju fragmentacija pa tako razlikujemo primjerice MS<sup>2</sup> eksperimente, MS<sup>3</sup> eksperimente i generalno MS<sup>n</sup> eksperimente. Prema općenitoj fragmentacijskoj shemi:



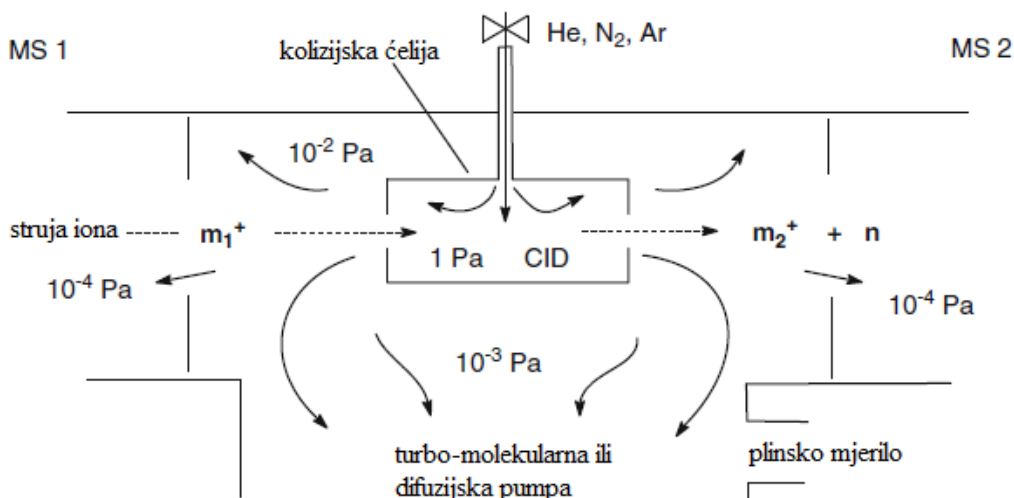
$m_4^+$  ion predstavlja ion prekursor iona  $m_5^+$ , prvu generaciju produkta iona  $m_3^+$ , drugu generaciju produkta iona  $m_2^+$  te treću generaciju produkta iona  $m_1^+$ .<sup>1</sup>

Ioni odabrani za analizu tandemnom spektrometrijom masa ne moraju nužno dati fragmentne ione. Naime, odabrani ioni mogu reagirati s neutralnim molekulama reaktivnog plina u reakcijama ion-molekula i tako dati produkte koji će imati veću konačnu masu prema općenitoj shemi:<sup>1</sup>



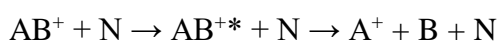
Disocijacija iona koji se gibaju kroz spektrometar masa može se dogoditi ili spontano ili kao rezultat namjerno izazvane kolizije s neutralnim molekulama inertnog plina. Prema Warhaftigovu dijagramu ioni nastali u ionskom izvoru dijele se u tri skupine. Prva skupina iona dolazi do detektora prije fragmentacije i ima vrijeme života veće od 10<sup>-6</sup> s. Druga skupina iona disocira prije napuštanja ionskog izvora i ima vrijeme života manje od 10<sup>-7</sup> s. Treća skupina iona ima vrijeme života između 10<sup>-6</sup> s i 10<sup>-7</sup> s, a takvi se ioni nazivaju metastabilnim ionima. Oni su dovoljno stabilni da bi bili odabrani u prvom analizatoru masa, ali su nedovoljno stabilni da nebi spontano fragmentirali prije nego što stignu do drugog analizatora masa. Broj metastabilnih iona uglavnom je veoma mali (1 %) te se oni svakako kratko zadržavaju u reakcijskom području.<sup>2</sup>

Namjernom kolizijom s neutralnim molekulama inertnog plina provode se kolizijom izazvane disocijacije (engl. *collision-induced dissociation*, CID), tj. kolizijom aktivirane disocijacije (engl. *collisionally activated dissociation*, CAD). Na ovaj način moguće je detaljnije analizirati strukturu iona analita malih unutarnjih energija, posebice onih nastalih blagim ionizacijskim tehnikama kao što je elektroraspršenje. Kolizijom izazvane disocijacije općenito se provode u instrumentima na način da se struja iona usmjeri u kolizijsku ćeliju u kojoj se nalazi struja kolizijskog inertnog plina (He, Ar, N<sub>2</sub>) pod tlakom većim od tlaka visokog vakuuma koji okružuje tu kolizijsku ćeliju (Slika 13.).



Slika 13. Shematski prikaz kolizijske ćelije za provođenje eksperimenata kolizijom izazvane disocijacije (CID).<sup>1</sup>

Ovaj proces može se promatrati kroz dva odvojena koraka. U prvom koraku iz hipotetskog iona AB<sup>+</sup> nastaje pobuđena vrsta AB<sup>+\*</sup> čija je unutarnja energija zbroj količine unutarnje energije iona prije kolizije i količine energije prenesene na ion tijekom kolizije. U drugom koraku pobuđena vrsta AB<sup>+\*</sup> disocira prema dopuštenom fragmentacijskom putu i nastaju ioni fragmenata.<sup>1</sup>



Kolizijom izazvane disocijacije se dijele prema količini dovedene energije. Energije niskoenergetskih kolizija unutar su vrijednosti od 1 do 100 eV i s tim energijama se susrećemo kod instrumenata koji kao analizator masa imaju kvadrupole ili trodimenzijske



kvadrupolne ionske stupice. Kod instrumenata koji, primjerice imaju magnetske analizatore masa ili analizator masa koji mjeri vrijeme leta, govori se o visokoenergetskim kolizijama gdje vrijednosti energija iznose i po nekoliko keV.<sup>2</sup>

### 2.2.1. Tandemna spektrometrija masa u prostoru i tandemna spektrometrija masa u vremenu

Dvije su osnovne instrumentalne izvedbe za provedbu tandemne spektrometrije masa: tandemna spektrometrija masa u prostoru i tandemna spektrometrija masa u vremenu.<sup>1</sup>

Tandemna spektrometrija masa u prostoru (engl. *tandem mass spectrometry in space*) zahtjeva povezivanje dvaju analizatora masa kako bi se izvela dva koraka analize. Tijekom prvog koraka se unutar prvog analizatora masa odabiru ioni koji zatim disociraju u središnjem dijelu instrumenta, a zatim se u drugom koraku u drugi analizator masa uvode nastali produkti kako bi se analizirali. Ovakav princip analize nalazimo kod instrumenata koji kao analizator masa koriste trostruki kvadrupolni analizator masa (QqQ) ili trostruki kvadrupolni analizator masa kod kojeg je posljedni kvadrupol zamijenjen analizatorom masa koji mjeri vrijeme leta (QqTOF). Prethodno je obrađen trostruki kvadrupolni analizator masa i spomenuto je kako je moguće provesti tri različite vrste analize: analizu fragmentnog iona, tj. analizu iona produkta, analizu iona prekursora, tj. analizu iona pretka te analizu gubitka neutralne molekule.<sup>1</sup>

Tandemna spektrometrija masa u vremenu (engl. *tandem mass spectrometry in time*) zahtjeva korištenje samo jednog analizatora masa u kojemu se odvijaju razlučeni koraci odabira iona, aktivacije iona te analize produkta. Kao što je i vidljivo, cjelokupna analiza se provodi na istom mjestu, ali sekvencijalno u vremenu. Ovakav princip analize nalazimo, primjerice, kod trodimenzijske kvadrupolne ionske stupice (QIT) te linearne ionske stupice (engl. *linear quadrupole ion trap*, LIT). Prednost ovakvih instrumenata je višestruko korištenje jednog dijela instrumenta za provođenje fragmentacija viših redova, od MS<sup>3</sup> pa sve do MS<sup>n</sup>. Unutar trodimenzijske kvadrupolne ionske stupice teoretski je moguće provođenje MS<sup>6</sup> analiza ovisno o zastupljenosti inicijalnog prekursorskog iona i načina njegove fragmentacije. Za razliku od instrumenata koji provode tandemnu spektrometriju masa u prostoru, kod instrumenata koji provode tandemnu spektrometriju masa u vremenu nije moguće provesti analizu iona prekursora ni analizu gubitka neutralne molekule jer se takve analize oslanjaju na simultane operacije odabira i skeniranja ili dvostrukog skeniranja. To je nedostatak ovakvih instrumenata.<sup>1</sup>

### 2.3. Reakcije fragmentacije

Identifikacija nepoznatog spoja spektrometrijom masa moguća je usporedbom dobivenih podataka s postojećima u bazama podataka, a u tom slučaju najviše ovisi o kvaliteti i sveobuhvatnosti podataka unutar same baze podataka. Baze podataka koje sadržavaju kvalitetne podatke, iskoristive u praktične svrhe postoje samo za spektre koji su dobiveni ionizacijom elektronima. Ukoliko je pronađen istovjetan spektar, pretraga je završena. Potrebno je uzeti u obzir činjenicu da izomeri ponekad imaju identične spektre masa te da ponekad potpuno različiti spojevi imaju veoma slične spektre masa. Prema tome, nije moguće slijepo se držati identifikacije nepoznatog spoja samo na temelju usporedbe s podacima iz baze podataka. Ostalim tehnikama ionizacije generiraju se spektri koji su isuviše ovisni o samom instrumentu i eksperimentalnim uvjetima pa je stvaranje jedinstvene baze podataka zasad nemoguće.

Trenutno su u upotrebi tri baze podataka za identifikaciju spektara masa dobivenih ionizacijom elektronima. Najpoznatija i najčešće korištena je NIST/EPA/NIH baza podataka (engl. *National Institute of Standards and Technology*, NIST; engl. *Environmental Protection Agency*, EPA; engl. *National Institutes of Health*, NIH) koja je nastala kao plod suradnje Nacionalnog Instituta za Standarde i Tehnologiju (NIST) s Agencijom za Zaštitu Okoliša (EPA) te Nacionalnih Instituta za Zdravlje (NIH). Sadrži 190 000 spektara masa za 163 000 različitih spojeva.<sup>2</sup>

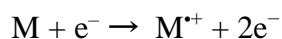
*Wileyev Registar Podataka Masenih Spektara* (engl. *The Wiley Registry of Mass Spectral Data*) je baza podataka koja sadržava 380 000 spektara masa za 200 000 različitih spojeva što je čini najvećom i najopširnijom bazom podataka. Bazu su objavili McLafferty i Stauffer.<sup>2</sup>

Treća najpoznatija baza podataka je The Eight-Peak Index of Mass Spectra koju je objavio Centar Podataka Spektrometrije Masa (engl. *Mass Spectrometry Data Centre*), a pripada Kraljevskom kemijskom društvu (RSC) (engl. *The Royal Society of Chemistry*, RSC). Sadržava 81 000 spektara masa za 65 000 različitih spojeva. Princip na kojem ona djeluje je drugačiji od ostalih baza podataka jer su spektri masa dostupni kao popis osam najintenzivnijih signala.<sup>2</sup>

Uz ove tri najpoznatije, dostupne su i neke manje specijalizirane baze podataka kao što je, primjerice, baza podataka glavnih zagađivača ili baza podataka okolišnih onečišćivača.

U klasičnoj kemiji uglavnom se susreće s ionima koji posjeduju paran broj elektrona ili s radikalima, nenabijenim vrstama s neparnim brojem elektrona. U spektrometriji masa se uz ione koji posjeduju paran broj elektrona susreće se i s ionima radikalima koji posjeduju naboj.

Ionizacijom elektronima (EI) nastaje ion spoja u plinskoj fazi i to na način:



Molekulski ion ( $M^{*+}$ ) nastao na ovaj način, zapravo je kationski radikal i posjeduje neparan broj elektrona (engl. *odd-electron ion*,  $OE^{*+}$ ).<sup>2</sup>

Ionizacijom elektroraspršenjem (ESI) ili kemijskom ionizacijom pri atmosferskom tlaku (APCI) nastaju molekulske ione koji mogu biti protonirane vrste  $[M+H]^{+}$ , deprotonirane vrste  $[M-H]^{-}$ , ili ioni adukata kao što su  $[M+NH_4]^{+}$ ,  $[M+K]^{+}$ ,  $[M+Na]^{+}$  ili  $[M+HCOO]^{-}$ . Takvi molekulske ione posjeduju paran broj elektrona (engl. *even-electron ion*,  $EE^{+}$ ).<sup>6</sup>

Razlikovanje iona koji posjeduju paran broj elektrona ( $EE^{+}$ ) ili neparan broj elektrona ( $OE^{*+}$ ) moguće je zbog postojanja dušikovog pravila koje proizlazi iz zakona pariteta masa i zakona pariteta elektrona koje je potrebno objasniti. Organske molekule su uglavnom izgrađene od atoma C, H, N, O, S, P te atoma halogena. Njihova nominalna masa se u spektrometriji masa računa na temelju vrijednosti mase najzastupljenijeg izotopa svakog od prisutnih elemenata. Za razliku od ostalih spomenutih elemenata, atom dušika ima drugačiji paritet mase i paritet valentnih elektrona. Primjerice, najzastupljeniji izotop atoma ugljika ima nominalnu masu od 12 u te 4 valentna elektrona, dok najzastupljeniji izotop atoma dušika ima nominalnu masu od 14 u te 5 valentnih elektrona. Ion s neparnim brojem elektrona ( $OE^{*+}$ ) koji posjeduje neparan broj atoma dušika imati će neparnu vrijednost omjera mase i naboja  $m/z$ . Ion s parnim brojem elektrona ( $EE^{+}$ ) koji posjeduje neparan broj atoma dušika imati će parnu vrijednost omjera mase i naboja  $m/z$ . Ukoliko ion posjeduje paran broj atoma dušika ili ih uopće ne posjeduje, imati će neparnu vrijednost  $m/z$ .<sup>6</sup>

Dušikovo pravilo se može predstaviti i na sljedeći način: ukoliko spoj ne sadrži dušikove atome ili ih posjeduje paran broj, bilo koji ion s parnom masom jest ion s neparnim brojem elektrona ( $OE^{*+}$ ). Bilo koji ion s neparnom masom posjeduje paran broj elektrona ( $EE^{+}$ ). Suprotno stoji za spojeve s neparnim brojem dušikovih atoma.<sup>2</sup>

### 2.3.1. Fragmentacija kationa s neparnim brojem elektrona ( $OE^{•+}$ )

Za reakcije fragmentacije pozitivnih iona, kako onih s neparnim brojem elektrona ( $OE^{•+}$ ) tako i onih s parnim brojem elektrona ( $EE^+$ ), terminologiju i simboliku uvodi McLafferty. Ona se i danas smatra univerzalnom.<sup>2</sup>

Kod iona s neparnim brojem elektrona, tzv. kationskih radikala naboj je delokaliziran preko cijele molekule. Simbol  $•+$  na kraju molekulskog iona predstavlja činjenicu da se radi o ionu s neparnim brojem elektrona te da mjesto naboja ili mjesto radikala nije specificirano. Ukoliko se neki od simbola koji označava naboj (+) ili radikal ( $•$ ) nalazi unutar molekule na specificiranom mjestu, ono označava mjesto lokalizacije naboja ili radikala na točno određenom atomu. Mjesta nastanka naboja ili radikala su ona mjesta unutar molekulskog iona koja nastaju gubitkom elektrona najniže energije ionizacije. Prema tome, takva se mjesta uglavnom nalaze na heteroatomima koji imaju niske energije ionizacije. Pri pisanju fragmentacijskih reakcija, naboj se predstavlja kao lokaliziran na jednom od tih mjesta s manjkom elektrona.

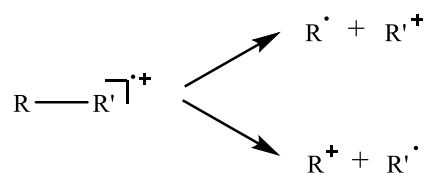
Reakcija cijepanja inicirana mjestom pozitivnog naboja (engl. *charge-site-initiated reaction*) uključuje privlačenje elektronskog para jer pozitivan naboj odgovara gubitku elektrona. Izmještanje elektronskog para dovodi do heterolitičkog cijepanja uz migraciju mjesta naboja.

Reakcija cijepanja inicirana radikalskim mjestom (engl. *radical-site-initiated reaction*) nastaje zbog velike tendencije sparivanja elektrona u kationskom radikalu. Mjestu radikala donira se nesparen elektron kako bi nastala nova veza dok istovremeno dolazi do homolitičkog cijepanja veze zbog migracije jednog elektrona i tu nastaje novo mjesto radikala.

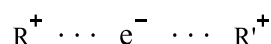
Prema predstavljenom, vidljivo je da mjesto naboja i mjesto radikala iniciraju različite reakcije cijepanja.

### Direktna disocijacija ( $\sigma$ )

Prilikom direktne disocijacije ili  $\sigma$  disocijacije, kako se ponekad u literaturi naziva, jedan od nastalih fragmenata zadržava naboj dok drugi postaje radikalna vrsta:



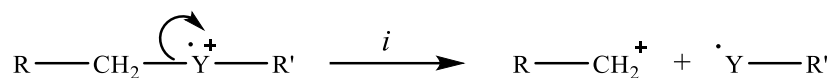
Ovakav način disocijacije može se promatrati i kao kompeticija dvaju kationa za odvlačenje elektrona:



Nastajanje radikala ovisi o energijama ionizacije, što je u skladu sa Stevensonovim pravilom. Naime, ukoliko su dva nabijena fragmenta (kationa) u kompeticiji za nastanak neutralnog radikala odvlačenjem elektrona, nastati će onaj s najvišom energijom ionizacije. Drugi fragment, čiji odgovarajući neutralni radikal ima nižu energiju ionizacije, zadržati će naboj i kao takav bit će vidljiv u spektru masa. Intenzitet signala tog fragmentnog iona može se smanjiti uslijed daljnje fragmentacije ili povećati zbog nastanka istog fragmenta, ali kroz neke druge fragmentacijske puteve.

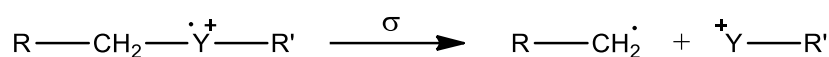
### Cijepanje veze uz heteroatom

Veza uz heteroatom podliježe reakciji cijepanja iniciranoj mjestom pozitivnog naboja (engl. *charge-site-initiated reaction*). Dolazi do privlačenja elektronskog para iz te veze te posljedično do heterolitičkog cijepanja koje nazivamo induciranim cijepanjem (engl. *induced cleavage, i*):



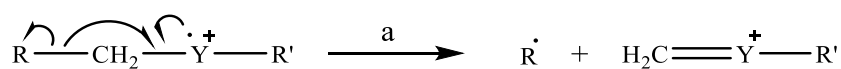
Cijepanje veze uz heteroatom može se objasniti kao direktno cijepanje veze koje je potpomognuto induktivnim odvlačenjem elektrona kao posljedica razlike u elektronegativnosti do koje dolazi nakon ionizacije.

Prema Stevensonovom pravilu, ukoliko je energija ionizacije 'YR' manja od energije ionizacije RCH<sub>2</sub><sup>•</sup> doći će do odgovarajuće suprotne reakcije koja se klasificira kao poseban slučaj σ disocijacije. Naime, dolazi do migracije radikala uz zadržavanje naboja.



### Cijepanje $\alpha$ veze

Cijepanje  $\alpha$  veze uz mjesto kationskog radikala inicirano je radikalskim mjestom (engl. *radical-site-initiated reaction*). Dolazi do migracije nesprenog elektrona koji gradi novu vezu sa susjednim ( $\alpha$ ) atomom nakon homolitičkog cijepanja druge veze tog atoma.



Ponekad je moguće nekoliko kompetitivnih reakcija od kojih najčešće dolazi do one kod koje se gubi radikal s najvišom energijom ionizacije. Ukoliko je moguć gubitak nekoliko različitih alkilnih lanaca u obliku radikala, favoriziran je gubitak najdužeg lanca.

Prema Stevensonovom pravilu, ukoliko je energija ionizacije  $\text{R}\dot{\text{C}}$  manja od energije ionizacije  $\text{Y}^+-\text{R}'$  doći će do odgovarajuće suprotne reakcije koja se klasificira kao poseban slučaj  $\sigma$  disocijacije. Naime, dolazi do migracije naboja uz zadržavanje radikala.

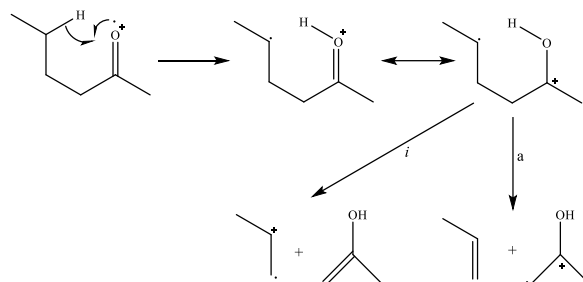


### Fragmentacija kationskog radikala uz pregradnju

Različite pregradnje koje se mogu dogoditi često otežavaju interpretaciju spektara masa. McLaffertyjeva pregradnja jedna je od njih te je veoma specifična i vrlo dobro objašnjena. Tijekom McLaffertyjeve pregradnje dolazi do prijenosa atoma vodika na mjesto kationskog radikala pri čemu nastaje prijelazno stanje u obliku šesteročlanog prstena. Novonastali kationski radikal se naziva distonski kationski radikal (engl. *distonic radical cation*) u kojem je radikalno mjesto udaljeno od mjesta naboja. Nakon toga slijedi cijepanje inicirano mjestom pozitivnog naboja (engl. *charge-site-initiated reaction*) ili cijepanje inicirano radikalskim

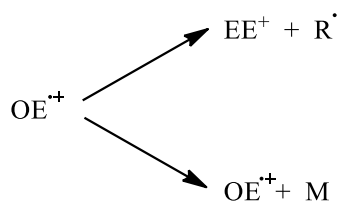
mjestom (engl. *radical-site-initiated reaction*) te u oba slučaja nastaje neutralna molekula uz novi kationski radikal.

Ukoliko spoj ne sadrži atome dušika, molekulski ion parne mase fragmentacijom će dati fragment koji također posjeduje parnu masu što se jednostavno detektira u spektru.



### 2.3.2. Fragmentacija kationa s parnim brojem elektrona ( $EE^+$ )

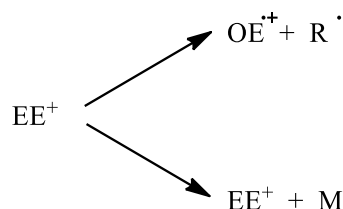
Kako je već spomenuto, ionizacijom elektronima nastaju kationski radikali s neparnim brojem elektrona u plinskoj fazi ( $OE^{+\cdot}$ ). On se može cijepati na dva načina, uz nastanak kationa s parnim brojem elektrona ( $EE^+$ ) i radikala ili uz nastanak novog kationskog radikala s neparnim brojem elektrona ( $OE^{+\cdot}$ ) i neutralne molekule M.



Tehnikama blage ionizacije kao što je primjerice elektroraspršenje (ESI) ili kemijska ionizacija pri atmosferskom tlaku (APCI) nastaju vrste koje nazivamo kationi s parnim brojem elektrona ( $EE^+$ ) čija se fragmentacija u teoriji bitno razlikuje od fragmentacije kationskih radikala s neparnim brojem elektrona ( $OE^{+\cdot}$ ).

One obično nastaju adicijom protona,  $[M+H]^+$  ili oduzimanjem protona,  $[M-H]^-$ . Ovakve vrste su uglavnom stabilnije od kationskih radikala koji se generiraju ionizacijom elektronima. Spektri su naizgled jednostavniji no učestalost pregradnji je veća što na koncu interpretaciju spektara masa čini kompliciranijima u usporedbi sa spektrima koji se generiraju ionizacijom elektronima.

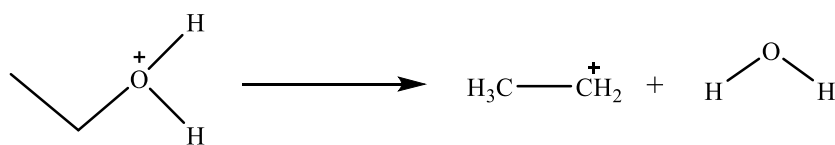
Kation s parnim brojem elektrona ( $EE^+$ ) cijepa se na način da nastaje novi kation s parnim brojem elektrona ( $EE^+$ ) i neutralna molekula. Nastajanje kationskog radikala s neparnim brojem elektrona uz nastanak dodatnog radikala je također moguće. Ovakav proces je uglavnom visoko endoterman pa se prema statistici javlja u oko samo 5 % slučajeva cijepanja.



Kao što je već spomenuto, razlikovanje kationa s parnim brojem elektrona ( $EE^+$ ) i kationskog radikala s neparnim brojem elektrona ( $OE^+$ ) moguće je prema dušikovom pravilu. Primjerice, u odsutnosti atoma dušika unutar analiziranog spoja stoji: molekularni ion parnog iznosa mase znači kationski radikal s neparnim brojem elektrona ( $OE^+$ ); molekularni ion neparnog iznosa mase znači kation s parnim brojem elektrona ( $EE^+$ ).

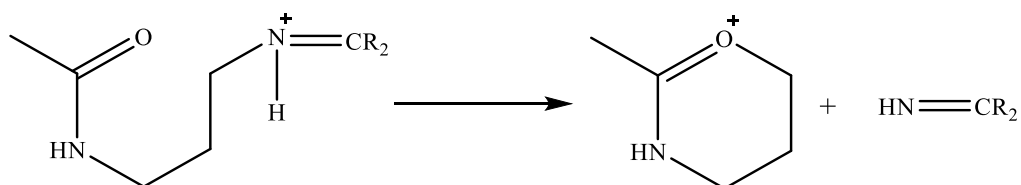
Klasifikaciju fragmentacija kationa s parnim brojem elektrona ( $EE^+$ ) je predložio McLafferty i ona još stoji kao univerzalna iako nije detaljno izrađena kao klasifikacija fragmentacija kationskih radikala s neparnim brojem elektrona ( $OE^+$ ). Prema McLaffertyju, ove fragmentacije zadovoljavaju pravilo parnosti te fragmentacijom kationa s parnim brojem elektrona ( $EE^+$ ) nastaju novi kationi s parnim brojem elektrona nakon gubitka neutralne molekule.

Prvu skupinu fragmentacija čini cijepanje veze uz migraciju naboja:

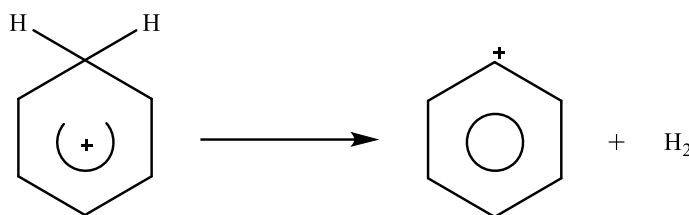




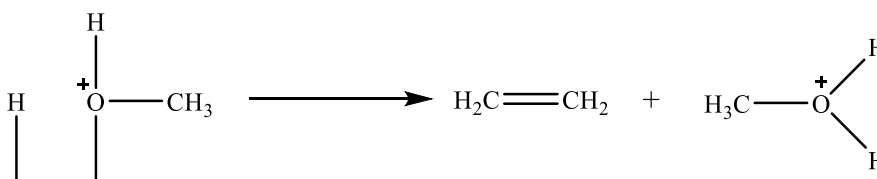
Drugu skupinu fragmentacija čini cijepanje veze uz ciklizaciju i migraciju naboja:



Treću skupinu fragmentacija čini cijepanje dviju veza u cikličkom ionu uz zadržavanje naboja:

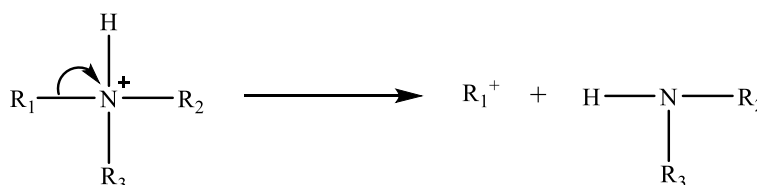


Četvrtu skupinu fragmentacija prema McLaffertyu čini cijepanje dviju veza uz pregradnju i zadržavanje naboja:

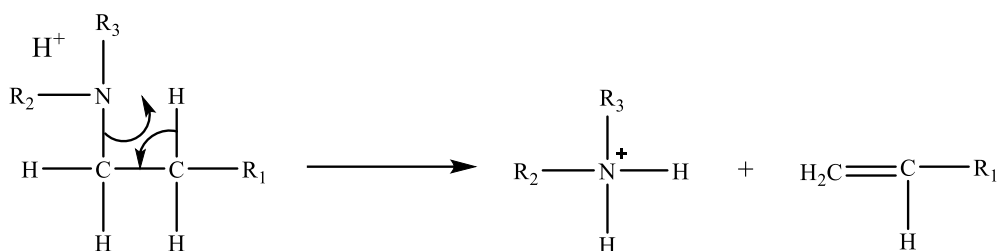


Kod spojeva kao što su amini, eteri, glikozidi, amidi i esteri moguće su dvije vrste fragmentacijskih reakcija koje uključuju cijepanje veze između ugljika i heteroatoma kod kationa s parnim brojem elektrona ( $EE^+$ ).<sup>1</sup>

Prva skupinu ovakvih fragmentacija čini cijepanje veze između ugljika i heteroatoma uz migraciju naboja na  $\alpha$ -ugljikov atom:



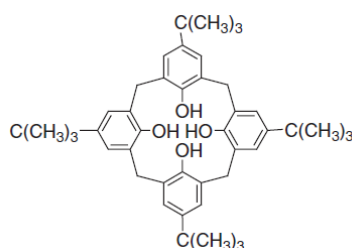
Drugu skupinu ovakvih fragmentacija čini cijepanje veze između ugljika i heteroatoma uz zadržavanje naboja na heteroatomu:



Moguć je nastanak dvaju različitih fragmenata, a prema Fieldovom pravilu nastati će onaj s većim afinitetom prema protonu. Takav fragment zadržava naboj dok drugi fragment, čiji je afinitet prema protonu niži, odlazi kao neutralna molekula. Vidljivo je da je Fieldovo pravilo analogno Stevensenovom pravilu kod fragmentacije kationskih radikala s neparnim brojem elektrona ( $OE^+$ ). Uz spomenute dvije vrste cijepanja veze između ugljika i heteroatoma moguća je pojava i homolitičkog cijepanja veze uz nastanak radikala.<sup>6</sup>

## 2.4. Kaliksareni

Kaliksareni su oligomerne makrocikličke molekule sastavljene od fenolnih podjedinica koje su međusobno povezane metilenskim mostovima. Na njihovom razvoju kroz povijest je radilo mnoštvo znanstvenika između kojih se nekoliko njih ističe najvećim doprinosom. Alois Zinke je austrijski kemičar koji je uz pomoć svojih suradnika, 1942. godine prvi sintetizirao molekulu koja će kasnije biti poznata pod već spomenutim nazivom "kaliksaren", iako bez konkretnih eksperimentalnih podataka. Radilo se o cikličkoj tetramernoj strukturi (Slika 14.).<sup>7</sup>



Slika 14. Struktura spoja kojeg je 1942. sintetizirao Alois Zinke.<sup>7</sup>

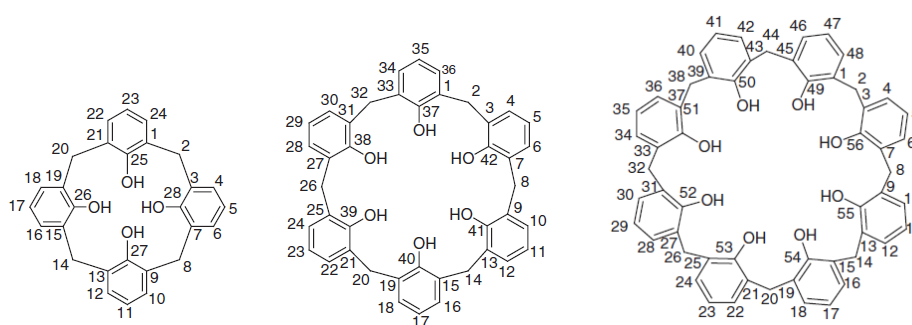
John W. Cornforth je britanski nobelovac koji je ponovio Zinkeov eksperiment i shvatio da je dobio dva različita produkta umjesto jednog kojeg je očekivao. U kasnijim istraživanjima je

shvaćeno i dokazano da se zapravo radi o smjesi produkata koju su činili ciklički tetramer i ciklički oktamer, koje je zapravo veoma teško odvojiti u čiste komponente.<sup>7</sup>

David Gutsche je američki kemičar koji je prvi upotrijebio izraz "kaliksareni" 1975. godine. Svoje ime su dobili zbog sličnosti svoje strukture s oblikom grčke vaze (lat. *calix*), dok je sufiks "-areni" dodan jer se radi o arilnim prstenovima koji su povezani u makrocikličku strukturu (Slika 15.). Budući da je kasnije otkriveno da kaliksarene može činiti više od četiri arilne podjedinice kako se prvotno mislilo, nazivu se pridružuje odgovarajući broj u zagradama pa se tako govori o kaliks[4]arenima, kaliks[6]arenima, kaliks[8]arenima itd (Slika 16.).<sup>7</sup>



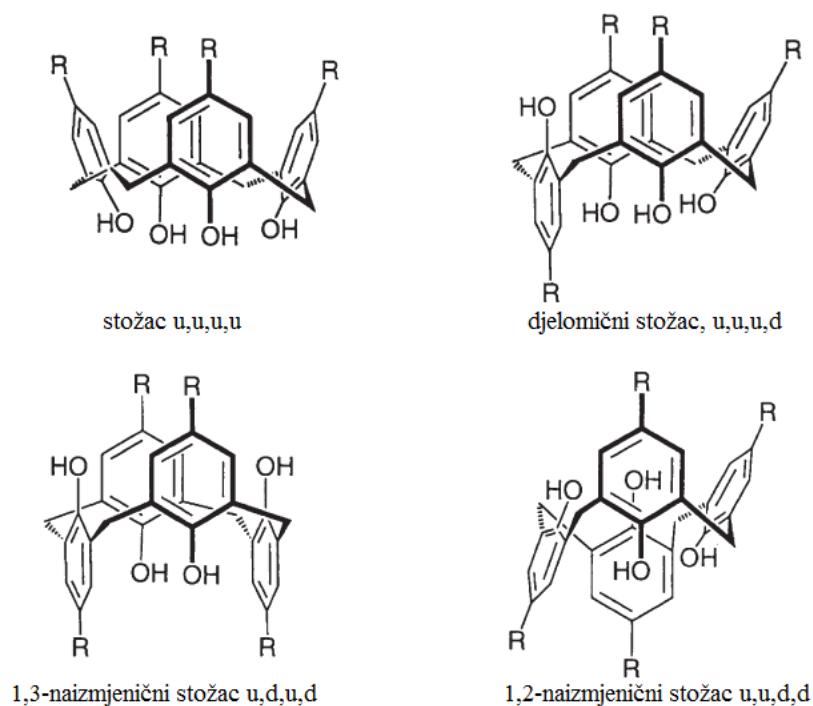
Slika 15. Sličnost između strukture kaliks[4]arena i oblika grčke vaze (lat. *calix*).<sup>7</sup>



Slika 16. Primjer kaliks[4]arena, kaliks[6]arena i kaliks[8]arena.<sup>7</sup>

Već spomenuti britanski kemičar Cornforth prvi je shvatio da kaliks[4]areni mogu poprimiti četiri različita konformacijska stanja zbog rotacije fenolnih prstenova oko pseudoravnine prstena. On je ustvrdio da arilne skupine koje čine makrocikličku strukturu kaliksarena mogu

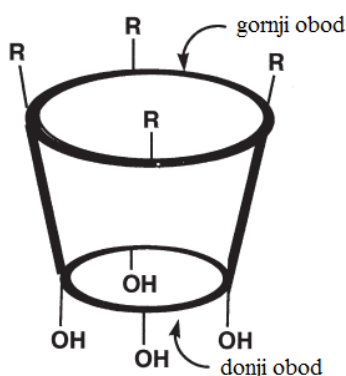
biti pozicionirane prema gore (engl. *upward*, "u") ili prema dolje (engl. *downward*, "d"). Gutsche je kasnije osmislio nazive za sve četiri moguće konformacije kaliks[4]arena (Slika 17.) i nazvao ih: stošcem (u,u,u,u), djelomičnim stošcem (u,u,u,d), 1,2-naizmjeničnim stošcem (u,u,d,d) te 1,3-naizmjeničnim stošcem (u,d,u,d).<sup>7</sup>



Slika 17. Četiri moguće konformacije kaliks[4]arena.<sup>7</sup>

Budući da broj arilnih skupina koje čine podjedinice kaliksarena može varirati, shodno tome varira i broj konformacijskih stanja. Kao što je već spomenuto, kaliks[4]areni baš kao i kaliks[5]areni imaju četiri takva konformacijska stanja, kaliks[6]areni imaju osam, dok kaliks[8]areni imaju šesnaest takvih konformacijskih stanja. Iznimka spomenutog pozicioniranja arilnih skupina ka gore ili ka dolje jesu stanja u kojemu su one pozicionirane prema van (engl. *outward*, "o") što povećava ukupan broj konformacijskih stanja. Takve slučajeve pronalazimo kod spojeva s povećanom fleksibilnošću sustava, drugim riječima kod spojeva s više arilnih skupina (podjedinica kaliksarenskog prstena).<sup>7</sup>

Kaliksareni od početka devedesetih godina prošlog stoljeća pa sve do danas postaju zanimljivi spojevi jer je i gornji i donji obod kaliksarenskog prstena moguće kemijski modificirati kako bi se pripravili derivati s odgovarajućim funkcionalnim skupinama (Slika 18.).



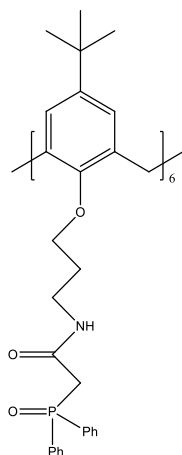
Slika 18. Shematski prikaz kaliks[4]arena s naznačenim gornjim i donjim obodom.<sup>7</sup>

Budući da se u literaturi često susreće suprotan prikaz sheme i obilježavanja kaliksarenske strukture, uvode se termini poput "uski obod" i "široki obod" kako bi se izbjegle nedoumice.

Ovisno o veličini makrocikličkog prstena, konformaciji i vrsti funkcionalnih skupina na gornjem i/ili donjem obodu, kaliksarenski derivati selektivno vežu alkalijske metale<sup>8,9</sup>, zemnoalkalijske metale<sup>8</sup>, prijelazne i teške metale<sup>8,10</sup> kao i lantanoide<sup>8,9</sup> te aktinoide<sup>8,11</sup> s kojima grade kompleksne spojeve.

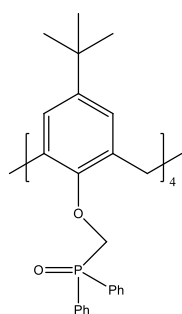
U posljednje vrijeme sve više se obraća pozornost na upravljanje nuklearnim otpadom. Budući da su aktinoidi među najštetnijim komponentama takvog otpada, poželjno ih je potpuno ekstrahirati i time povećati sigurnost okoliša. Transuranijski elementi poput primjerice neptunija, americija i kirija mogu se procesom transmutacije prevesti u stabilne ili kratkoživuće materijale no prisutnost lantanoida u takvom nuklearnom otpadu smanjiti će uspješnost takvog postupka. Potrebno je, stoga, izvršiti kvalitetnu separaciju lantanoida i aktinoida iz takvog nuklearnog otpada. Budući da je kaliksarene moguće funkcionalizirati na gornjem ili donjem obodu makrocikličkog prstena, proveden je određen broj istraživanja u kojima se pokušalo dobiti kaliksarenske derivate koji bi selektivno vezali lantanoide i aktinoide te tako pomogli kod njihove ekstrakcije iz nuklearnog otpada.

Primjerice, kaliks[6]areni koji su na donjem obodu funkcionalizirani organofosforinim ligandima (karbamoilmetil-fosfin oksid, CMPO) pokazali su iznimnu selektivnost na  $\text{Am}^{3+}$  u odnosu na  $\text{Eu}^{3+}$  prilikom ekstrahiranja u sustavima tekuće-tekuće (Slika 19.).<sup>12</sup>

Slika 19. Funkcionalizirani kaliks[6]arenski derivat.<sup>12</sup>

M. Karavan i suradnici su na sličan način ispitali selektivnost nosintetiziranih fosforiliranih kaliksarenskih derivata na  $\text{Am}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  te  $\text{UO}_2^{2+}$  prilikom ekstrahiranja u sustavima tekuće-tekuće. Nakon toga su provjerili svojstva kompleksiranja istih liganada u odvojenim otapalima, metanolu i acetonitrilu pomoću izotermalne titracijske mikrokalorimetrije (engl. *isothermal titration microcalorimetry*, ITC) i UV spektrofotometrijskih titracija.<sup>13</sup>

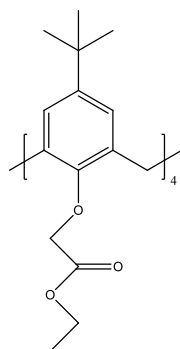
M. R. Yaftian je također sa svojim suradnicima sintetizirao fosforilirani kaliks[4]arenski derivat (Slika 20.) te ispitaio njegovu selektivnost kompleksiranja  $\text{Th}^{4+}$  i  $\text{Eu}^{3+}$  jer se oni koriste kao modeli za četverovalentne i trovalentne aktinoide. Kao i u prethodnom slučaju, ispitana je selektivnost prilikom ekstrakcije u sustavu tekuće-tekuće. Sintetizirani kaliks[4]arenski derivat je pokazao veću efikasnost kompleksiranja iona  $\text{Th}^{4+}$ . Uz navedeno, ispitan je i utjecaj različitih organskih otapala na efikasnost ekstrakcije te selektivnost samog liganda prema  $\text{Th}^{4+}$  i  $\text{Eu}^{3+}$  nasuprot različitim inertnih produkata fisije kao što su  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ .<sup>14</sup>

Slika 20. Funkcionalizirani kaliks[4]arenski derivat.<sup>14</sup>

### 2.4.1. Kaliksarenski derivati

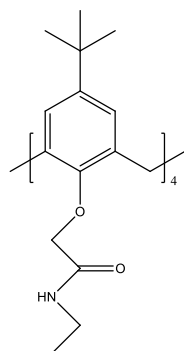
M. Tranfić Bakić sintetizirala je tri kaliks[4]arenska derivata čija je priprava opisana u literaturi.<sup>15</sup> Sva tri derivata supstituirana su na donjem obodu te su ispitana njihova vezna svojstva prema odabranim kationima lantanoida ( $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ). Kompleksiranje je praćeno UV/VIS spektrofotometrijskim titracijama dodavanjem otopina soli navedenih lantanoida,  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  i  $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$  u otopine sintetiziranih kaliks[4]arenskih derivata, pri čijim je pripravama kao otapalo korišten acetonitril.

Esterski derivat kaliks[4]arena, 5,11,17,23-tetra-*tert*-butil-25,26,27,28-tetrakis-[(etoksikarbonil)metoksi]-kaliks[4]aren (Slika 21.) ne posjeduje svojstvo kompleksiranja navedenih kationa što je i dokazano UV/VIS spektrofotometrijskim titracijama.



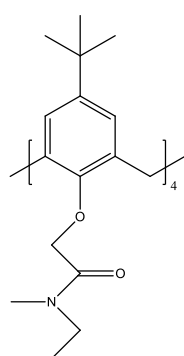
Slika 21. 5,11,17,23-tetra-*tert*-butil-25,26,27,28-tetrakis-[(etoksikarbonil)metoksi]-kaliks[4]aren.

Sekundarni-amidni derivat kaliks[4]arena, 5,11,17,23-tetra-*tert*-butil-25,26,27,28-tetrakis(*N*-etil-karabamoilmetoksi)kaliks[4]aren (Slika 22.), dobro kompleksira navedene katione za razliku od prethodno opisanog esterskog derivata. Ovaj derivat vrlo vjerojatno gradi intermolekulske vodikove veze između karbonilne funkcionalne skupine i sekundarne-amidne funkcionalne skupine. Unatoč postojanju takvih vodikovih veza, koje najčešće smanjuju sposobnost vezanja iona, ovaj derivat dobro veže odabrane katione lantanoida. Spektrofotometrijskim titracijama je utvrđeno nastajanje kompleksih spojeva u molarnom omjeru 1:1.



Slika 22. 5,11,17,23-tetra-*tert*-butil-25,26,27,28-tetrakis(*N*-etil-karbamoilmetoksi)kaliks[4]aren.

Tercijarni-amidni derivat kaliks[4]arena, 5,11,17,23-tetra-*tert*-butil-25,26,27,28-tetrakis(*N*-etil-*N*-metil-karbamoilmetoksi)kaliks[4]aren (Slika 23.) također dobro kompleksira odabrane katione lantanoida. Budući da je otprije poznato da kaliks[4]areni funkcionalizirani tercijarnim-amidnim funkcionalnim skupinama pokazuju dobra svojstva vezanja malih kationa alkalijskih metala ( $\text{Li}^+$  i  $\text{Na}^+$ ), očekivalo se da će jednako ponašanje biti potvrđeno i za katione lantanoida sličnih vrijednosti ionskih radijusa ( $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ). Spektrofotometrijskim titracijama utvrđeno je nastajanje kompleksih spojeva u molarnom omjeru 1:1. Od sva tri ispitana kaliks[4]arenska derivata, ovaj se pokazao kao najefikasniji ligand za kompleksiranje navedenih kationa lantanoida.



Slika 23. 5,11,17,23-tetra-*tert*-butil-25,26,27,28-tetrakis(*N*-etil-*N*-metil-karbamoilmetoksi)kaliks[4]aren.



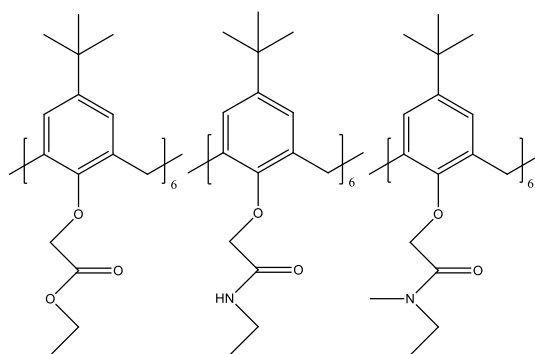
M. Tranfić Bakić također je sintetizirala i četiri derivata kaliks[6]arena koji će biti proučavanu u ovom diplomskom radu. Radi se o tri derivata koji su analogni prethodno spomenutim kaliks[4]arenskim derivatima (Slika 24.) i jednom novom derivatu koji je na donjem obodu također supstituiran tercijarnom-amidnom funkcionalnom skupinom (Slika 25.).

Za tri kaliks[6]arenska derivata, na temelju spektrofotometrijskih titracija zaključeno je da također dobro vežu odabrane katione lantanoida ( $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ).

Esterski derivat kaliks[6]arena, 5,11,17,23,29,35-heksa-*tert*-butil-37,38,39,40,41,42-heksakis-[(etoksikarbonil)metoksi]-kaliks[6]aren, nije kompleksirao navedene katione, odnosno dodatkom otopine soli lantanoida u otopinu liganda nisu uočene promjene u UV/VIS spektrima kaliksarena.

Sekundarni-amidni derivat kaliks[6]arena, 5,11,17,23,29,35-heksa-*tert*-butil-37,38,39,40,41,42-heksakis(*N*-etil-karbamoilmetoksi)kaliks[6]aren dobro je kompleksirao sva tri odabrana kationa lantanoida, slično kao i kaliks[4]arenski analog. I kod ovog derivata moguće je nastajanje već spomenutih intermolekulskih vodikovih veza.

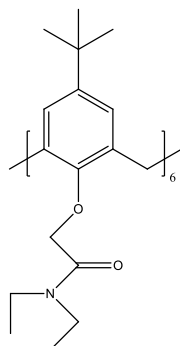
Tercijarni-amidni derivat kaliks[6]arena, 5,11,17,23,29,35-heksa-*tert*-butil-37,38,39,40,41,42-heksakis(*N*-etil-*N*-metil-karbamoilmetoksi)kaliks[6]aren također posjeduje dobra vezna svojstva za sva tri odabrana kationa lantanoida, slično kao njegov kaliks[4]arenski analog.



Slika 24. Struktura kaliks[6]arenskih analoga kaliks[4]arenskih derivata.

Tercijarni-amidni derivat kaliks[6]arena, 5,11,17,23,29,35-heksa-*tert*-butil-37,38,39,40,41,42-heksakis(*N,N*-dietil-karbamoilmetoksi)kaliks[6]aren (Slika 25.), dobro veže sva tri odabrana

kationa lantanoida baš kao i ostala četiri amidna kaliks[4]arenska i kaliks[6]arenska derivata koji su obrađeni u ovom radu.



Slika 25. 5,11,17,23,29,35-heksa-*tert*-butil-37,38,39,40,41,42-heksakis(*N,N*-dietil-karbamoilmetoksi)kaliks[6]aren.

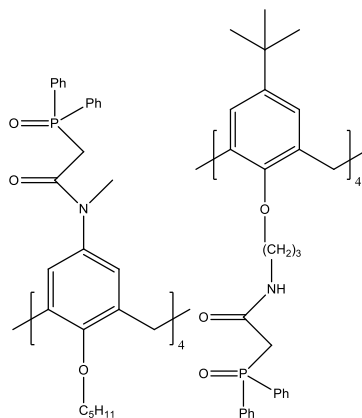
#### 2.4.2. Kaliksareni i spektrometrija masa

U dostupnim znanstvenim radovima nema puno podataka o detaljnim masenospektrometrijskim analizama kaliksarena kao klase spojeva. Spektrometrijom masa uglavnom je određena molekulska masa nosintetiziranih derivata kaliksarena, njihovih kompleksnih spojeva ili stehiometrija njihovih kompleksnih spojeva.

U većini znanstvenih radova kao tehnike ionizacije koristili su se ESI ili MALDI, jer su to blage tehnike ionizacije. Elektoraspršenje kao tehnika ionizacije osim svoje glavne zadaće, ionizacije odabranog spoja, ima i odliku da ne narušava intemolekulske i intramolekulske nekovalentne intereakcije što je čini povoljnom tehnikom za analizu kompleksnih spojeva. Kaliksareni zajedno s, primjerice, krunastim eterima ili ciklodekstrinima pripadaju klasi spojeva koji grade inkluzijske komplekse. Spektrometrija masa pokazala se kao povoljna tehnika za proučavanje ovakvih spojeva u kojima dolazi do nastajanja specifičnih nekovalentnih veza između molekule gosta unutar šupljine molekule domaćina (u ovom slučaju kaliksareni).

C. Lamoroux i suradnici<sup>16</sup> su u svom znanstvenom radu opisali nastajanje kompleksnih spojeva između kaliks[4]arenskih derivata (Slika 26.) koji su na gornjem/donjem obodu funkcionalizirani već spomenutim organofosforinim ligandima (karbamoilmetil-fosfin oksid), s odabranim kationima lantanoida ( $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ). Kao što je već i rečeno, kaliksareni koji su funkcionalizirani ovim ligandima pokazuju određena vezna

svojstva koja bi mogla poslužiti pri separaciji aktinoida i lantanoida prilikom ekstrakcija u sustavima tekuće-tekuće. Elektroraspršenje je primijenjeno kao tehnika ionizacije, dok su kao analizatori masa korišteni trostruki kvadrupolni analizator masa i ionska stupica.

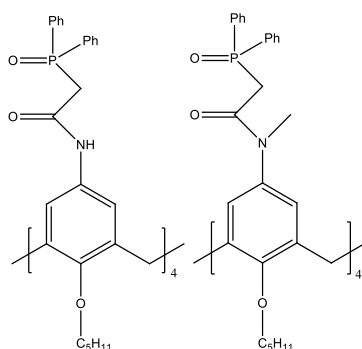


Slika 26. Strukture kaliks[4]arenskih derivata primijenjenih za kompleksiranje lantanoida.<sup>16</sup>

Sam kaliks[4]arenski derivat lako se ionizira. U spektru masa autori su uočili signale koji ukazuju na postojanje jednostruko i dvostruko protoniranih iona. Reakcije kompleksiranja praćene su uz različite omjere koncentracija [kaliksaren]/[kation]. Bez obzira na omjer, najintenzivniji signal bio je signal kompleksa stehiometrijskog omjera 1:1 ( $MLA^{2+}$ ; M=kation lantanoida, L=kaliks[4]arenski derivat, A=anion). Pri suvišku kationa u spektru masa uočen je signal binuklearne vrste  $M_2L$ , a pri suvišku kaliks[4]arenskog derivata signal binuklearne vrste  $ML_2$ . Masenospektrometrijskom analizom praćena je ekstrakcija kationa lantanoida iz vodene faze u diklormetan. Ispitani kaliks[4]arenski derivat najveću je selektivnost pokazao prema  $La^{3+}$ , a najmanju prema  $Yb^{3+}$ , bilo da se radilo o reakciji kompleksiranja ili o ekstrakciji kationa iz vodene faze.

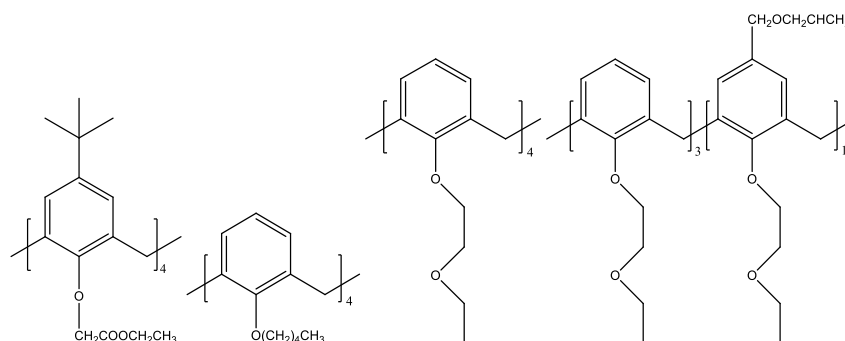
F. Arnaud-Neu i suradnici<sup>17</sup> ispitali su kompleksiranje kaliks[4]arenskih derivata (Slika 27.) koji su također bili funkcionalizirani organofosforinim ligandima (karbamoilmetilfosfin oksid) s odabranim kationima lantanoida. Masenospektrometrijska analiza provedena je na metanolnim otopinama pri različitim omjerima reaktanata,  $n(\text{kation}):n(\text{kaliks[4]arenski derivat})$ , u rasponu od 0,5 do 5. Sami derivati su u odsutnosti kationa bili ionizirani u obliku dvostrukonabijenih adukata  $K^+$  i adukata  $Na^+$ . Do postizanja molarnog omjera u iznosu 1, najdominantniji signali su bili oni kompleksnih spojeva s omjerom kationa i liganda 1:1,  $ML$

( $MLA^{2+}$ ,  $M_2L_2A_3^{3+}$ ,  $MLS^{3+}$  te  $MLAS^{2+}$ ; M=kation lantanoida, L=kaliks[4]arenski derivat, A=anion, S=otapalo). Pri višim molarnim omjerima u iznosu od 1,5 do 5 (3 u slučaju drugog derivata), dolazi do formiranja kompleksnih spojeva s omjerom kationa i liganda 2:1,  $M_2L$  ( $M_2LA_4^{2+}$ ,  $M_2LA_4S^{2+}$  te  $M_2LA_3S^{3+}$ ). Razlika je bila da pri višim molarnim omjerima kod jednog od derivata, najdominantnije kompleksne vrste postaju one  $M_2L$  sastava, dok kod drugog derivata, najdominantnije kompleksne vrste su sastava  $ML$ , bez obzira na molarni omjer reaktanata.



Slika 27. Strukture organofosfornih derivata kaliks[4]arena.<sup>17</sup>

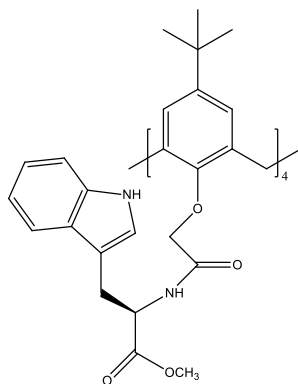
J. S. Brodbelt i suradnici<sup>18</sup> primjenom spektrometrije masa ispitali su selektivnost vezanja četiri derivata kaliks[4]arena (Slika 28.) prema odabranim kationima alkalijskih metala ( $Na^+$  i  $K^+$ ). Korištena tehnika ionizacije bila je MALDI. Rezultati su uspoređeni s rezultatima dobivenim tehnikom ionizacije ESI.



Slika 28. Strukture derivata kaliks[4]arena opisanih u radu J. S. Brodbelt i sur.<sup>18</sup>

Selektivnost vezanja alkalijskih kationa promatrana je u otopinama u kojima su molarni omjeri  $n(\text{ligand}):n(\text{Na}^+):n(\text{K}^+)$  iznosili 1:100:100 u slučaju obje korištene tehnike ionizacije. Pri masenospektrometrijskoj analizi uz tehniku ionizacije MALDI, kao matrica korištena je 2,5-dihidroksibenzojeva kiselina. Prema intenzitetima odgovarajućih signala kompleksnih spojeva, utvrđeno je da samo prvi kaliks[4]arenski derivat (Slika 28.) veže katione  $\text{Na}^+$  s većom selektivnošću nego katione  $\text{K}^+$ . Sva tri ostala derivata bolje su vezala katione  $\text{K}^+$  nego katione  $\text{Na}^+$ . Moguće objašnjenje ove pojave jest činjenica da prvi derivat na svome gornjem obodu funkcionaliziran *tert*-butilnom skupinom koja utječe na sužavanje šupljine na donjem obodu kaliksarenskog prstena i tako sprječava ulazak vrsta većeg ionskog radijusa ( $\text{K}^+$ ) u samu šupljinu kaliksarena. Rezultati dobiveni tehnikom ionizacije MALDI bili su istovjetni rezultatima dobivenim tehnikom ionizacije ESI. Provedena je i kolizijom inducirana disocijacija (engl. *collision-induced dissociation*, CID) odabranih iona kompleksnih spojeva  $[\text{M}+\text{K}]^+$  i  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ . Utvrđeno je da prilikom fragmentiranja ne dolazi do otpuštanja kationa alkalijskih metala već do gubitka neutralnih molekula s pokrajnjih lanaca na podjedinicama kao što je primjerice dietil-eter. Prema tome, utvrđeno je da prilikom kompleksiranja kationa alkalijskih metala u reakciji sudjeluju fenolni, a ne kisikovi atomi etil-etera ili skupine koje su kod nekih derivata prisutne na gornjem obodu kaliksarenskog prstena.

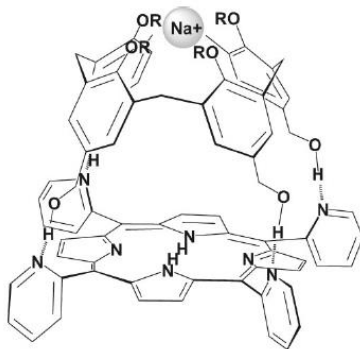
Ispitana su vezna svojstva te stabilnost nastalih kompleksnih spojeva nekoliko peptidokaliks[4]arenskih derivata (Slika 29.)<sup>9</sup>. Riječ je o kompleksnim spojevima s kationima alkalijskih metala ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  i  $\text{Cs}^+$ ) te s kationima lantanoida ( $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ). Također je promatran utjecaj otapala na spektre masa samih derivata. Kao otapala korišteni su acetonitril (uz naknadne dodatke mravlje kiseline ili natrijevog acetata) te metanol.



Slika 29. Struktura peptidokaliks[4]arena.<sup>9</sup>

U spektru masa otopine liganda u acetonitrilu primjećeni su jednostruko nabijeni ioni:  $[M+Na]^+$ ,  $[M+K]^+$ ,  $[M+H]^+$  te dvostruko nabijeni ioni:  $[M+H+Na]^{2+}$ ,  $[M+K+H]^{2+}$  te  $[M+2H]^{2+}$ . Promjenom otapala iz acetonitrila u metanol uočena je velika promjena intenziteta signala iona  $[M+K+H]^{2+}$  od  $\approx 20\%$  do  $\approx 90\%$ . Prilikom dodatka natrijevog acetata u acetonitrilnu otopinu samog derivata, kao bazni signal istaknuo se signal dvostruko nabijene vrste  $[M+2Na]^{2+}$ . Uočene su razlike u fragmentaciji prilikom provođenja eksperimenata tandemne spektrometrije masa na protoniranim ionima i na ionima adukata s alkalijskim metalima. Naime, prilikom fragmentiranja protoniranih vrsta dolazilo je do heterolitičkih cijepanja uz migraciju naboja te gubitka neutralnih molekula ili nastanka karbokationa. Prilikom fragmentiranja adukata s alkalijskim metalima dolazilo je do homolitičkog cijepanja uz nastajanje radikala. Kompleksni spojevi s alkalijskim metalima pokazali su se kao vrlo stabilni te nije došlo do gubitka kationa prilikom fragmentiranja. Najstabilniji su bili kompleksni spojevi  $[M+Na]^+$  i  $[M+Li]^+$  koji nisu fragmentirali ni pri najvišim iznosima kolizijskog potencijala (60 eV). Najslabije kompleksiranje uočeno je s kationima  $Rb^+$  i  $Cs^+$  što je zaključeno na temelju vrijednosti intenziteta pripadajućih signala. Kompleksi s odabranim kationima lantanoida pokazivali su manju stabilnost. Prilikom provedena tandemne spektrometrije masa najviše su fragmentirali ioni  $[M+La]^{3+}$  te  $[M+Ce]^{3+}$  pri čemu je došlo i do gubitka čitavih podjedinica kaliks[4]arenskog derivata. Prilikom fragmentiranja druga dva kompleksna iona,  $[M+Eu]^{3+}$  i  $[M+Yb]^{3+}$  uočeno je cijepanje eterske veze uz fenolni kisikov atom te nastanak karbokationa. Jednak način fragmentacije primjećen je i prilikom fragmentiranja već spomenutih kompleksnih spojeva  $[M+La]^{3+}$  te  $[M+Ce]^{3+}$ . Fragmentacije kompleksnih spojeva s kationima lantanoida provedene su uz primjenu kolizijskog potencijala od 10 eV.<sup>9</sup>

Stabilnosti inkluzijskih kompleksnih spojeva koji nastaju kao rezultat asocijacije makrocikličkih spojeva i različitih kationa po principu domaćin-gost, mogu biti ispitane pomoću kolizijom inducirane disocijacije. Tako je proučena stabilnost velikih inkluzijskih kompleksa  $Na^+$  s derivatima kaliks[4]arena koji na sebi putem vodikovih veza imaju dodatno vezan tetra(2-piridil)porfirin (Slika 30.).<sup>19</sup> Serija takvih velikih liganada, razlikovala se po stupnju rigidnosti kaliks[4]arenskog derivata i broju vodikovih veza koje grade sa porfirinskim prstenom. Spektri otopina kompleksnih spojeva u diklormetanu snimljeni su ESI ionizacijom uz analizator masa ionske stupice.



Slika 30. Kompleksni spoj kationa  $\text{Na}^+$  i liganda nastalog vezanjem porfirinskog prstena i kaliks[4]arenskog derivata.<sup>19</sup>

U spektru masa uočen je signal koji je ukazivao na kompleksni spoj strukture prikazane na Slici 30. Odgovarajući molekularni ion podvrgnut je fragmentiranju uz pomoć kolizijom inducirane disocijacije. Povećavanjem kolizijskog potencijala intenzitet signala se smanjivao, a povećavao se intenzitet signala koji je asigniran kompleksnom spoju kaliks[4]arenskog derivata i kationa  $\text{Na}^+$ . Interpretacijom rezultata utvrđeno je da su ovakvi kompleksi visokostabilizirani rigidnošću kaliks[4]arena kao i prisutnim vodikovim vezama. Utvrđeno je da je masenospektrometrijskim mjerenjima uz pomoć kolizijom inducirane disocijacije moguće utvrditi stabilnost inkluzijski kompleksnih spojeva u otopini.<sup>19</sup>

Nastajanje kompleksnih spojeva između kaliks[6]arenskog derivata i  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$  i  $\text{NH}_4\text{OH}$  praćeno je masenospektrometrijski gdje je kao tehnika ionizacije korišten ESI.<sup>20</sup> Derivat je na gornjem obodu bio supstituiran *tert*-butilnom skupinom. Otopine kompleksa pripremljene su u smjesi acetonitrila i vode omjera 1:1. Nastajanje monomernih, dimernih, trimernih te heksamernih kompleksnih vrsti potvrđeno je provođenjem tandemne spektrometrije masa na odgovarajućim ionima. Upotrijebljeni su kolizijski potencijali u rasponu od 5 eV do 50 eV uz sukcesivno povećavanje potencijala u iznosu od 5 eV.

Identificirani su signali monomernih kompleksnih spojeva  $[\text{M}_6+\text{NH}_4]^+$ ,  $[\text{M}_6+\text{NH}_4\text{OH}+\text{Na}]^+$  te signali adukata  $[\text{M}_6+\text{Na}]^+$  i  $[\text{M}_6+\text{K}]^+$  (gdje M označava kaliksarenski derivat, a znamenka u donjem indeksu broj podjedinica). Fragmentacijom iona  $[\text{M}_6+\text{NH}_4]^+$  i  $[\text{M}_6+\text{H}]^+$  utvrđeno je da dolazi do sukcesivnih gubitaka neutralnih molekula 2-metilpropena koje nastaju kao rezultat pregradnje *tert*-butilne skupine. Pri višim vrijednostima  $m/z$  uočen je signal asigniran dimernoj vrsti  $[2\text{M}_6+\text{NH}_4]^+$ , što je potvrđeno tandemnom spektrometrijom masa budući da su

u MS/MS spektru uočeni signali fragmenata iona  $[M_6+NH_4]^+$  i  $[M_6+H]^+$ . Na sličan način analizirana je i druga dimerna vrsta za koju je utvrđeno da pripada ionu  $[2M_6+NH_4OH+Na]^+$ . Pri još višim vrijednostima  $m/z$  uočene su trimerne kompleksne vrste  $[3M_6+NH_4]^+$ ,  $[3M_6+NH_4OH+Na]^+$  te heksamerna kompleksna vrsta  $[6M_6+NH_4OH+2Na]^{2+}$ . Sastav im je utvrđen na temelju rezultata tandemne spektrometrije masa. Primjerice, sastav kompleksne vrste  $[3M_6+NH_4]^+$  određen je nakon što je provedena analiza tandemnom spektrometrijom masa te su identificirane vrste  $[M_6+NH_4]^+$  i  $[2M_6+NH_4]^+$  što je odgovaralo gubicima od  $2M_6$  u prvom slučaju te  $M_6$  u drugom slučaju.<sup>20</sup>



## § 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. Kemikalije

- 5,11,17,23-tetra-*tert*-butil-25,26,27,28-tetrakis-[(etoksikarbonil)metoksi]-kaliks[4]aren (spoj **1**)
- 5,11,17,23-tetra-*tert*-butil-25,26,27,28-tetrakis(*N*-etil-karabamoilmetoksi)kaliks[4]aren (spoj **2**)
- 5,11,17,23-tetra-*tert*-butil-25,26,27,28-tetrakis(*N*-etil-*N*-metil-karabamoilmetoksi)kaliks[4]aren (spoj **3**)
- 5,11,17,23,29,35-heksa-*tert*-butil-37,38,39,40,41,42-heksakis-[(etoksikarbonil)metoksi]-kaliks[6]aren (spoj **4**)
- 5,11,17,23,29,35-heksa-*tert*-butil-37,38,39,40,41,42-heksakis(*N*-etil-karabamoilmetoksi)kaliks[6]aren (spoj **5**)
- 5,11,17,23,29,35-heksa-*tert*-butil-37,38,39,40,41,42-heksakis(*N*-etil-*N*-metil-karabamoilmetoksi)kaliks[6]aren (spoj **6**)
- 5,11,17,23,29,35-heksa-*tert*-butil-37,38,39,40,41,42-heksakis(*N,N*-dietil-karabamoilmetoksi)kaliks[6]aren (spoj **7**)
- Acetonitril (CH<sub>3</sub>CN), HPLC grade, J. T. Baker, Phillipsburg
- Acetonitril (CH<sub>3</sub>CN), HPLC gradient grade, Fisher chemical, Pittsburgh
- Diklormetan (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), p. a., Alkaloid, Skoplje
- Lantanov(III) nitrat heksahidrat (La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O), Fluka
- Europijev(III) nitrat heksahidrat (Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>· 6H<sub>2</sub>O), Fluka
- Iterbijev(III) nitrat (Yb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O), Sigma Aldrich

### 3.2. Instrumenti

Spektri masa kaliks[4]arenskih derivata (spoj **1**, spoj **2**, spoj **3**) te kaliks[6]arenskih derivata (spoj **4**, spoj **5**, spoj **6**) snimljeni su instrumentom Agilent 6410 Triple Quadrupole Mass Spectrometer (instrument **1**). Sustav za uvođenje uzorka u maseni spektrometar bio je

tekućinski kromatograf visoke djelotvornosti, Agilent 1260 HPLC (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, SAD).

Spektri masa kaliks[6]arenskih derivata (spoj **4**, spoj **5**, spoj **6**, spoj **7**) snimljeni su instrumentom AmaZon ETD Ion Trap Mass Spectrometer (Bruker Daltonics, Bremen, DE) (instrument **2**) uz direktno uvođenje uzorka u ionski izvor.

### 3.3. Priprava otopina za MS analizu

#### 3.3.1. Priprava otopina spojeva 1-7

Ishodne otopine derivata kaliksarena, odnosno spojeva **1-7** koncentracije  $c = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  pripravljene su otapanjem točno odvagane mase spojeva u  $10,00 \text{ cm}^3$  acetonitrila uz prethodan dodatak nekoliko kapi diklormetana radi postizanja bolje topljivosti spojeva.

#### 3.3.2. Priprava otopina soli

Otopine soli lantanoida,  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  pripravljene su otapanjem točno izvagane mase soli u  $10,00 \text{ cm}^3$  acetonitrila. Konačne koncentracije iznosile su  $c(\text{La}^{3+}) = 4,87275 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $c(\text{Eu}^{3+}) = 7,86890 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  i  $c(\text{Yb}^{3+}) = 5,02030 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ .

#### 3.3.3. Priprava otopina kompleksnih spojeva

Otopine kompleksnih spojeva lantanoida i kaliks[4]arenskih derivata pripravljene su na način da je konačan molarni omjer  $n(\text{lantanoidni kation}):n(\text{kaliks[4]arenski derivat})$  iznosio 1:1 te 10:1. Otopine kompleksnih spojeva lantanoida i kaliks[6]arenskih derivata (spojevi **5** i **6**) pripravljene su na način da je konačan molarni omjer  $n(\text{lantanoidni kation}):n(\text{kaliks[6]arenski derivat})$  iznosio 10:1. Na ovaj način pripravljene su otopine koje su analizirane instrumentom **1**.

Otopine kompleksnih spojeva odabranih kationa lantanoida i kaliks[6]arenskih derivata pripravljene su na način da je konačan molarni omjer  $n(\text{lantanoidni kation}):n(\text{kaliks[6]arenski derivat})$  za spojeve **6** i **7** iznosio 50:1. Otopine kompleksnih spojeva lantanoida i kaliks[6]arenskog derivata pripravljene su na način da je konačni molarni omjer  $n(\text{lantanoidni kation}):n(\text{kaliks[6]arenski derivat})$  iznosio 5:1 za spoj **5**. Prethodno su otopine kaliks[6]arenskih derivata u slučaju molarnog omjera 50:1 razrijeđene do

koncentracija koje su iznosile  $c \approx 1 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ . Na ovaj način pripravljene su otopine koje su analizirane instrumenom 2.

### 3.4. Radni uvjeti MS analize

#### 3.4.1. Radni uvjeti MS analize instrumenta 1

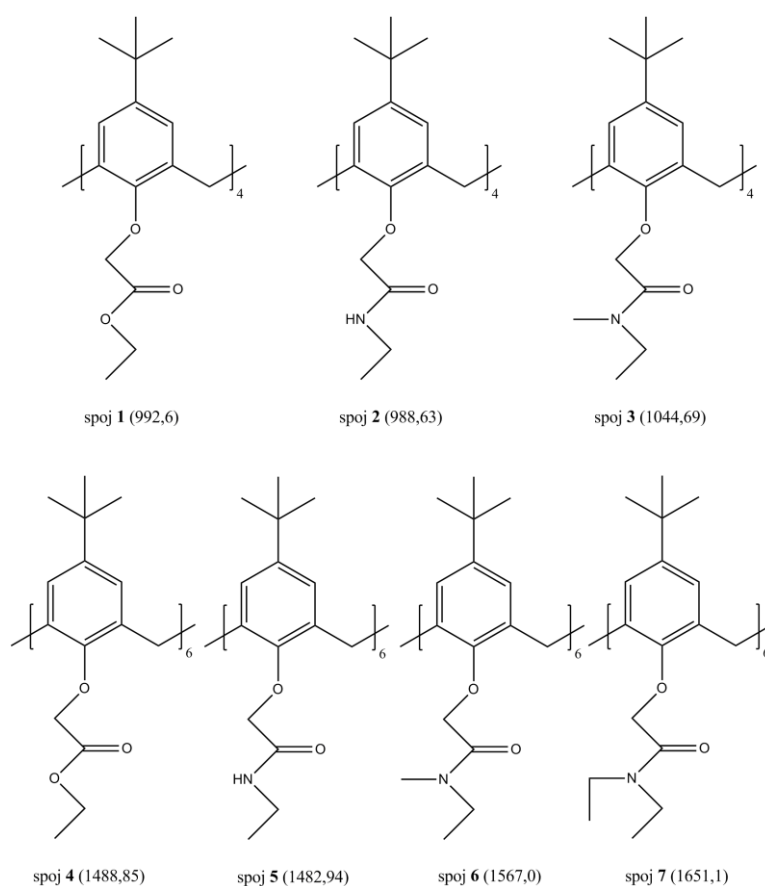
Spektri masa snimljeni su u rasponu vrijednosti  $m/z$  od 100 do 2000 uz ionizaciju elektroraspršenjem (ESI). Potencijal na kapilari u ionskom izvoru iznosio je 3,5 kV, a fragmentacijski potencijal iznosio je 135 V. Temperatura plina za desolvataciju bila je 300 °C uz protok plina od  $8 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ . Tandemna spektrometrija masa provedena je u obliku kolizijom izazvane disocijacije (CID) uz korištenje kolizijskih potencijala u iznosima od 10 do 50 V.

#### 3.4.2. Radni uvjeti MS analize instrumenta 2

Spektri masa snimljeni su u rasponu vrijednosti  $m/z$  od 50 do  $m/z$  2500 uz ionizaciju elektroraspršenjem (ESI). Potencijal na kapilari u ionskom izvoru iznosio je 4,5 kV. Temperatura plina za desolvataciju bila je 220 °C uz protok plina od  $5 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ . Tandemna spektrometrija masa provedena je u obliku kolizijom izazvane disocijacije (CID) uz korištenje kolizijskih potencijala u iznosima od 0,20 do 1,0 V.

## § 4. REZULTATI I RASPRAVA

Strukture derivata kaliksarena istraživanih u ovom diplomskom radu prikazane su na Slici 31.



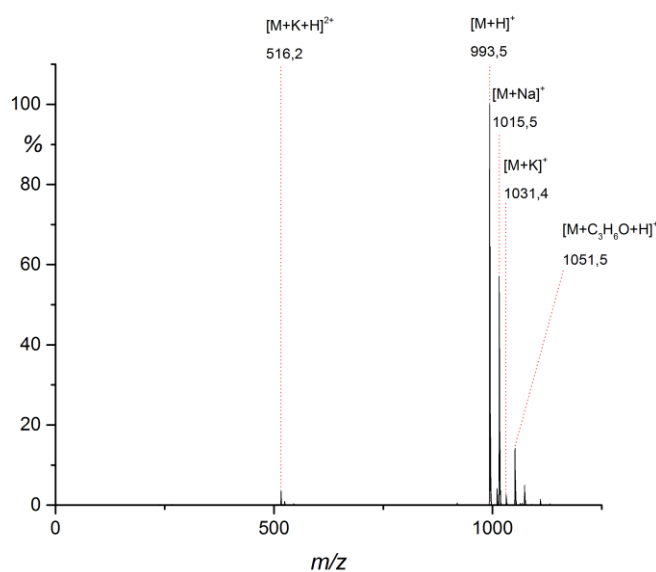
Slika 31. Strukture spojeva 1-7 i pridružene točne mase.

Prikazani derivati kaliksarena, kao i njihovi kompleksni spojevi s lantanoidima analizirani su spektrometrijom masa.

### 4.1. MS analiza spoja 1

Spektar masa otopine spoja **1** (5,11,17,23-tetra-tert-butil-25,26,27,28-tetrakis-[(etoksikarbonil)metoksi]-kaliks[4]aren) u acetonitrilu, snimljen je u području vrijednosti  $m/z$  od 100 do 2000 jedinica. Spektar masa prikazan je grafički (Slika 32.) i tablično (Tablica 1.). U tablici su navedene točne, nominalne i izmjerene vrijednosti  $m/z$ , relativni intenziteti

signala te njihova asignacija. Spektri su snimljeni tehnikom ionizacije elektroraspršenja uz pozitivan način ionizacije, a kao analizator masa korišten je trostruki kvadrupol (instrument **1**). Najintenzivniji signali bili su signali jednostruko nabijenog protoniranog iona  $[M+H]^+$  te signali adukta s natrijem  $[M+Na]^+$ . Također je uočen signal pri  $m/z$  1051,5 koji se može pripisati aduktu protoniranog molekuskog iona s molekulom acetona,  $[M+H+C_3H_6O]^+$ . Pored njih, u spektru masa vidljiv je i signal dvostruko nabijenog iona adukta  $[M+K+H]^{2+}$  vrlo slabog intenziteta.



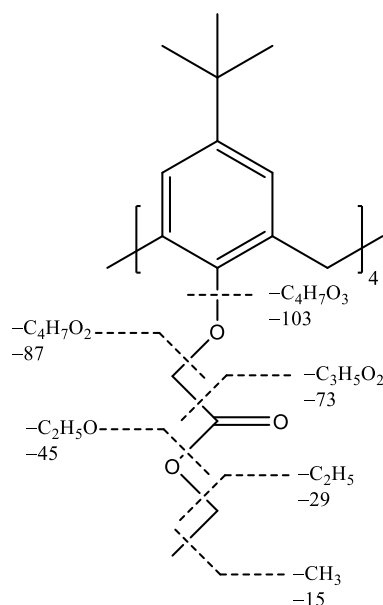
Slika 32. Spektar masa spoja **1** u acetonitrilu. Ionizacija ESI+, napon fragmentora 135 V.

Tablica 1. Točne, nominalne i izmjerene vrijednosti  $m/z$  za spoj **1** u acetonitrilu. Ionizacija ESI+, napon fragmentora 135 V.

Monoizotropni $m/z$	Nominalni $m/z$	Izmjereni $m/z$	Relativan intenzitet/ %	Asignacija signala
1051,62	1051,50	1051,5	14,22	$[M+C_3H_6O+H]^+$
1031,53	1031,50	1031,4	2,65	$[M+K]^+$
1015,56	1015,50	1015,5	57,15	$[M+Na]^+$
993,57	993,50	993,5	100,00	$[M+H]^+$
516,23	516,0	516,2	3,46	$[M+K+H]^{2+}$

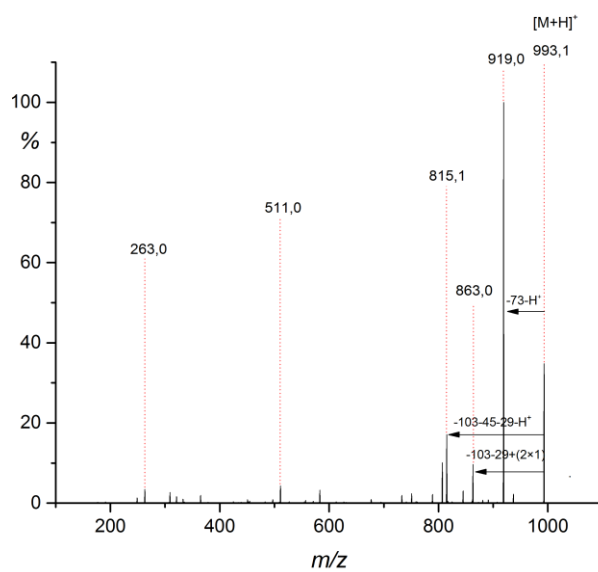
## 4.1.1. MS/MS analiza spoja 1

Masenospektrometrijska analiza tandemnom spektrometrijom masa (MS/MS) provedena je na jednostruko nabijenom protoniranom molekulskom ionu  $[M+H]^+$  pri vrijednostima kolizijskih potencijala u rasponu od 10 do 50 V. Na slici 33. prikazana su teoretski moguća cijepanja veza u spoju 1. Osim prikazanih, u nekim slučajevima moguće je cijepanje koje rezultira gubitkom *tert*-butilne skupine ili pak cijepanje unutar kaliks[4]arenskog prstena pri čemu je moguć gubitak jedne ili više podjedinica.

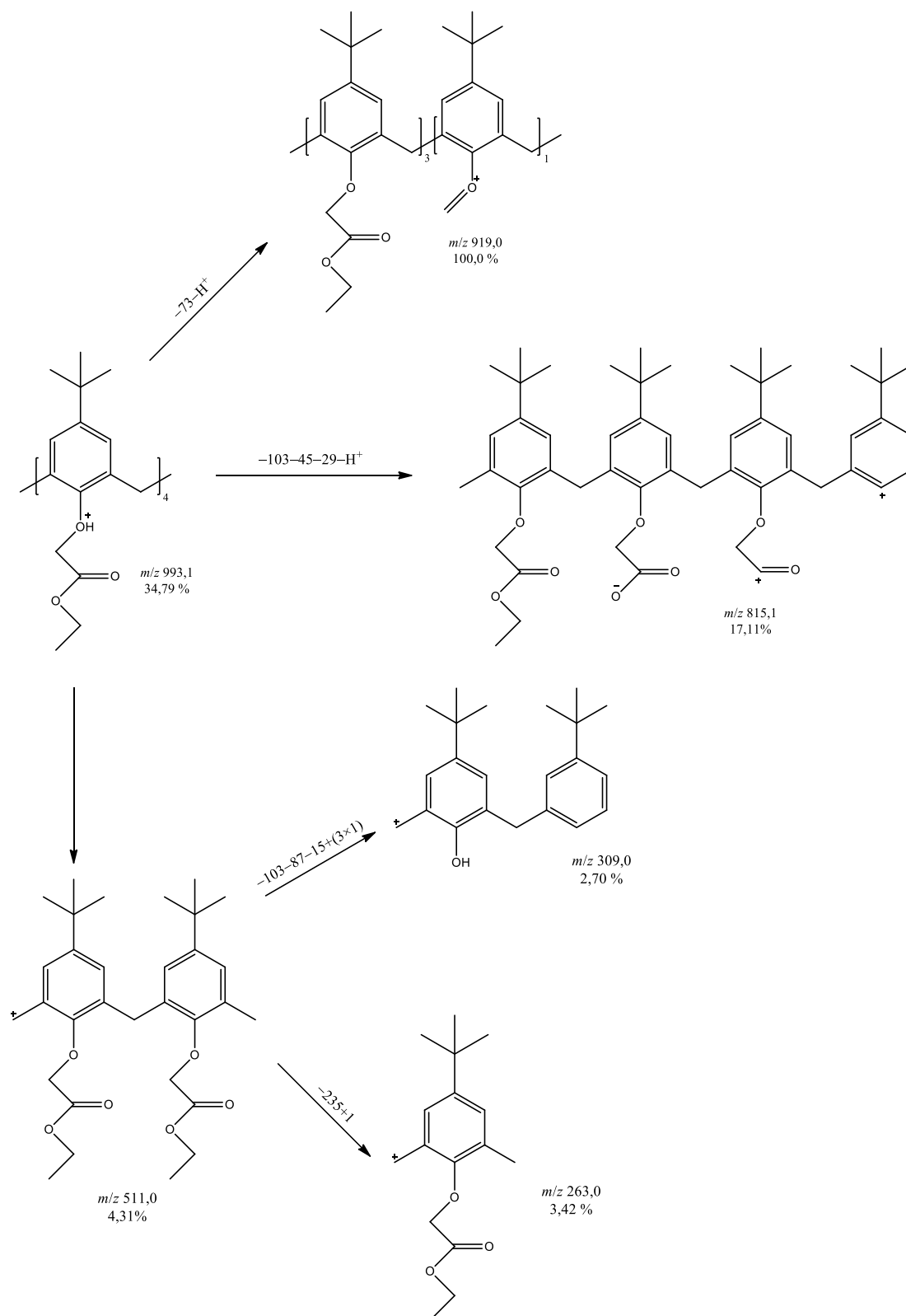


Slika 33. Teoretski moguća cijepanja veza spoja 1 te pridružene nominalne mase.

Na Slici 34. prikazan je MS/MS spektar izoliranog protoniranog iona  $[M+H]^+$ . Najintenzivniji signal pripisan je ionu nastalom iz protonirane molekule derivata kaliksarena uslijed gubitka  $C_3H_5O_2$  skupine (-72 Da). Intenzitet signala koji je pripisan ionu nastalom gubitkom skupina  $C_4H_7O_3$  (-103 Da),  $C_2H_5O$  (-45 Da) te  $C_2H_5$  (-29 Da) s tri kaliksarenske podjedinice je također relativno velik. Uz ostale signale vidljivi su i oni pri  $m/z$  vrijednostima od 511,0; 263,0 te 248,9. Ti signali odgovaraju ionima nastalim uslijed fragmentiranja kaliks[4]arenskog prstena, odnosno gubitkom dvije ili tri podjedinice. U MS/MS spektru snimljenom pri većem kolizijskom potencijalu (30 V) signal molekulskog ion gotovo upotpunosti iščezava uslijed fragmentiranja odgovarajućeg iona. Pripadni MS/MS spektar prikazan je u dodatku (Tablica D1.), a odgovarajuća shema fragmentiranja na Slici 35.



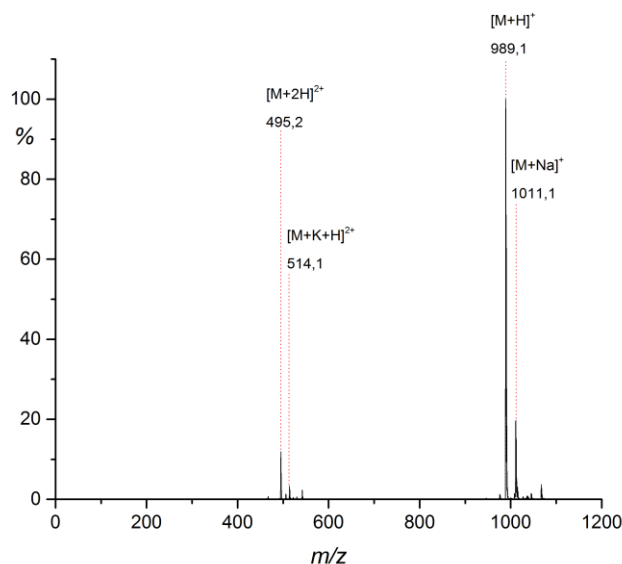
Slika 34. MS/MS spektar protoniranog spoja **1** ( $m/z = 993,1$ ). Ionizacija ESI+, napon fragmentora 135 V, kolizijski potencijal 20 V.

Slika 35. Shema fragmentiranja spoja 1 ( $[M+H]^+$ ,  $m/z = 993,1$ ).



## 4.2. MS analiza spoja 2

Spektar masa otopine spoja **2** (5,11,17,23-tetra-*tert*-butil-25,26,27,28-tetrakis(*N*-etilkarabamoilmetoksi)kaliks[4]aren) u acetonitrilu također je snimljen u području vrijednosti  $m/z$  od 100 do 2000 jedinica (Slika 36., Tablica 2). Spektri su snimljeni tehnikom ionizacije elektroraspršenja uz pozitivan način ionizacije, a kao analizator masa korišten je trostruki kvadrupol (instrument **1**). Kao bazni signal ističe se signal jednostruko nabijenog, protoniranog molekuskog iona  $[M+H]^+$ , a uz njega su kao najintenzivniji signali uočeni signali jednostruko nabijenog iona adukta  $[M+Na]^+$  te dvostruko nabijenog protoniranog iona  $[M+2H]^{2+}$ .



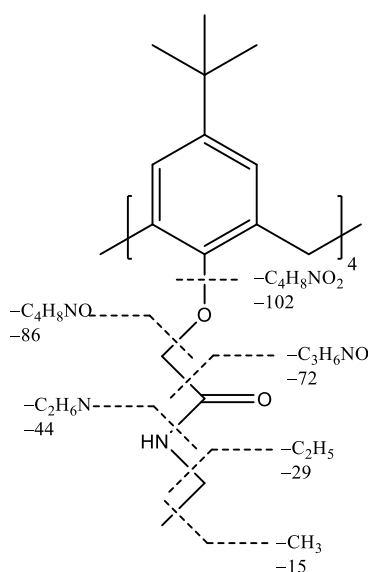
Slika 36. Spektar masa spoja **2** u acetonitrilu. Ionizacija ESI+, napon fragmentora 135 V.

Tablica 2. Točne, nominalne i izmjerene vrijednosti  $m/z$  za spoj **2** u acetonitrilu. Ionizacija ESI+, napon fragmentora 135 V.

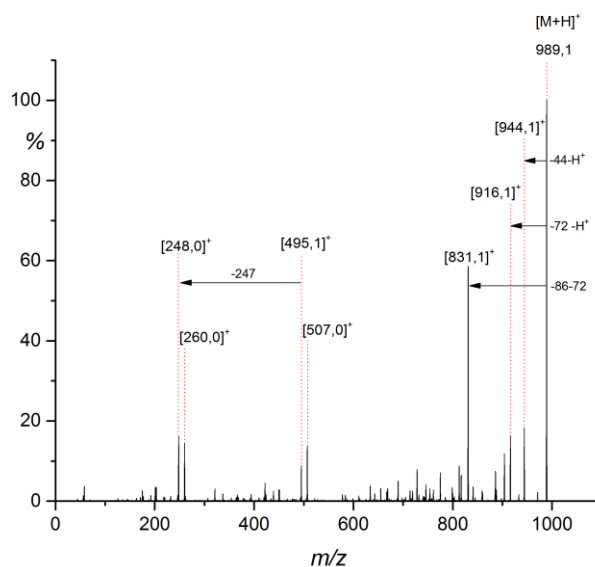
Monoizotropni $m/z$	Nominalni $m/z$	Izmjereni $m/z$	Relativan intenzitet/ %	Asignacija signala
1027,59	1027,50	1027,1	0,68	$[M+K]^+$
1011,62	1011,50	1011,1	19,73	$[M+Na]^+$
989,64	989,50	989,1	100,00	$[M+H]^+$
514,30	514,50	514,1	3,29	$[M+K+H]^{2+}$
506,31	506,50	505,9	1,30	$[M+Na+H]^{2+}$
495,32	495,50	495,2	11,93	$[M+2H]^{2+}$

#### 4.2.1. MS/MS analiza spoja **2**

Tandemna spektrometrija masa provedena je na jednostruko nabijenom protoniranom molekulskom ionu  $[M+H]^+$  pri vrijednostima kolizijskih potencijala u rasponu od 5 V do 50 V. Pri potencijalima nižim od 30 V, fragmentiranje je slabo ili do njega uopće ne dolazi. Pri vrijednosti kolizijskog potencijala od čak 50 V, signal molekulskog iona  $[M+H]^+$  relativno visokog intenziteta još je uvijek prisutan u spektru masa što upućuje da je spoj dodatno stabiliziran, vjerovatno zbog postojanja intermolekulskih vodikovih veza. Na shemi su prikazana teoretski moguća cijepanja veza u spoju **2** (Slika 37.). Osim prikazanih, u nekim slučajevima moguće je cijepanje koje rezultira gubitkom *tert*-butilne skupine ili pak cijepanje unutar kaliks[4]arenskog prstena pri čemu je moguć gubitak jedne ili više podjedinica.

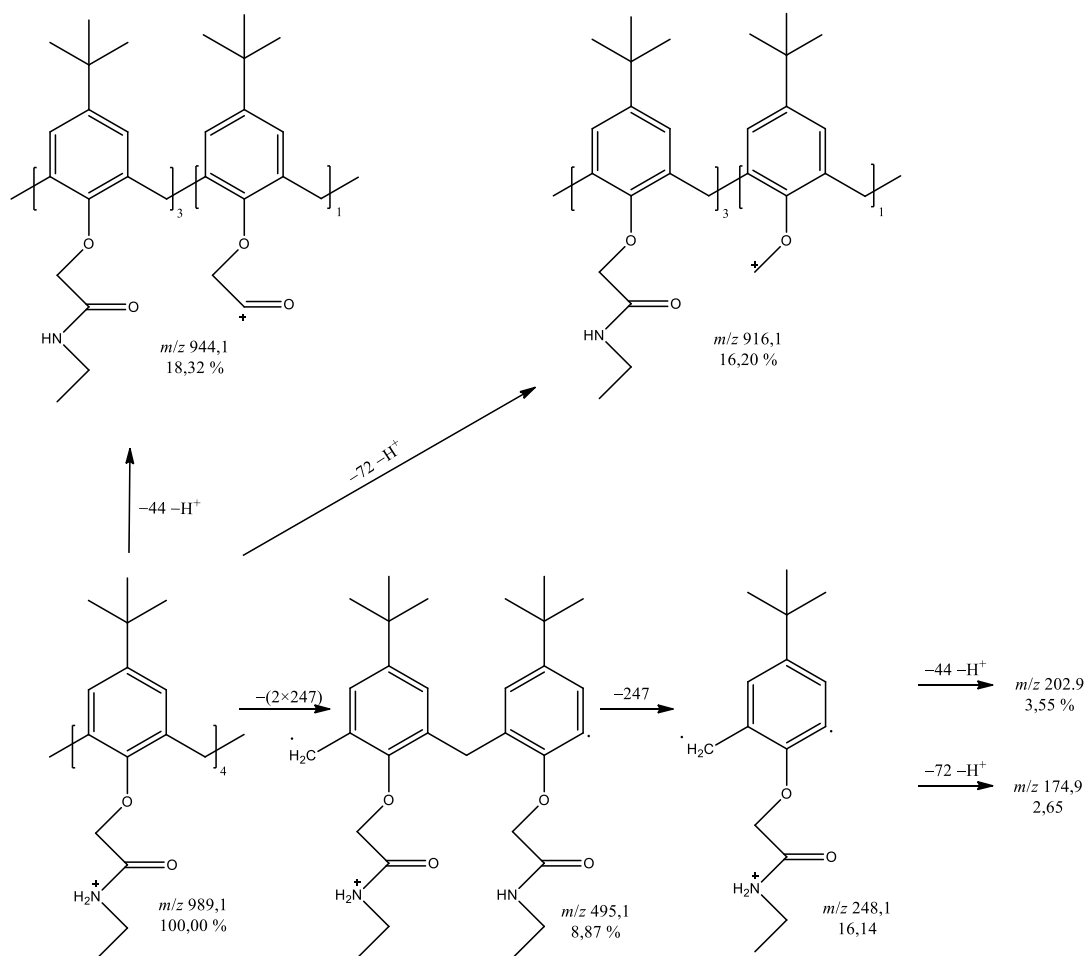


Slika 37. Teoretski moguća cijepanja veza spoja **2** te pridružene nominalne mase.



Slika 38. MS/MS spektar protoniranog spoja **2** ( $m/z = 989,1$ ). Ionizacija ESI<sup>+</sup>, napon fragmentora 135 V, kolizijski potencijal 40 V.

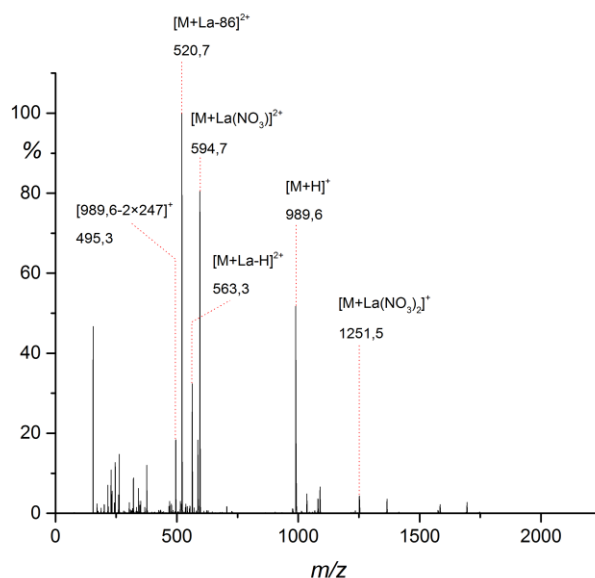
Na grafičkom prikazu spektra masa (Slika 38.) te na shemi fragmentiranja izoliranog iona [M+H]<sup>+</sup> (Slika 39.) vidljivo je da u ovom slučaju ne dolazi samo do heterolitičkog (induktivnog) cijepanja veza unutar pokrajnjih lanaca, već dolazi i do homolitičkog cijepanja veza unutar kaliksarenskog prstena uz nastajanje radikalnih vrsta. Na takav način nastaju ioni čiji se signali u spektru masa nalaze pri vrijednostima  $m/z$  od 495,0 i 248,0. Tablični prikaz pripadnog spektra masa prikazan je u dodatku (Tablica D2.).

Slika 39. Shema fragmentiranja spoja 2 ( $[M+H]^+$ ,  $m/z = 989,1$ ).

#### 4.2.2. MS i MS/MS analiza kompleksa spoja 2 i odabranih kationa lantanoida

Spektrofotometrijski nije uočeno vezanje kationa lantanoida esterskim derivatom (spojem 1), što je potvrđeno i spektrometrijom masa. Čvrsto vezanje lantanoida i nastanak kompleksa sastava metal:ligand = 1:1 određeno je za amidne derivate kaliks[4]arena. Podaci dobiveni spektrofotometrijskim titracijama željeli su se potvrditi dodatnom, masenospektrometrijskom analizom. U nastavku teksta prikazani su rezultati dobiveni spektrometrijom masa.

Masenospektrometrijska analiza provedena je na pripremljenim otopinama u kojima su molarni omjeri  $n(\text{spoj } 2):n(\text{lantanoidni kation})$  iznosili 1:1 te 1:10. Kao izvori lantanoida korištene su nitratne soli lantana, europija i iterbija. Spektri masa prikazani su grafički i tablično. Na temelju MS/MS analiza kompleksnih iona predložene su odgovarajuće sheme fragmentiranja.



Slika 40. Spektar masa otopine spoja **2** i  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  u acetonitrilu. Ionizacija ESI+, napon fragmentora 135 V,  $n(\text{spoj } \mathbf{2}):n(\text{La}^{3+}) = 1:1$ .

Tablica 3. Točne, nominalne i izmjerene vrijednosti  $m/z$  za acetonitrilnu otopinu spoja **2** i  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ . Ionizacija ESI+, napon fragmentora 135 V,  $n(\text{spoj } \mathbf{2}):n(\text{La}^{3+}) = 1:1$ .

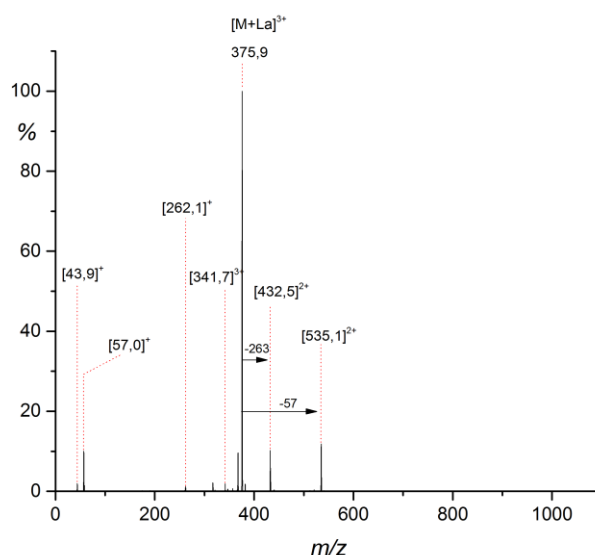
Monoizotropni $m/z$	Nominalni $m/z$	Izmjerene $m/z$	Relativan intenzitet/ %	Asignacija signala
375,85	376,0	375,9	12,02	$[\text{M}+\text{La}]^{3+}$
495,32	495,50	495,3	18,39	$[\text{989,6}-2\cdot\text{247}]^+$
520,74	520,50	520,7	100,00	$[\text{375,9}-86]^{2+}$
563,26	563,50	563,3	32,37	$[\text{M}+\text{La}-\text{H}]^{2+}$
594,76	595,0	594,7	80,46	$[\text{M}+\text{La}(\text{NO}_3)]^{2+}$
989,64	989,50	989,6	51,77	$[\text{M}+\text{H}]^+$
1251,51	1251,50	1251,5	4,31	$[\text{M}+\text{La}(\text{NO}_3)_2]^+$

Na Slici 40. i u Tablici 3. prikazani su signali uočeni u spektru masa otopine spoja **2** i  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ . Kao bazni signal ističe se signal koji je pripisan dvostruko nabijenom ionu, a koji nastaje gubitkom  $\text{C}_4\text{H}_8\text{NO}$  skupine nakon pucanja C–O eterske veze unutar trostruko nabijenog kompleksnog iona  $[\text{M}+\text{La}]^{3+}$ . Spomenuti bazni signal nalazi se pri vrijednosti  $m/z$  od 520,7.

Uz već spomenuti bazni signal, u spektru masa uočavamo signale koji su pripisani kompleksnim ionima  $[\text{M}+\text{La}]^{3+}$ ,  $[\text{M}+\text{La}(\text{NO}_3)]^{2+}$ ,  $[\text{M}+\text{La}(\text{NO}_3)_2]^+$  te  $[\text{M}+\text{La}-\text{H}]^{2+}$  za koje je

jasno da nastaju kompleksiranjem jedne molekule kaliks[4]arenskog derivata i jednog kationa odabranog lantanoida. Ion čiji se signal nalazi pri vrijednosti  $m/z$  od 495,3 nastaje nakon fragmentacije unutar kaliksarenskog prstena prilikom koje se gube dvije kompletne podjedinice. Uz navedene ione, u spektru masa uočava se i signal koji pripada jednostruko nabijenom protoniranom molekulskom ionu  $[M+H]^+$  na temelju čega bi se moglo zaključiti da u otopini osim vezanog postoji i slobodan spoj **2**.

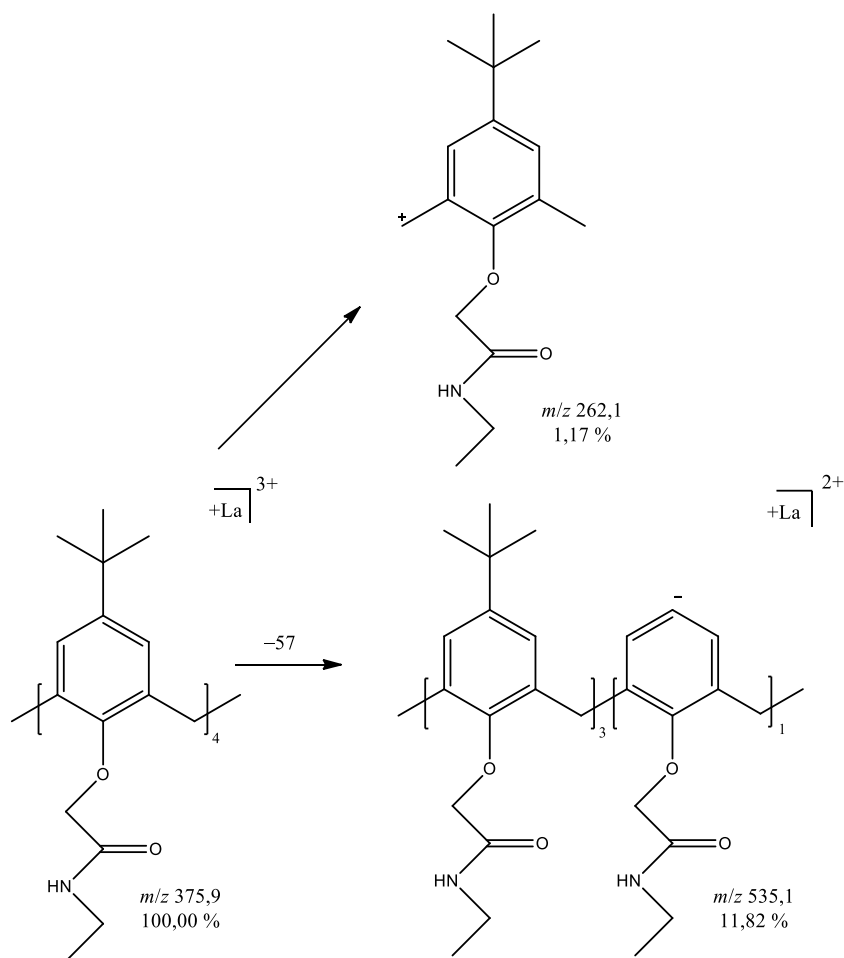
Kako bi se utvrdio utjecaj kationa lantana na fragmentaciju kompleksa provedeni su MS/MS eksperimenti na trostruko nabijenom ionu  $[M+La]^{3+}$  pri kolizijskim potencijalima od 5 V i 7 V, te analiza dvostruko nabijenog iona  $[M+La(NO_3)]^{2+}$  pri 20 V. MS/MS spektar masa trostruko nabijenog iona  $[M+La]^{3+}$  prikazan je na Slici 41. a njegova shema fragmentiranja na Slici 42. U dodatku se nalazi tablični prikaz spektra masa (Tablica D3.).



Slika 41. MS/MS spektar iona  $[M+La]^{3+}$  ( $m/z = 375,9$ ). Ionizacija ESI+, napon fragmentora 135 V, kolizijski potencijal 7 V.

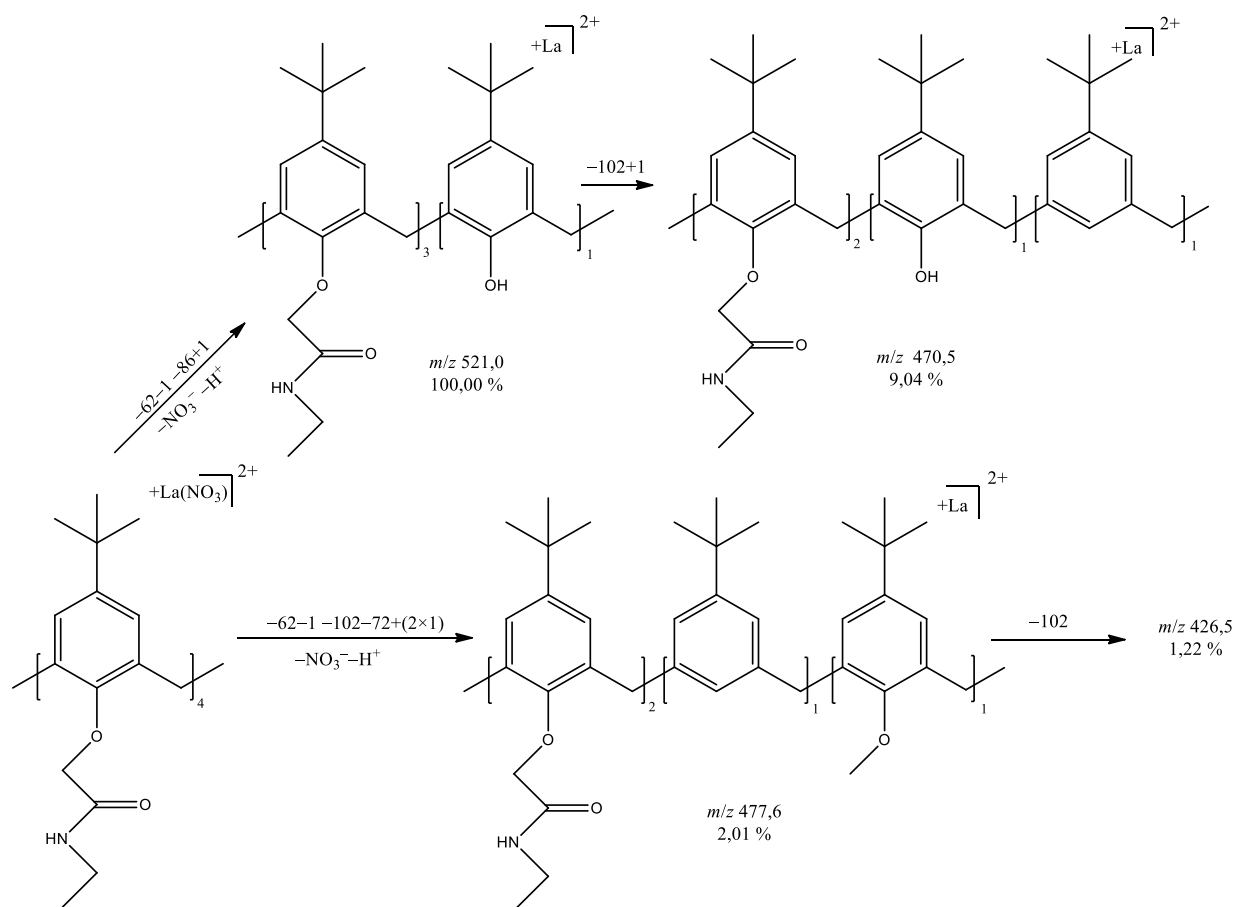
U spektru masa koji je dobiven uz kolizijski potencijal od 5 V uočena su cijepanja koja su ukazivala na gubitak *tert*-butilne skupine s jedne od podjedinica uz nastajanje dvostruko nabijenog iona. Povećavanjem kolizijskog potencijala na 7 V uočen je isti signal pri  $m/z$  535,1. Uz navedeni, uočen je i signal dvostruko nabijenog iona pri  $m/z$  od 432,5 koji je ukazivao na cijepanje unutar kaliksarenskog prstena i gubitak čitave podjedinice. Pri  $m/z$  262,1 uočen je signal pripisan jednostruko nabijenom karbokationu koji odgovara kompletnoj

kaliksarenskoj jedinici, a koji je vjerojatno nastao uslijed prethodno spomenutog cijepanja kaliksarenskoga prstena.



Slika 42. Shema fragmentiranja kompleksnog iona spoja **2** i  $\text{La}^{3+}$  ( $[\text{M}+\text{La}]^{3+}$ ,  $m/z = 375,9$ ).

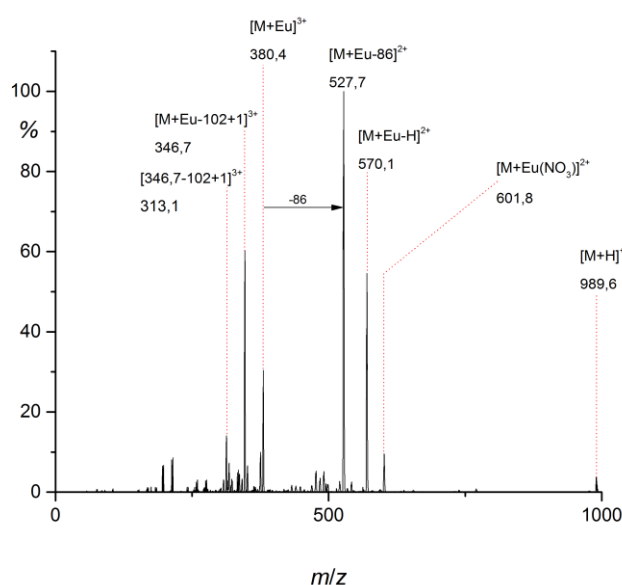
U dodatku se nalazi tablični prikaz spektra masa dvostruko nabijenog iona  $[\text{M}+\text{La}(\text{NO}_3)]^{2+}$  koji je dobiven pri kolizijskom potencijalu od 20 V (Tablica D4.). Bazni signal pri vrijednosti  $m/z$  od 521,0 pripada ionu koji nastaje gubitkom nitratne skupine ( $-63$  Da) uz cijepanje eterske veze ( $-85$  Da). Shema fragmentiranja navedenog iona prikazana je na Slici 43.



Slika 43. Shema fragmentiranja kompleksnog iona spoja **2** i  $La^{3+}$   
 $([M+La(NO_3)]^{2+}, m/z = 594,7)$ .

Otopina kompleksa spoj **2** +  $Eu(NO_3)_3$  pripremljena je na isti način kao i prethodno opisana otopina kompleksnog spoja **2** s  $La(NO_3)_3$ . Molarni omjeri  $n(\text{spoj } \mathbf{2}):n(Eu^{3+})$  iznosili su 1:1 te 1:10. Spektar masa otopine spoja **2** i  $Eu(NO_3)_3$  prikazan je na Slici 44. i u Tablici 4. Nema velikih odstupanja od prethodno prikazanog spektra masa otopine spoja **2** i  $La(NO_3)_3$  te se kao bazni signal ponovno ističe signal dvostruko nabijenog iona kompleksnog spoja, nastalog cijepanjem eterske C–O veze uz gubitak  $C_4H_8NO$  skupine,  $[M+Eu-86]^{2+}$ . Uz spomenuti, vidljivi su signali iona  $[M+Eu-H]^{2+}$  i  $[M+Eu]^{3+}$  viših intenziteta te dva signala iona koji nastaju cijepanjem C–O veze na aromatskom prstenu ( $-102$  Da).





Slika 44. Spektar masa otopine spoja **2** i  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  u acetonitrilu. Ionizacija ESI+, napon fragmentora 135 V,  $n(\text{spoj } \mathbf{2}):n(\text{Eu}^{3+}) = 1:1$ .

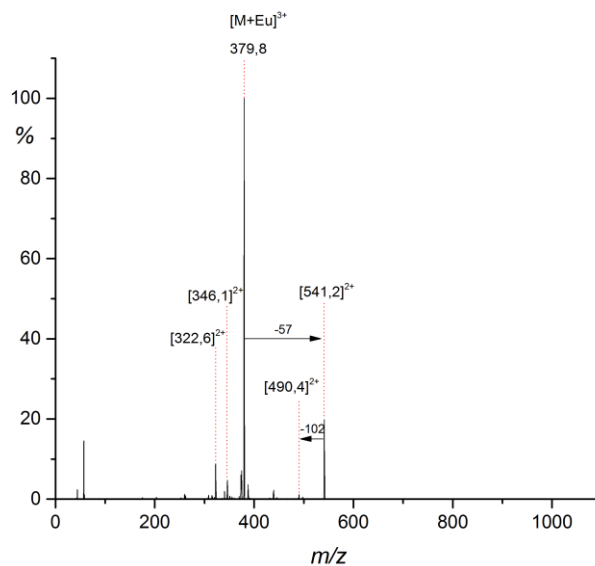
Tablica 4. Točne, nominalne i izmjerene vrijednosti  $m/z$  za acetonitrilnu otopinu spoja **2** i  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ . Ionizacija ESI+, napon fragmentora 135 V,  $n(\text{spoj } \mathbf{2}):n(\text{Eu}^{3+}) = 1:1$ .

Monoizotropni $m/z$	Nominalni $m/z$	Izmjereni $m/z$	Relativan intenzitet/ %	Asignacija signala
989,64	989,50	989,6	3,74	$[\text{M}+\text{H}]^+$
601,77	602,0	601,8	9,58	$[\text{M}+\text{Eu}(\text{NO}_3)]^{2+}$
570,27	570,50	570,1	53,56	$[\text{M}+\text{Eu}-\text{H}]^{2+}$
527,75	527,50	527,7	100,00	$[\text{380,4}-86]^{2+}$
380,52	380,50	380,4	30,38	$[\text{M}+\text{Eu}]^{3+}$
346,83	347,0	346,7	60,31	$[\text{380,4}-102+1]^{3+}$
317,81	318,0	317,9	7,31	$[\text{380,4}-102-86]^{3+}$
313,15	313,0	313,1	14,10	$[\text{346,7}-102+1]^{3+}$

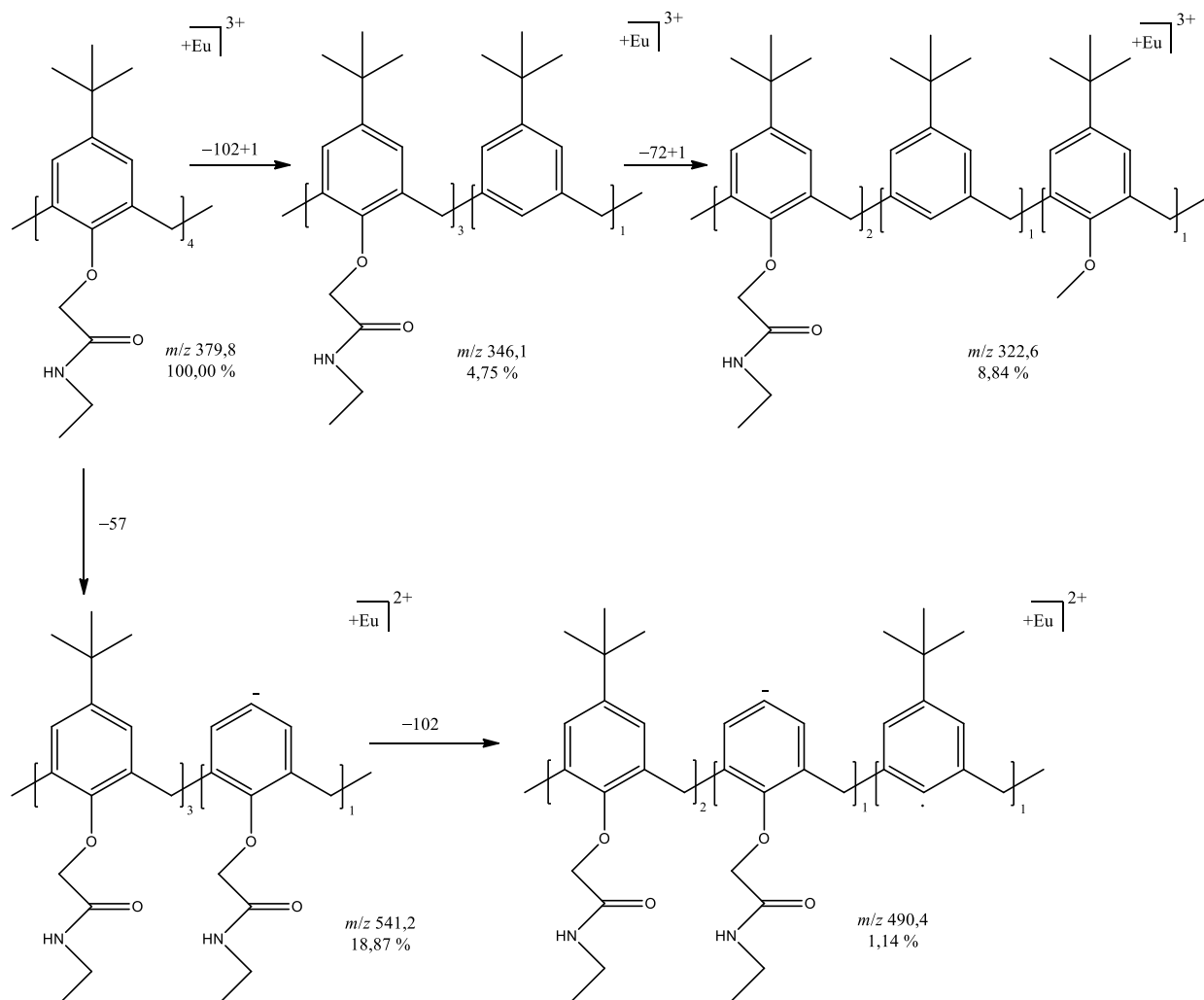
Kako bi se utvrdio utjecaj kationa europija na fragmentaciju kompleksa, provedena je MS/MS analiza na trostruko nabijenom ionu  $[\text{M}+\text{Eu}]^{3+}$  pri kolizijskim potencijalima od 5 V i 7 V, te analiza dvostruko nabijenog iona  $[\text{M}+\text{Eu}(\text{NO}_3)]^{2+}$  pri 20 V.

Prilikom analize tandemnom spektrometrijom masa, ion  $[\text{M}+\text{Eu}]^{3+}$  je fragmentirao slično kao i ranije opisani ion  $[\text{M}+\text{La}]^{3+}$ . Naime, ponovno je došlo do cijepanja i gubitka *tert*-butilne skupine što je rezultiralo nastankom iona sa signalom pri vrijednosti  $m/z$  541,2. Također je uočen signal pri vrijednosti  $m/z$  od 439,4 koji je ukazivao na gubitak kompletne podjedinice, što je vjerovatno posljedica cijepanja veza unutar kaliksarenskog prstena. Uočeni su signali

iona koji su pripisani gubitku  $C_4H_8NO_2$  te  $C_3H_6NO$  skupina uz premještanje protona. Dobiveni spektar masa prikazan je na Slici 45. te u dodatku (Tablica D5.). Shema fragmentiranja prikazana je na Slici 46.

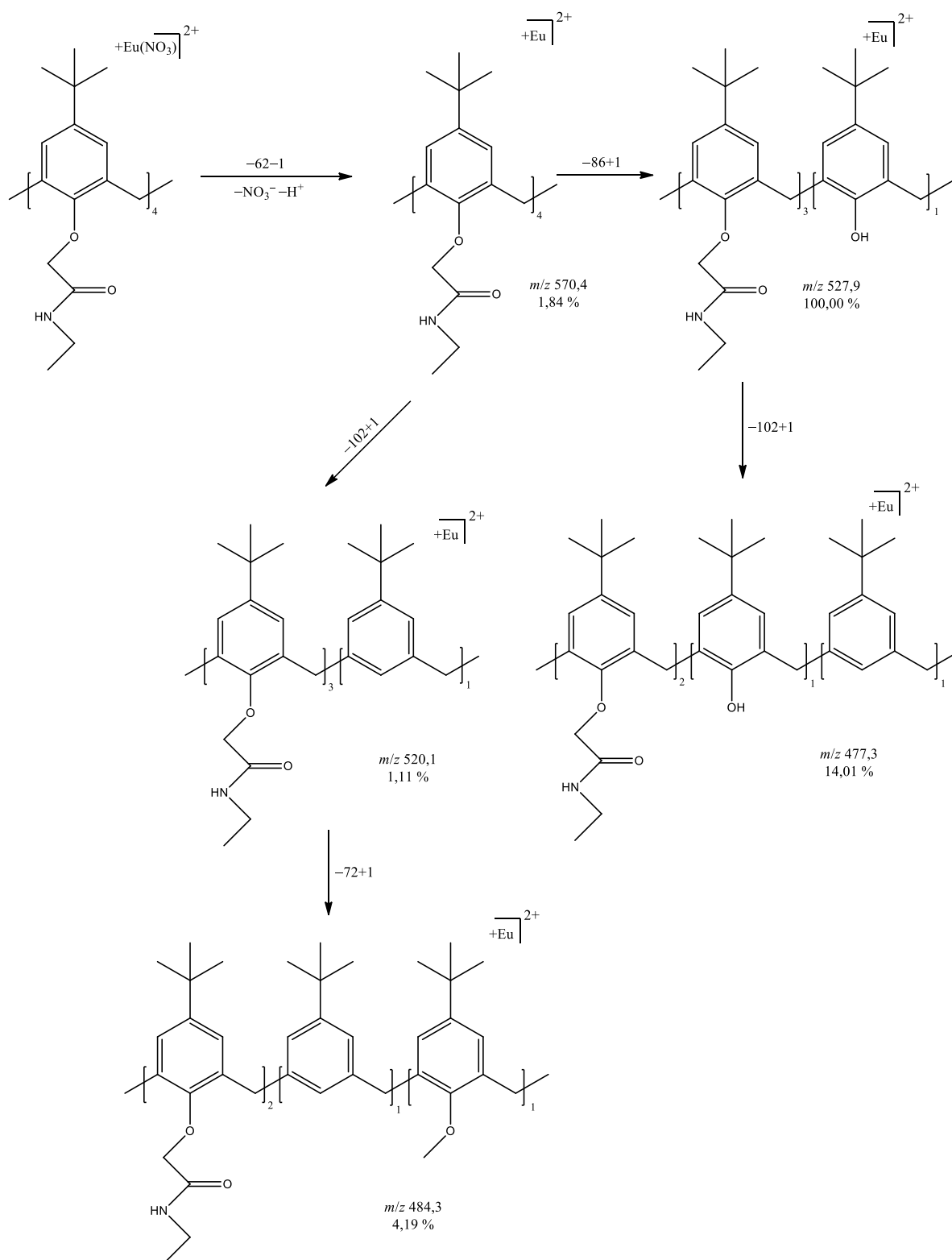


Slika 45. MS/MS spektar iona  $[M+Eu]^{3+}$  ( $m/z = 379,8$ ). Ionizacija ESI+, napon fragmentora 135 V, kolizijski potencijal 7 V.



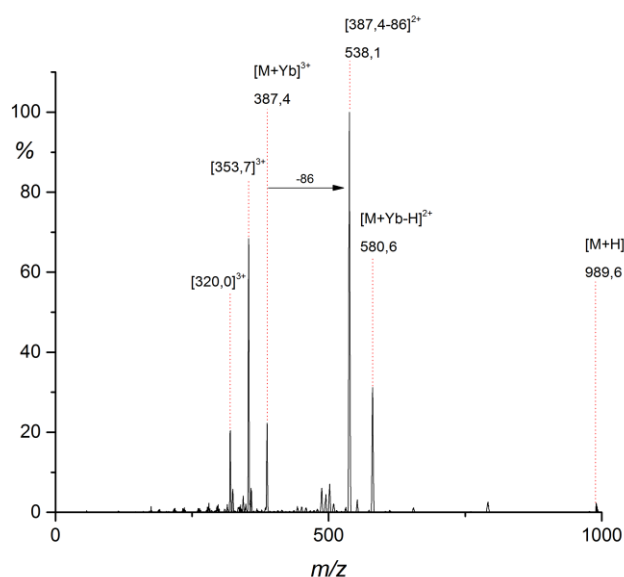
Slika 46. Shema fragmentiranja kompleksnog iona spoja **2** i  $\text{Eu}^{3+}$  ( $[\text{M}+\text{Eu}]^{3+}$ ,  $m/z = 379,8$ ).

Shema fragmentiranja iona  $[\text{M}+\text{Eu}(\text{NO}_3)]^{2+}$  ( $m/z$  601,8) pri kolizijskom potencijalu od 20 V prikazana je na Slici 47. Za razliku od spektra masa koji je dobiven fragmentiranjem  $[\text{M}+\text{La}(\text{NO}_3)]^{2+}$  iona, u ovome je jasno vidljiv očekivani signal koji je pripisan gubitku nitratne skupine pri  $m/z$  570,4. Dominantan put fragmentacije je, kao i u slučaju  $[\text{M}+\text{La}(\text{NO}_3)]^{2+}$  bio cijepanje eterske veze i gubitak  $\text{C}_4\text{H}_8\text{NO}$  skupine uz premještanje protona. Također su vidljivi signali koji upućuju na cijepanje veza uz gubitak  $\text{C}_4\text{H}_8\text{NO}_2$  i  $\text{C}_3\text{H}_6\text{NO}$  skupina uz premještanje protona. U dodatku je dostupan tablični prikaz navedenog spektra masa iona  $[\text{M}+\text{Eu}(\text{NO}_3)]^{2+}$  (Tablica D6.).



Slika 47. Shema fragmentiranja kompleksnog iona spoja **2** i  $\text{Eu}^{3+}$  ( $[\text{M} + \text{Eu}(\text{NO}_3)]^{2+}$ ,  $m/z = 601,8$ ).

Otopina spoja **2** i  $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$  pripravljena je na isti način kao i prethodno spomenute otopine kompleksnih spojeva s  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  i  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ . Molarni omjeri  $n(\text{spoj } \mathbf{2}):n(\text{Yb}^{3+})$  iznosili su 1:1 te 1:10. Odgovarajući spektar masa prikazan je na Slici 48. i u Tablici 5. Ponovno se kao i u prethodnim slučajevima ističe signal trostruko nabijenog iona  $[\text{M}+\text{Yb}]^{3+}$ , dok je bazni signal pripisan ionu koji nastaje gubitkom  $\text{C}_4\text{H}_8\text{NO}$  skupine nakon cijepanja eterske veze ( $-86$  Da). Primjećeni su i signali tri iona koji nastaju fragmentiranjem iona kojem je pripisan bazni signal, a oni odgovaraju gubicima  $\text{C}_3\text{H}_6\text{NO}$  ( $-72$  Da),  $\text{C}_4\text{H}_8\text{NO}$  ( $-86$  Da) te  $\text{C}_4\text{H}_8\text{NO}_2$  ( $-101$  Da) skupina. Razlika u odnosu na prethodno prikazane spektre masa kompleksnih otopina jest izostanak signala koji bi se pripisao dvostruko nabijenom ionu  $[\text{M}+\text{Yb}(\text{NO}_3)]^{2+}$  pa on ovoga puta nije izoliran.

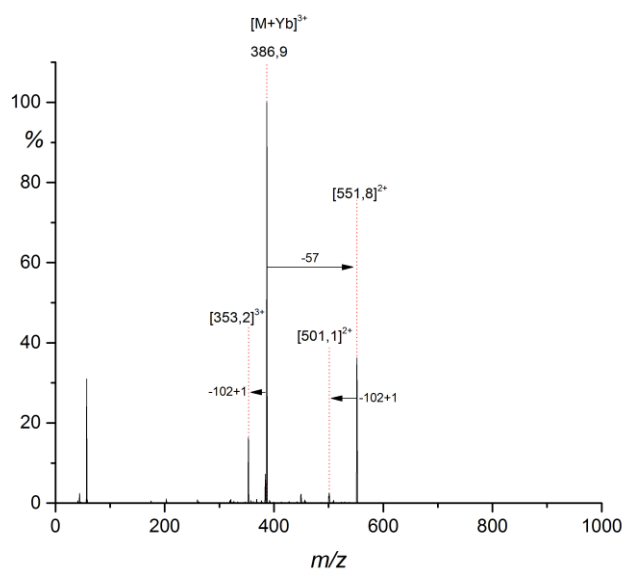


Slika 48. Spektar masa otopine spoja **2** i  $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$  u acetonitrilu. Ionizacija ESI+, napon fragmentora 135 V,  $n(\text{spoj } \mathbf{2}):n(\text{Yb}^{3+}) = 1:1$ .

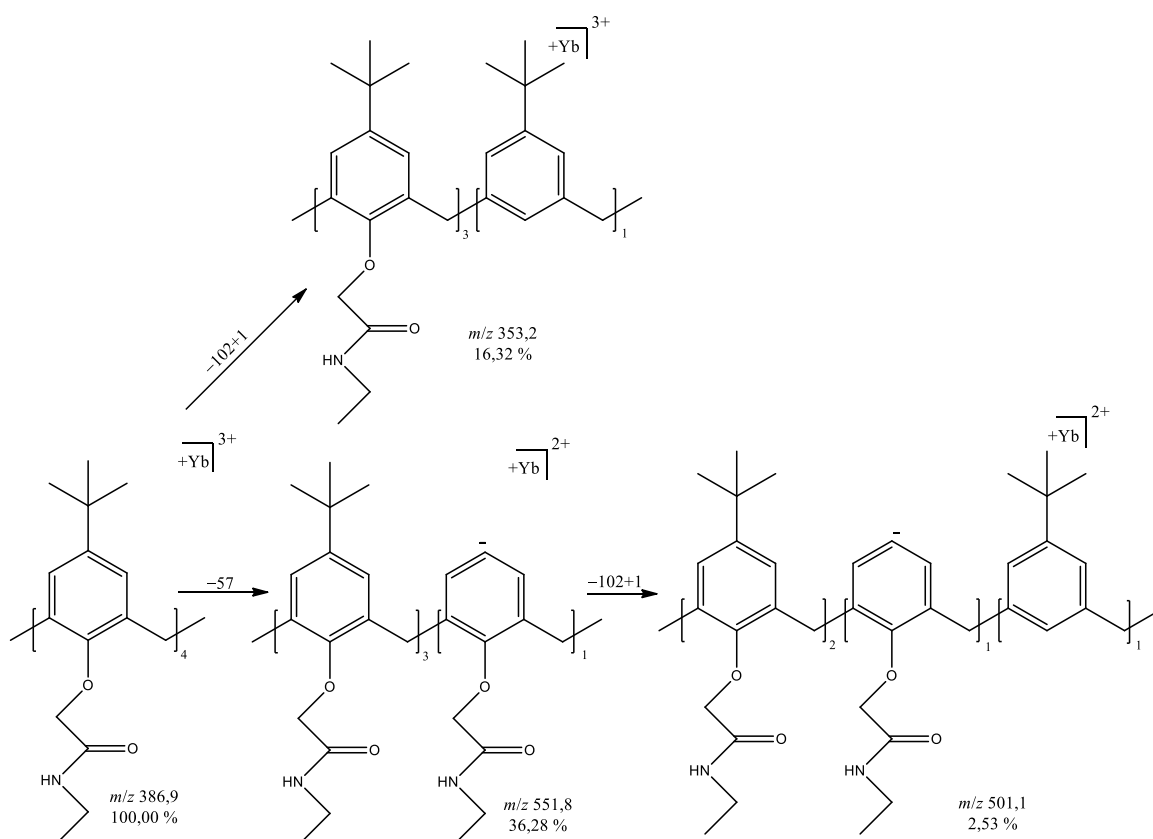
Tablica 5. Točne, nominalne i izmjerene vrijednosti  $m/z$  za acetonitrilnu otopinu spoja **2** i  $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ . Ionizacija ESI+, napon fragmentora 135 V,  $n(\text{spoj } \mathbf{2}): n(\text{Yb}^{3+}) = 1:1$ .

Monoizotropni $m/z$	Nominalni $m/z$	Izmjereni $m/z$	Relativan intenzitet/ %	Asignacija signala
989,64	989,50	989,6	2,33	$[\text{M}+\text{H}]^+$
580,78	581,0	580,6	31,22	$[\text{M}+\text{Yb}-\text{H}]^{2+}$
538,25	538,50	538,1	100,00	$[\text{387,4}-86]^{2+}$
502,23	502,0	502,0	7,06	$[\text{538,1}-72]^{2+}$
495,22	495,0	495,0	4,47	$[\text{538,1}-86]^{2+}$
487,73	487,50	487,4	6,07	$[\text{538,1}-102+1]^{2+}$
387,52	387,50	387,4	22,33	$[\text{M}+\text{Yb}]^{3+}$
353,84	354,0	353,7	68,45	$[\text{387,4}-102+1]^{3+}$
320,16	320,0	320,0	20,46	$[\text{353,7}-102+1]^{3+}$

Kako bi se utvrdio utjecaj kationa iterbija na fragmentaciju kompleksa provedena je analiza tandemnom spektrometrijom masa na trostruko nabijenom ionu  $[\text{M}+\text{Yb}]^{3+}$  pri kolizijskim potencijalima od 5 V i 7 V, te analiza dvostruko nabijenog iona  $[\text{M}+\text{Yb}-\text{H}]^{2+}$  pri 20 V. Prilikom analize tandemnom spektrometrijom masa iona  $[\text{M}+\text{Yb}]^{3+}$  uočen je gubitak skupine  $\text{C}_4\text{H}_8\text{NO}_2$  (–101 Da) uz premještanje protona. Osim toga uočena su cijepanja analogna onima pri fragmentaciji kompleksa spoja **2** s  $\text{La}^{3+}$  i  $\text{Eu}^{3+}$ , a to je cijepanje kaliksarenskog prstena uslijed kojeg dolazi do gubitka jedne podjedinice (–261 Da) i cijepanje koje rezultira gubitkom *tert*-butilne skupine. Pripadni spektar masa prikazan je u grafičkom obliku (Slika 49.) te u tabličnom obliku u dodatku (Tablica D7.). Shema fragmentiranja prikazana je na Slici 50.

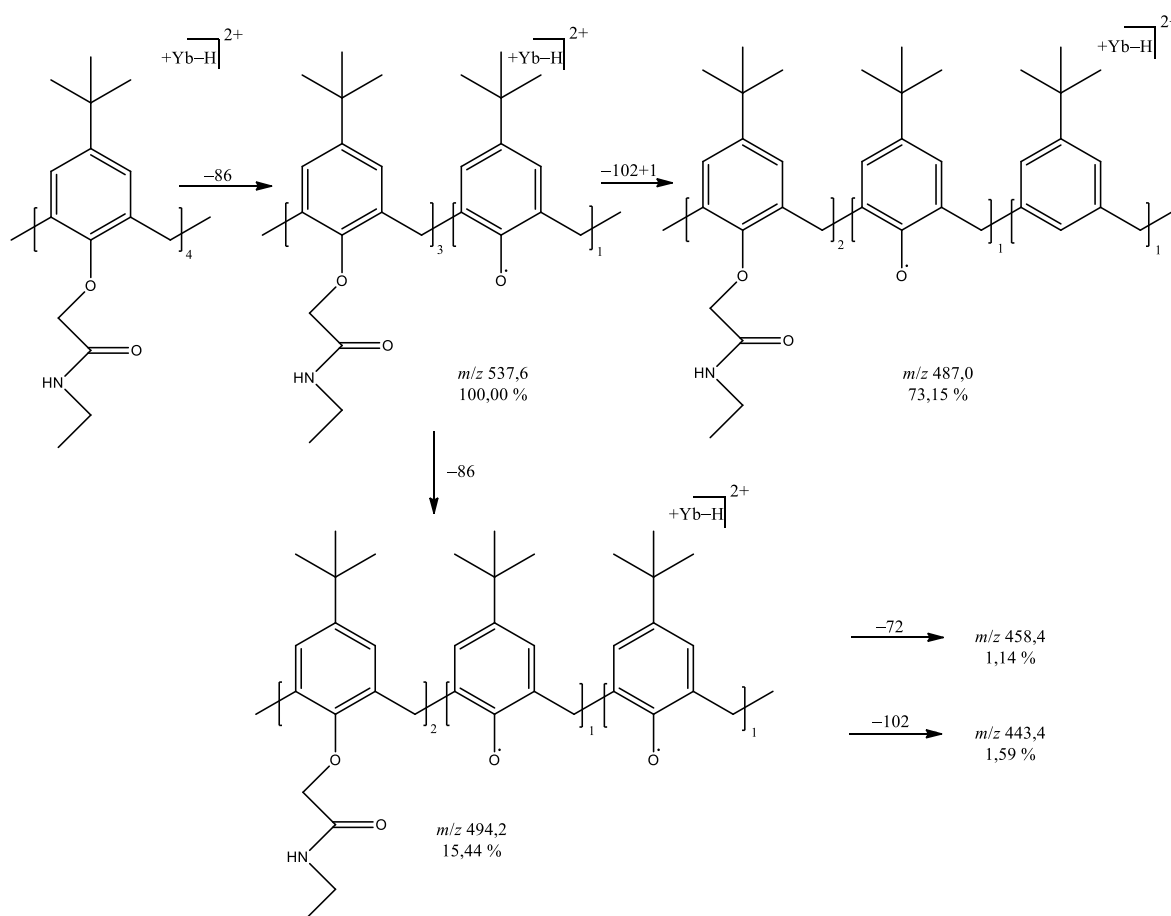


Slika 49. MS/MS spektar iona  $[M+Yb]^{3+}$  ( $m/z = 386,9$ ). Ionizacija ESI+, napon fragmentora 135 V, kolizijski potencijal 7 V.



Slika 50. Shema fragmentiranja kompleksnog iona spoja **2** i  $Yb^{3+}$  ( $[M+Yb]^{3+}$ ,  $m/z = 386,9$ ).

Ion  $[M+Yb-H]^{2+}$  s odgovarajućim signalom pri vrijednosti  $m/z$  od 580,6 također je analiziran tandemnom spektrometrijom masa. Bazni signal pripisan je ionu koji je nastao cijepanjem eterske veze i gubitkom  $C_4H_8NO$  skupine ( $-86$  Da). Uz njega su uočeni i signali koji ukazuju na gubitak  $C_3H_6NO$  ( $-72$  Da) te  $C_4H_8NO_2$  ( $-101$  Da) skupina. Tabličan prikaz spektra masa dostupan je u dodatku (Tablica D8.) dok je shema fragmentacije prikazana na Slici 51.

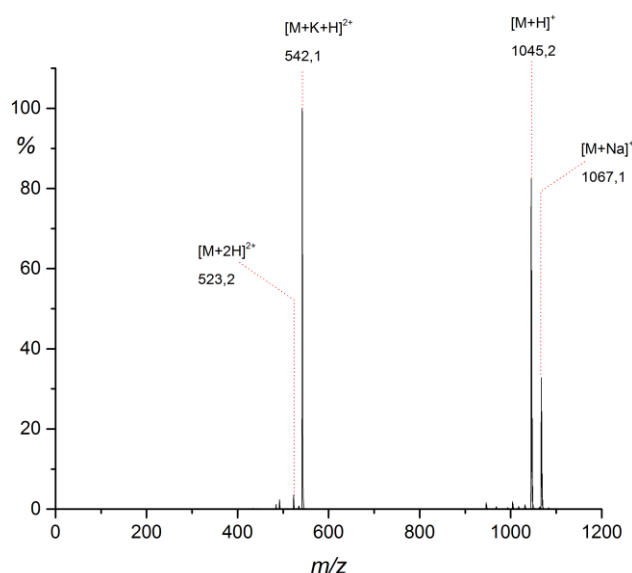


Slika 51. Shema fragmentiranja kompleksnog iona spoja **2** i  $Yb^{3+}$  ( $[M+Yb-H]^{2+}$ ,  $m/z = 580,6$ ).



### 4.3. MS analiza spoja 3

Spektar masa otopine spoja **3** (5,11,17,23-tetra-*tert*-butil-25,26,27,28-tetrakis(*N*-etil-*N*-metil-karbamoilmetoksi)kaliks[4]aren) u acetonitrilu snimljen je u području vrijednosti  $m/z$  od 100 do 2000 jedinica (Slika 52., Tablica 6.). Spektri su snimljeni tehnikom ionizacije elektroraspršenja uz pozitivan način ionizacije, a kao analizator masa korišten je trostruki kvadrupol (instrument **1**). Bazni signal pripisan je dvostruko nabijenom ionu adukta  $[M+K+H]^{2+}$ , a uz njega su kao najintenzivniji signali prisutni signali jednostruko nabijenog protoniranog molekulskog iona  $[M+H]^+$  te signal iona adukta  $[M+Na]^+$ .



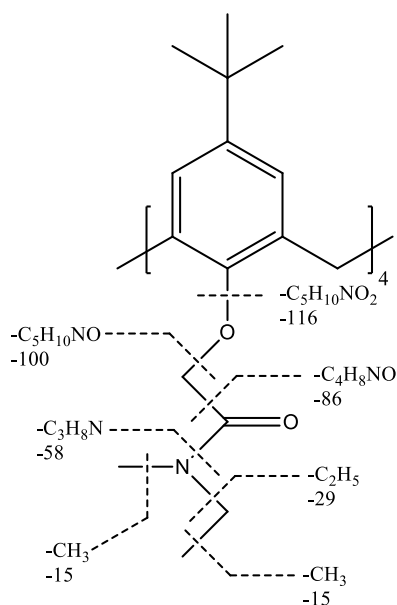
Slika 52. Spektar masa spoja **3** u acetonitrilu. Ionizacija ESI+, napon fragmentora 135 V.

Tablica 6. Točne, nominalne i izmjerene vrijednosti  $m/z$  za spoj **3** u acetonitrilu. Ionizacija ESI+, napon fragmentora 135 V.

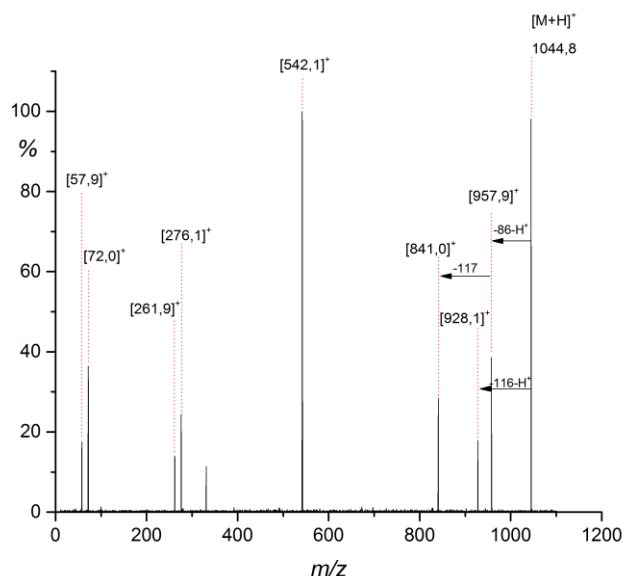
Monoizotropni $m/z$	Nominalni $m/z$	Izmjereni $m/z$	Relativan intenzitet/ %	Asignacija signala
1067,68	1067,50	1067,1	32,83	$[M+Na]^+$
1045,70	1045,50	1045,2	82,42	$[M+H]^+$
542,33	542,50	542,1	100,00	$[M+K+H]^{2+}$
523,35	523,50	523,2	3,57	$[M+2H]^{2+}$
492,29	492,50	492,1	2,39	$[542,1-100]^{2+}$

4.3.1. MS/MS analiza spoja **3**

Primjenom kolizijskih potencijala u rasponu od 10 V do 50 V provedena je MS/MS analiza jednostruko nabijenog protoniranog molekuskog iona  $[M+H]^+$ . Na Slici 53. prikazana su teoretski moguća cijepanja veza u spoju **3**. Osim prikazanih, u nekim slučajevima moguće je cijepanje koje rezultira gubitkom *tert*-butilne skupine ili pak cijepanje unutar kaliks[4]arenskog prstena pri čemu je moguć gubitak jedne ili više podjedinica.

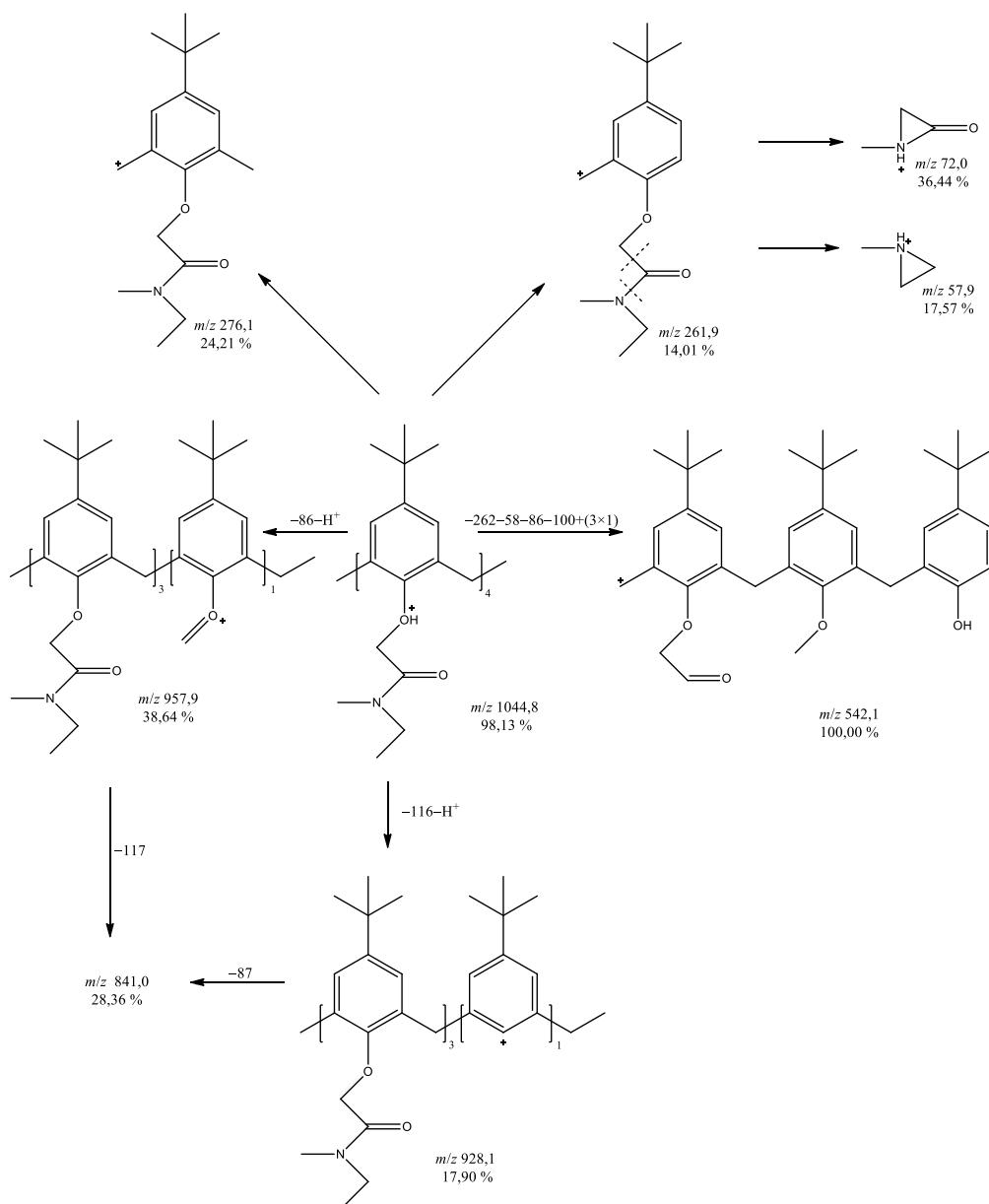


Slika 53. Teoretski moguća cijepanja veza spoja **3** te pridružene nominalne mase.



Slika 54. MS/MS spektar protoniranog spoja **3** ( $m/z = 1044,8$ ). Ionizacija ESI+, napon fragmentora 135 V, kolizijski potencijal 40 V.

Na temelju rezultata tandemne spektrometrije masa zaključeno je da je spoj **3** najstabilniji od sva tri analizirana kaliks[4]arenska derivata. Naime, pri upotrebi kolizijskih potencijala u iznosima od 10, 20 i 30 V fragmentacija je u potpunosti izostajala. Ion  $[M+H]^+$  fragmentiran je primjenom kolizijskog potencijala od 40 V. Kao bazni signal ističe se signal iona pri  $m/z$  542,1 koji nastaje uslijed cijepanja veze unutar kaliksarenskog prstena, što dovodi do gubitka jedne od podjedinica uz dodatni gubitak skupina  $C_3H_8N$  (-58 Da),  $C_4H_8NO$  (-86 Da) te  $C_5H_{10}NO$  (-100 Da) uz premještaj protona, s tri preostale podjedinice. Uz navedeno, u spektru su primjećeni signali koji su pripisani gubitku skupine  $C_5H_{10}NO_2$  (-116 Da) kao i signali koji upućuju na nastanak pozitivno nabijenih vrsti pri nižim vrijednostima  $m/z$ . Spektar masa prikazan je na Slici 54. i u dodatku (Tablica D9.). Shema fragmentiranja prikazana je na Slici 55.



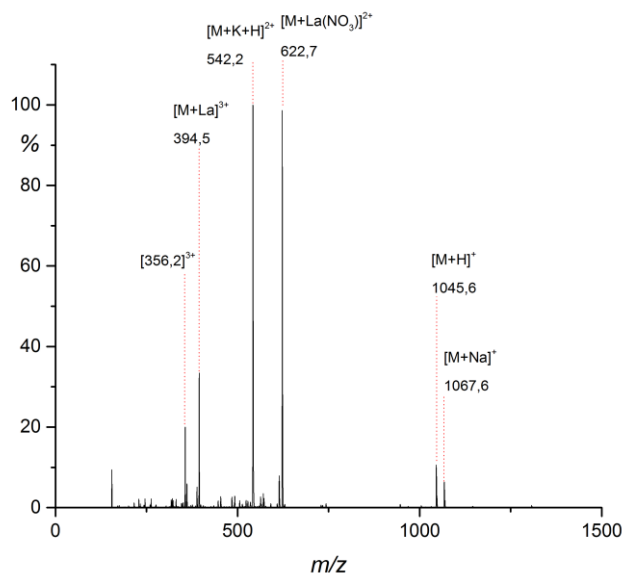
Slika 55. Shema fragmentiranja spoja **3** ( $[M+H]^+$ ,  $m/z = 1044,8$ ).

#### 4.3.2. MS i MS/MS analiza kompleksa spoja **3** i odabranih kationa lantanoida

Za masenospektrometrijsku analizu pripremljene su otopine u kojima su molarni omjeri  $n(\text{spoj } \mathbf{3}):n(\text{lantanoidni kation})$  iznosili 1:1 te 1:10. Spektrofotometrijskim titracijama utvrđeno je da se kompleksiranjem odabranih kationa lantanoida i spoja **3** nastaju kompleksi sastava 1:1.

Na Slici 56. te u Tablici 7. prikazan je spektar masa otopine spoja **3** i  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  molarnog omjera 1:1. Kao signal visokog intenziteta (98,63 %) ističe se signal dvostruko nabijenog iona kompleksa  $[\text{M}+\text{La}(\text{NO}_3)]^{2+}$ . Uz njega je vidljiv i signal trostruko nabijenog iona kompleksa

$[M+La]^{3+}$  manjeg intenziteta. Kao i u prethodnim slučajevima, visokim intenzitetom signala ističu se ioni koji vjerojatno nastaju od navedenog iona cijepanjem eterske C–O veze i gubitkom skupina  $C_5H_{10}NO$  (–100 Da) te  $C_5H_{10}NO_2$  (–115 Da). Bazni signal odgovara prvonavedenom ionu.



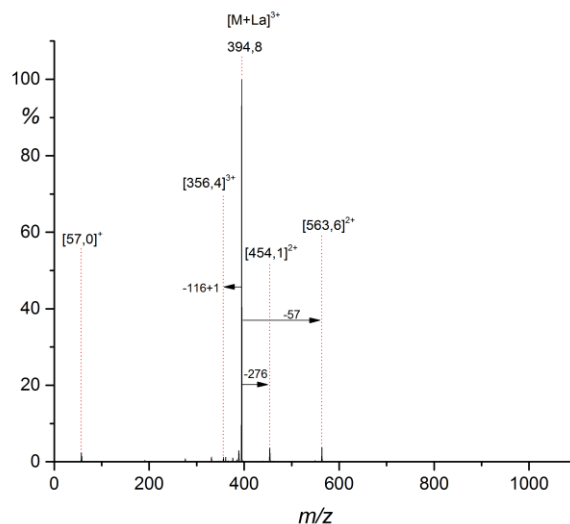
Slika 56. Spektar masa otopine spoja **3** i  $La(NO_3)_3$  u acetonitrilu. Ionizacija ESI+, napon fragmentora 135 V,  $n(\text{spoj } \mathbf{3}):n(La^{3+}) = 1:1$

Tablica 7. Točne, nominalne i izmjerene vrijednosti  $m/z$  za acetonitrilnu otopinu spoja **3** i  $La(NO_3)_3$ . Ionizacija ESI+, napon fragmentora 135 V,  $n(\text{spoj } \mathbf{3}):n(La^{3+}) = 1:1$ .

Monoizotropni $m/z$	Nominalni $m/z$	Izmjerene $m/z$	Relativan intenzitet/ %	Asignacija signala
1067,68	1067,50	1067,6	6,35	$[M+Na]^+$
1045,70	1045,50	1045,6	10,60	$[M+H]^+$
622,79	623,0	622,7	98,63	$[M+La(NO_3)]^{2+}$
591,30	591,50	591,3	0,99	$[M+La-H]^{2+}$
542,33	542,50	542,2	100,0	$[M+K+H]^{2+}$
394,53	394,50	394,5	33,46	$[M+La]^{3+}$
356,18	356,0	356,2	20,02	$[394,5-116+1]^{3+}$

U nastavku rada fragmentiran je ion kompleksa  $[M+La]^{3+}$  pri vrijednostima kolizijskih potencijala od 5 V, 7 V i 20 V kako bi se utvrdio utjecaj kationa lantana na fragmentaciju. Također je provedena i MS/MS analiza dvostruko nabijenog iona kompleksa  $[M+La(NO_3)]^{2+}$  pri kolizijskom potencijalu od 20 V. Kao i kod prethodnog kaliksarenskog derivata, prilikom

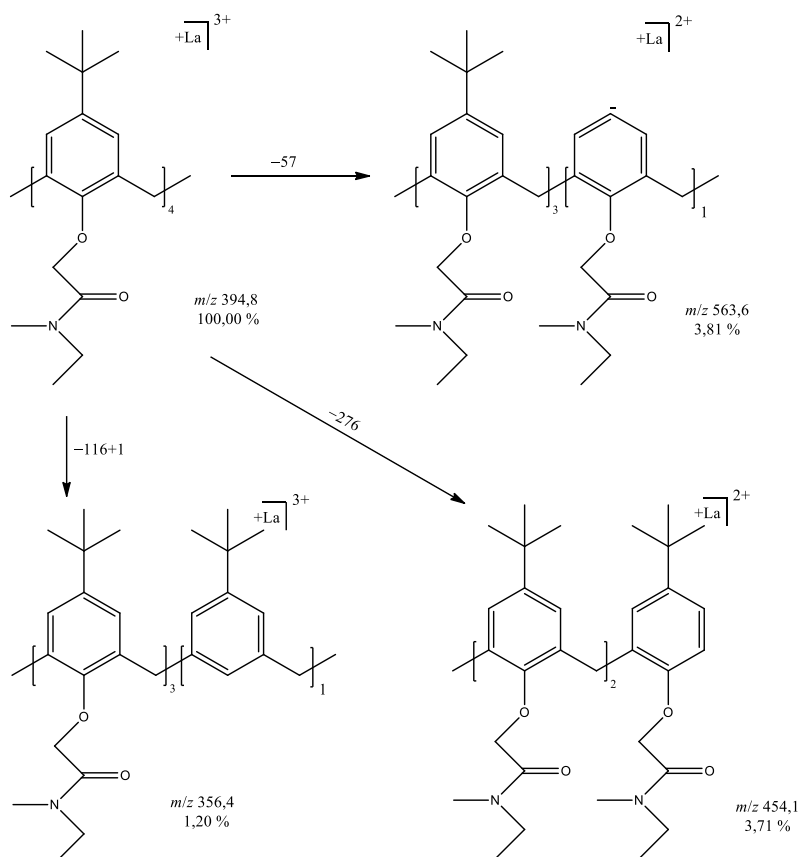
fragmentacije  $[M+La]^{3+}$  najvjerojatnije dolazi do gubitka *tert*-butilne skupine što rezultira ionom sa signalom pri vrijednosti  $m/z$  563,6. Isto tako, uočen je signal koji je pripisan ionu nastalom gubitkom čitave podjedinice, a do koje je došlo uslijed cijepanja veza unutar kaliksarenskog prstena. Signal se nalazi pri vrijednosti  $m/z$  454,1. Spektar masa prikazan je na Slici 57. te u Tablici D10. Shema fragmentiranja prikazana je na Slici 58.



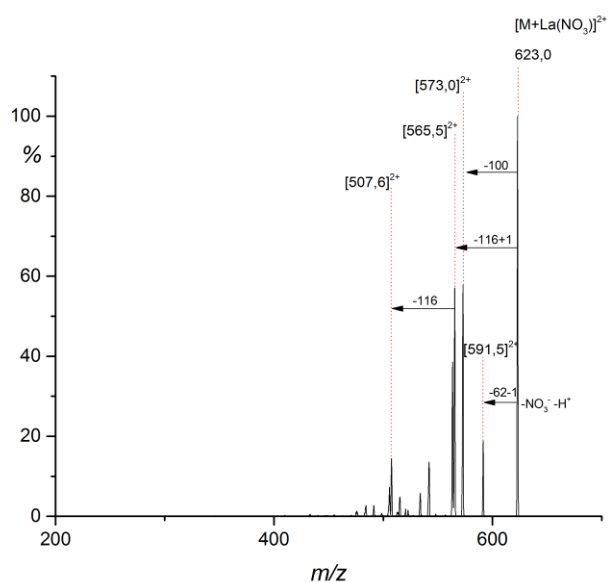
Slika 57. MS/MS spektar iona  $[M+La]^{3+}$  ( $m/z = 394,8$ ). Ionizacija ESI+, napon fragmentora 135 V, kolizijski potencijal 7 V.

Uočena su ista cijepanja kao i pri analizi kompleksnog spoja s ligandom **2** (Slika 41), ali se prema intenzitetima signala može zaključiti da je u plinskoj fazi kompleks spoja **3** i  $La^{3+}$  stabilniji.

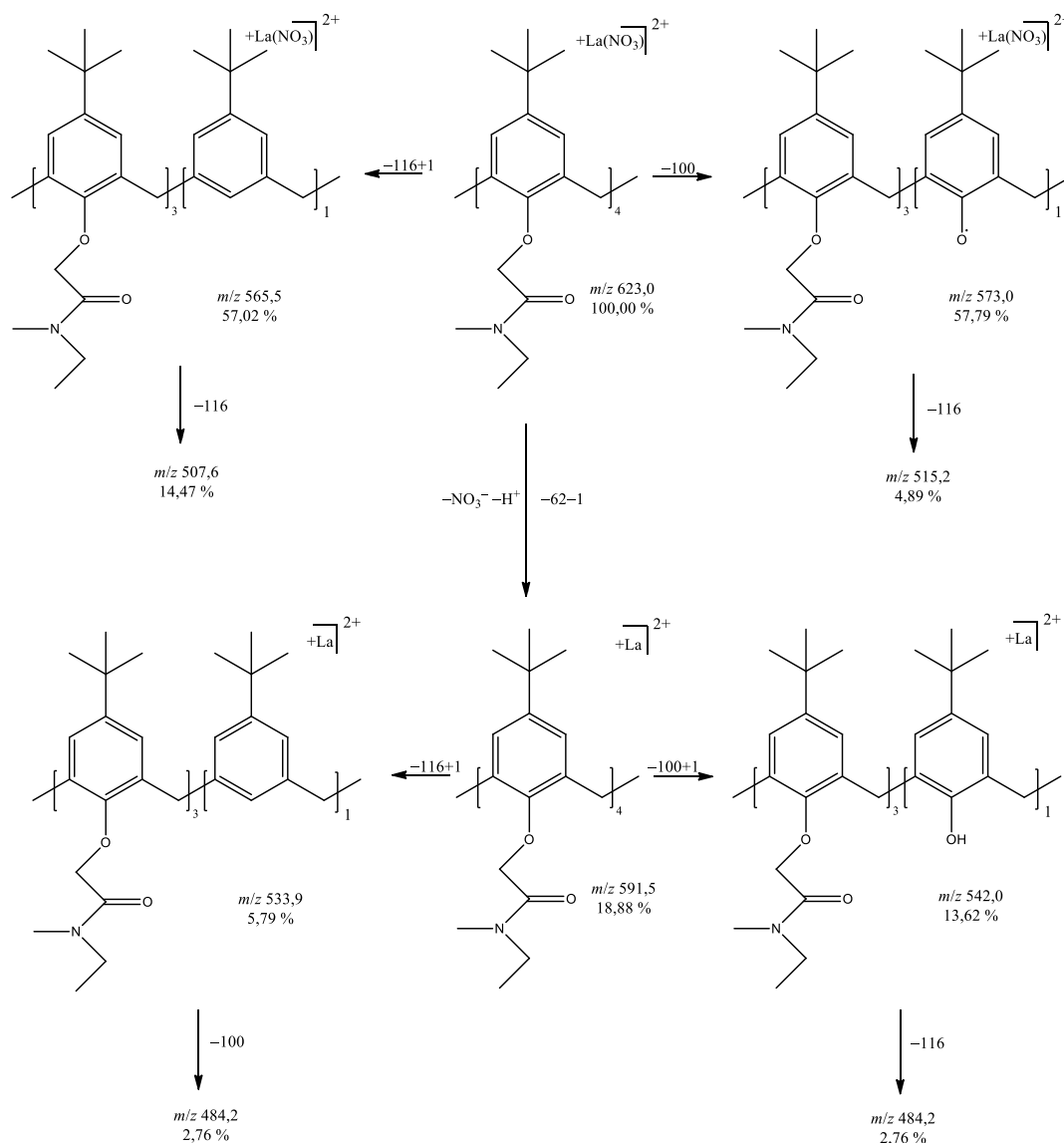
Na Slici 59. prikazan je spektar masa dobiven fragmentiranjem iona  $[M+La(NO_3)]^{2+}$ . U usporedbi sa analognim spektrom masa kompleksa spoja **2** pri istom kolizijskom potencijalu (Tablica D4.) jasno se vidi prisutnost signala iona  $[M+La(NO_3)]^{2+}$  koji ukazuje na njegovu stabilnost. Uz spomenuti signal vidljivi su i signali koji ukazuju na gubitak skupina  $C_5H_{10}NO$  ( $-99/100$  Da) te  $C_5H_{10}NO_2$  ( $-115/116$  Da). Na Slici 60. prikazana je shema fragmentacije navedenog iona. Tablični prikaz pripadnog spektra masa dan je u dodatku (Tablica D11.).



Slika 58. Shema fragmentiranja kompleksnog iona spoja **3** i  $La^{3+}$  ( $[M+La]^{3+}$ ,  $m/z = 394,8$ ).



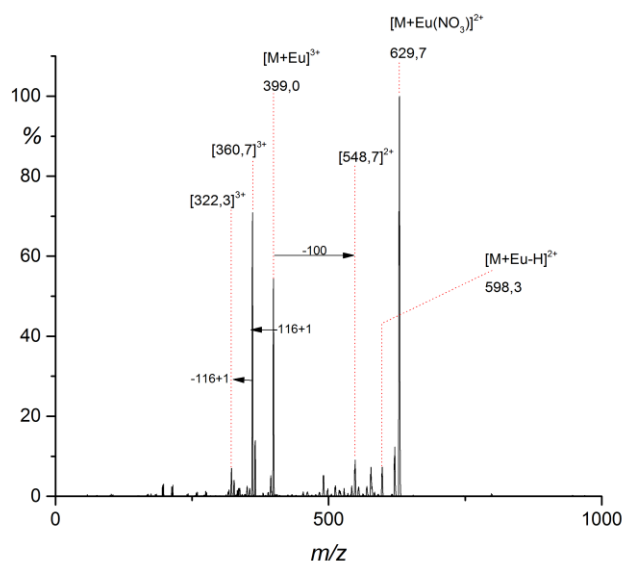
Slika 59. MS/MS spektar iona  $[M+La(NO_3)]^{2+}$  ( $m/z = 623,0$ ). Ionizacija ESI+, napon fragmentora 135 V, kolizijski potencijal 20 V.



Slika 60. Shema fragmentiranja kompleksnog iona spoja **3** i  $La^{3+}$  ( $[M+La(NO_3)]^{2+}$ ,  $m/z = 623,0$ ).

Otopina spoja **3** i  $Eu(NO_3)_3$  pripremljena je na isti način kao i prethodno opisana otopina. Molarni omjeri  $n(\text{spoj } \mathbf{3}):n(Eu^{3+})$  iznosili su 1:1 te 1:10. Na Slici 61. i u Tablici 8. prikazan je spektar masa navedene otopine. Kao bazni signal ističe se signal dvostruko nabijenog iona kompleksa  $[M+Eu(NO_3)]^{2+}$  te se uz njega visokim intenzitetom ističe signal trostruko nabijenog iona kompleksa  $[M+Eu]^{3+}$ . Vidljivi su i signali iona koji nastaju fragmentacijom iona  $[M+Eu]^{3+}$ , a odgovaraju gubicima  $C_5H_{10}NO$  (-100 Da) te  $C_5H_{10}NO_2$  (-115 Da) skupina, slično kao u prethodno opisanom spektru masa otopine spoja **3** i  $La(NO_3)_3$ .



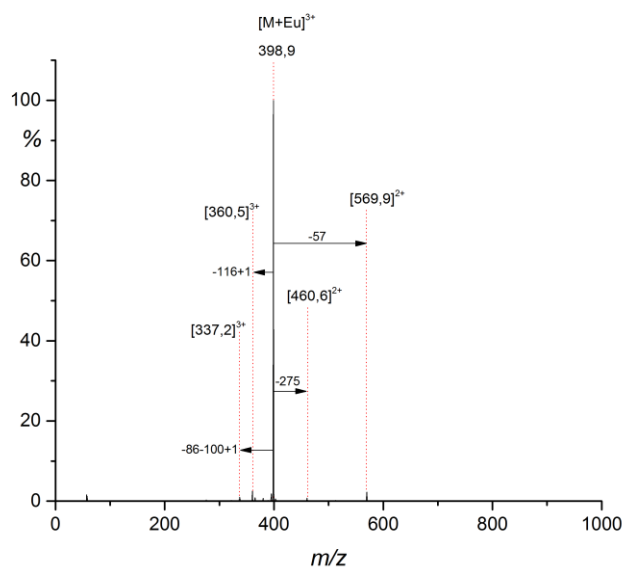


Slika 61. Spektar masa otopine spoja **3** i  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  u acetonitrilu. Ionizacija ESI+, napon fragmentora 135 V,  $n(\text{spoj } \mathbf{3}):n(\text{Eu}^{3+}) = 1:1$ .

Tablica 8. Točne, nominalne i izmjerene vrijednosti  $m/z$  za acetonitrilnu otopinu spoja **3** i  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ . Ionizacija ESI+, napon fragmentora 135 V,  $n(\text{spoj } \mathbf{3}):n(\text{Eu}^{3+}) = 1:1$ .

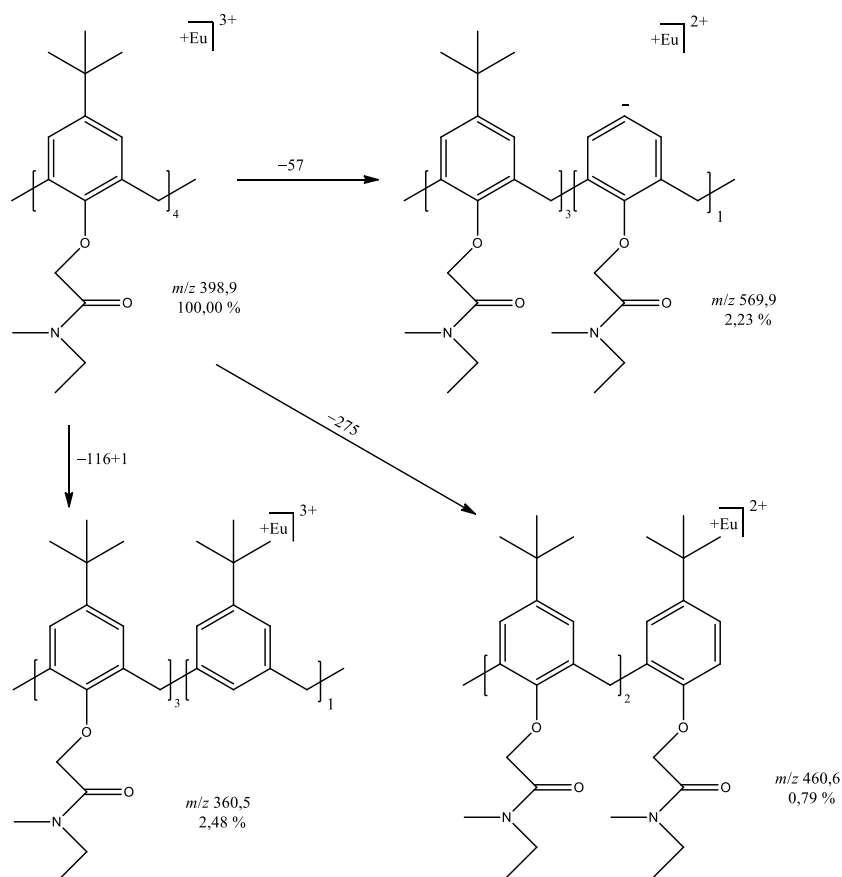
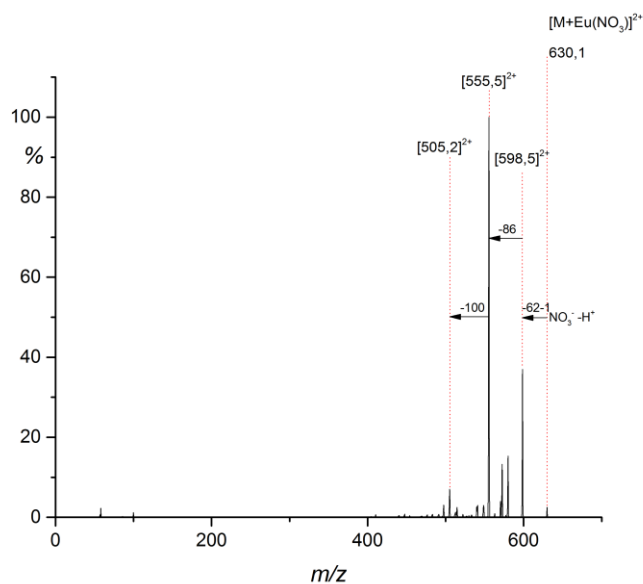
Monoizotropni $m/z$	Nominalni $m/z$	Izmjereni $m/z$	Relativan intenzitet/ %	Asignacija signala
629,80	630,0	629,7	100,00	$[\text{M}+\text{Eu}(\text{NO}_3)]^{2+}$
598,30	598,50	598,3	7,25	$[\text{M}+\text{Eu}-\text{H}]^{2+}$
548,77	549,0	548,7	9,13	$[\text{399,0}-100]^{2+}$
490,23	490,0	490,1	5,26	$[\text{548,7}-117]^{2+}$
399,20	399,0	399,0	54,35	$[\text{M}+\text{Eu}]^{3+}$
365,85	366,0	365,7	13,95	$[\text{399,0}-100]^{3+}$
360,85	361,0	360,7	70,93	$[\text{399,0}-116+1]^{3+}$
322,50	322,50	322,3	7,01	$[\text{360,7}-116+1]^{3+}$

Na trostruko nabijenom ionu kompleksnog spoja  $[\text{M}+\text{Eu}]^{3+}$  provedena je analiza tandemnom spektrometrijom masa kako bi se utvrdio utjecaj kationa europija na fragmentaciju kompleksnog spoja pri kolizijskim potencijalima od 5 V, 7 V i 20 V. MS/MS spektar prikazan je na Slici 62. i u Tablici D12., a shema fragmentiranja na Slici 63.

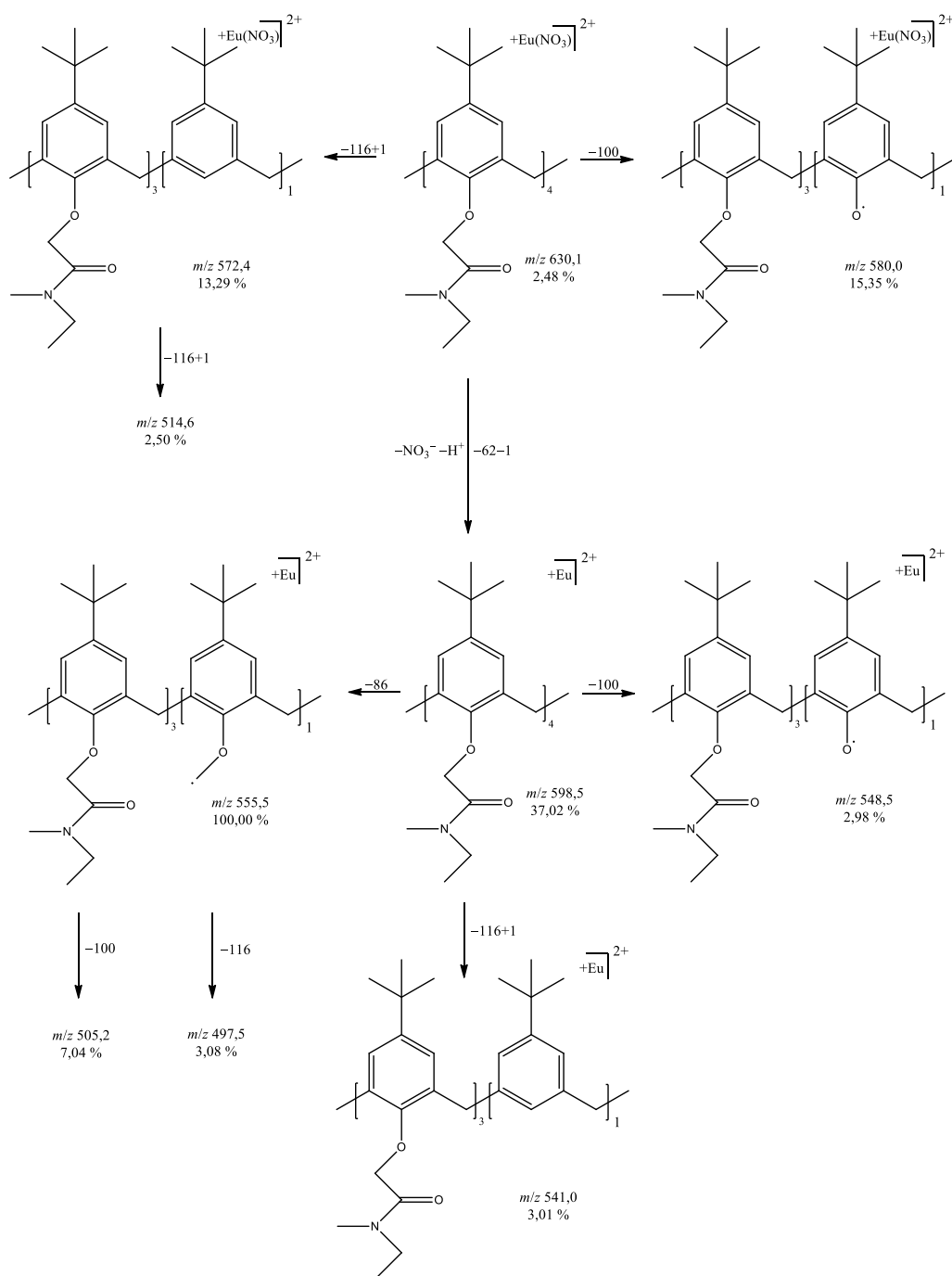


Slika 62. MS/MS spektar iona  $[M+Eu]^{3+}$  ( $m/z = 398,9$ ). Ionizacija ESI+, napon fragmentora 135 V, kolizijski potencijal 7 V.

Slično kao i u prethodnom slučaju, na prikazanom MS/MS spektru iona  $[M+Eu]^{3+}$  uočava se signal pri vrijednosti  $m/z$  od 569,9 koji ukazuje na gubitak *tert*-butilne skupine kao i signal koji ukazuju na cijepanje veza unutar kaliksarenskog prstena i gubitak kompletne podjedinice ( $m/z$  460,6). Ipak, intenziteti ovih signala su nešto niži u usporedbi s odgovarajućim signalima u MS/MS spektru kompleksnog spoja  $[M+La]^{3+}$  koji je prethodno opisan. Najintenzivniji signal nekog od fragmenata bio je signal pripisan gubitku skupine  $C_5H_{10}NO_2$  (-115 Da).

Slika 63. Shema fragmentiranja kompleksnog iona spoja **3** i  $\text{Eu}^{3+}$  ( $[\text{M}+\text{Eu}]^{3+}$ ,  $m/z = 398,9$ ).Slika 64. MS/MS spektar iona  $[\text{M}+\text{Eu}(\text{NO}_3)]^{2+}$  ( $m/z = 630,1$ ). Ionizacija ESI+, napon fragmentora 135 V, kolizijski potencijal 20 V.

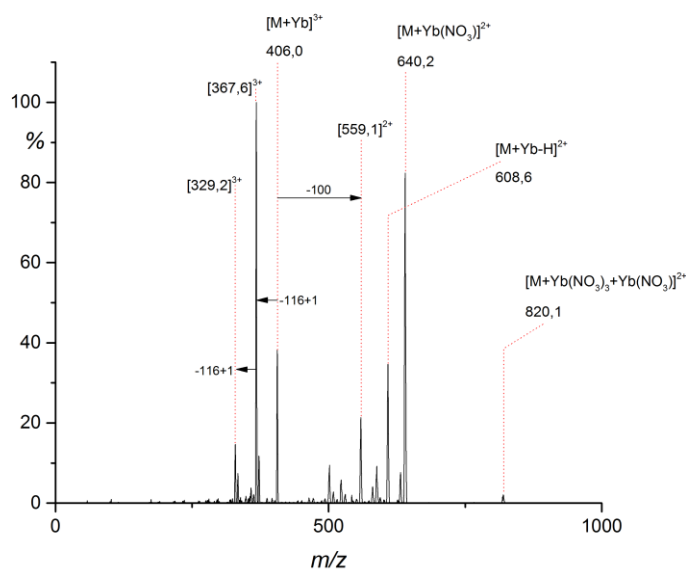
Kao i u prethodnim slučajevima, provedena je MS/MS analiza na kompleksnom ionu  $[M+Eu(NO_3)]^{2+}$  pri kolizijskom potencijalu od 20 V. Spektar je prikazan grafički na Slici 64. te tablično u dodatku (Tablica D13.), a shema fragmentiranja na Slici 65. U usporedbi sa analognim spektrom dobivenim za kompleks spoja **2** pri istom kolizijskom potencijalu, jasno se vidi prisutnost signala koji ukazuje na gubitak nitratne skupine pri  $m/z$  od 598,5. Kao bazni signal ističe se signal iona koji nastaje iz fragmentiranog iona gubitkom skupine  $C_4H_8NO$  (–86 Da). Gubitak ove skupine nije bio uočen u prethodnom slučaju fragmentiranja kompleksa spoja **3** s lantanom, odnosno iona  $[M+La(NO_3)]^{2+}$ . Ostali signali mogu se pripisati gubicima skupina  $C_5H_{10}NO$  (–100 Da) i  $C_5H_{10}NO_2$  (–116/115 Da).



Slika 65. Shema fragmentiranja kompleksnog iona spoja **3** i  $\text{Eu}^{3+}$  ( $[\text{M}+\text{Eu}(\text{NO}_3)]^{2+}$ ,  $m/z = 630,1$ ).

Otopina kompleksa spoj **3** +  $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$  pripremljena je na isti način kao i prethodno opisane otopine s  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  i  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ . Molarni omjeri  $n(\text{spoj } \mathbf{3}):n(\text{Yb}^{3+})$  iznosili su 1:1 te 1:10. Kao i u prethodna dva slučaja, u spektru masa ponovno se ističe signal dvostruko nabijenog iona kompleksa  $[\text{M}+\text{Yb}(\text{NO}_3)]^{2+}$  te signal trostruko nabijenog iona kompleksa

$[M+Yb]^{3+}$ . Signali pri vrijednostima  $m/z$  367,6 i 329,2 pripadaju fragmentnim ionima koji nastaju gubitkom jedne, odnosno dviju skupina  $C_5H_{10}NO_2$  ( $-115$  Da) iona  $[M+Yb]^{3+}$  kao što je i prikazano u grafičkom (Slika 66.) te u tabličnom prikazu (Tablica 9.) spektra masa. Ion pri  $m/z$  367,6 je ujedno i bazni signal.



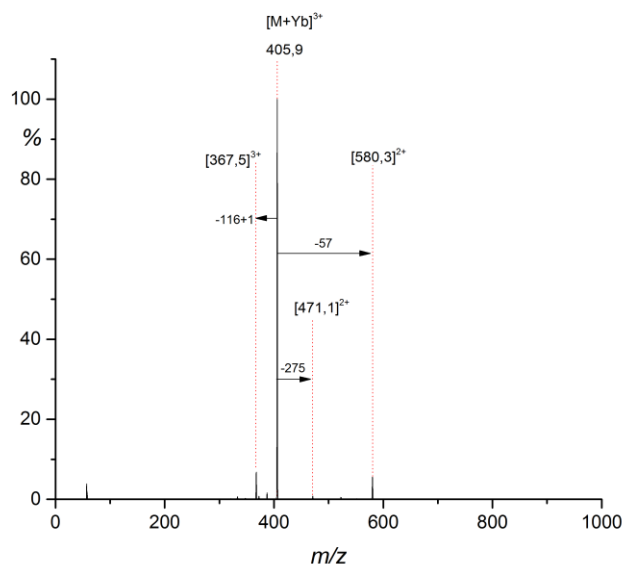
Slika 66. Spektar masa otopine spoja **3** i  $Yb(NO_3)_3$  u acetonitrilu. Ionizacija ESI+, napon fragmentora 135V,  $n(\text{spoj } \mathbf{3}):n(Yb^{3+}) = 1:1$ .

Tablica 9. Točne, nominalne i izmjerene vrijednosti  $m/z$  za acetonitrilnu otopinu spoja **3** i  $Yb(NO_3)_3$ . Ionizacija ESI+, napon fragmentora 135 V,  $n(\text{spoj } \mathbf{3}):n(Yb^{3+}) = 1:1$ .

Monoizotropni $m/z$	Nominalni $m/z$	Izmjereni $m/z$	Relativan intenzitet/ %	Asignacija signala
820,26	820,50	820,1	2,09	$[M+Yb(NO_3)_3+Yb(NO_3)]^{2+}$
640,31	640,50	640,2	82,35	$[M+Yb(NO_3)]^{2+}$
608,81	609,0	608,6	34,65	$[M+Yb-H]^{2+}$
559,28	559,50	559,1	21,39	$[M+Yb-100]^{2+}$
501,75	501,50	501,7	9,49	$[559,1-116+1]^{2+}$
406,21	406,0	406,0	38,22	$[M+Yb]^{3+}$
367,86	368,0	367,6	100,00	$[406,0-116+1]^{3+}$
329,50	329,50	329,2	14,65	$[367,6-116+1]^{3+}$

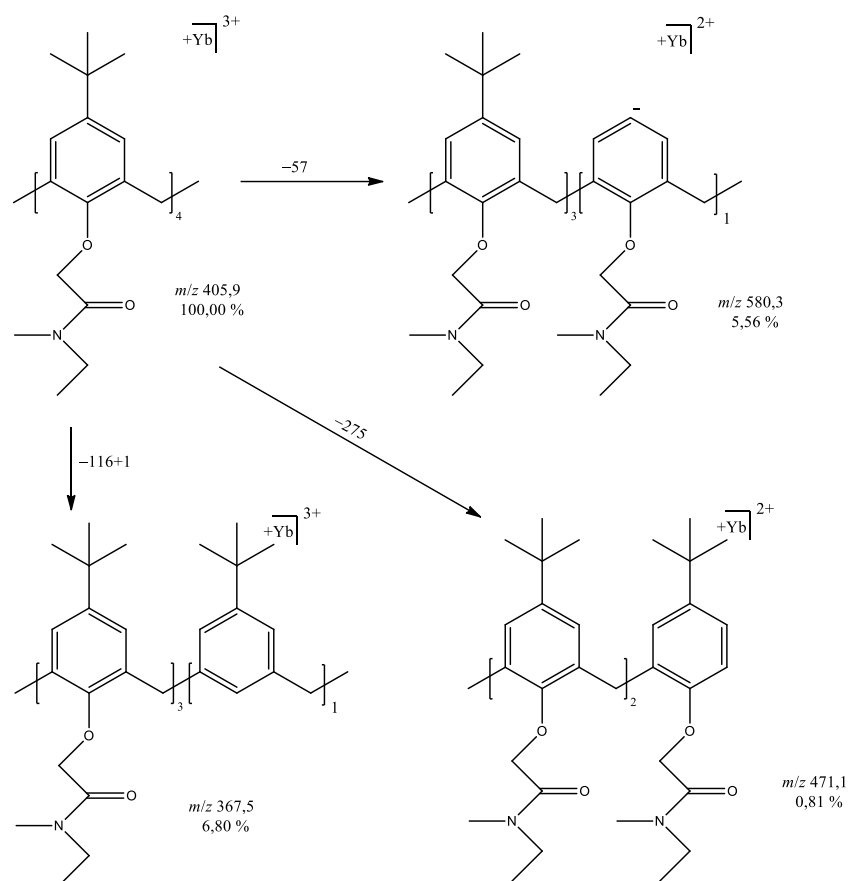
Kako bi se utvrdio utjecaj kationa iterbija na fragmentaciju kompleksnog spoja provedena je tandemna spektrometrija masa na trostruko nabijenom ionu kompleksa  $[M+Yb]^{3+}$  pri

kolizijskom potencijalu od 5 V, 7 V i 20 V. Fragmentacija je provedena i na dvostruko nabijenom ionu kompleksa  $[M+Yb(NO_3)]^{2+}$  pri kolizijskom potencijalu od 15 V.

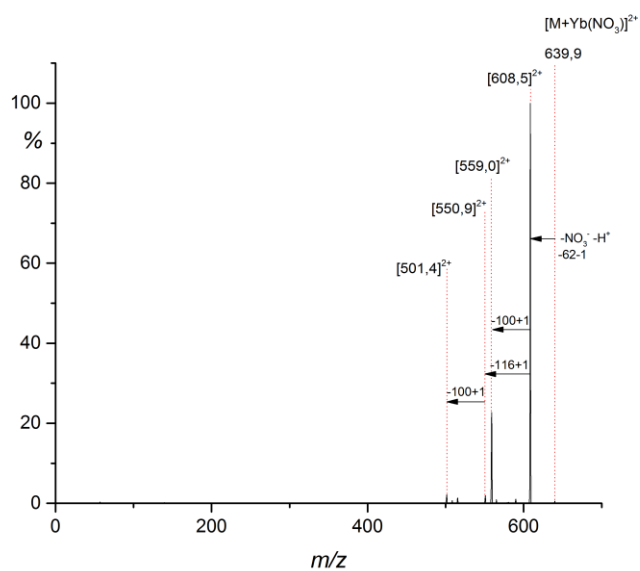


Slika 67. MS/MS spektar iona  $[M+Yb]^{3+}$  ( $m/z = 405,9$ ). Ionizacija ESI+, napon fragmentora 135 V, kolizijski potencijal 7 V.

Spoj  $[M+Yb]^{3+}$  fragmentirao je na već viđen način cijepanjem *tert*-butilne skupine na što ukazuje signal iona pri  $m/z$  580,3. Također, vidljiv je i signal koji je pripisan gubitku skupine  $C_5H_{10}NO_2$  ( $-115$  Da) pri  $m/z$  od 367,5. Identičan način fragmentiranja uočen je i pri fragmentaciji iona kompleksa spoja **3** s  $La^{3+}$ , odnosno  $Eu^{3+}$ ,  $[M+La]^{3+}$  te  $[M+Eu]^{3+}$ . Dobiveni spektar masa prikazan je na Slici 67. te u dodatku (Tablica D14.), dok je shema fragmentiranja prikazana na Slici 68. Pri kolizijskom potencijalu od 20 V signal kompleksnog iona  $[M+Yb]^{3+}$  imao je relativno visok intenzitet u usporedbi sa spektrima masa istih kompleksnih spojeva lantana te europija, što ukazuje na povećanu stabilnost kompleksnog spoja u plinskoj fazi.



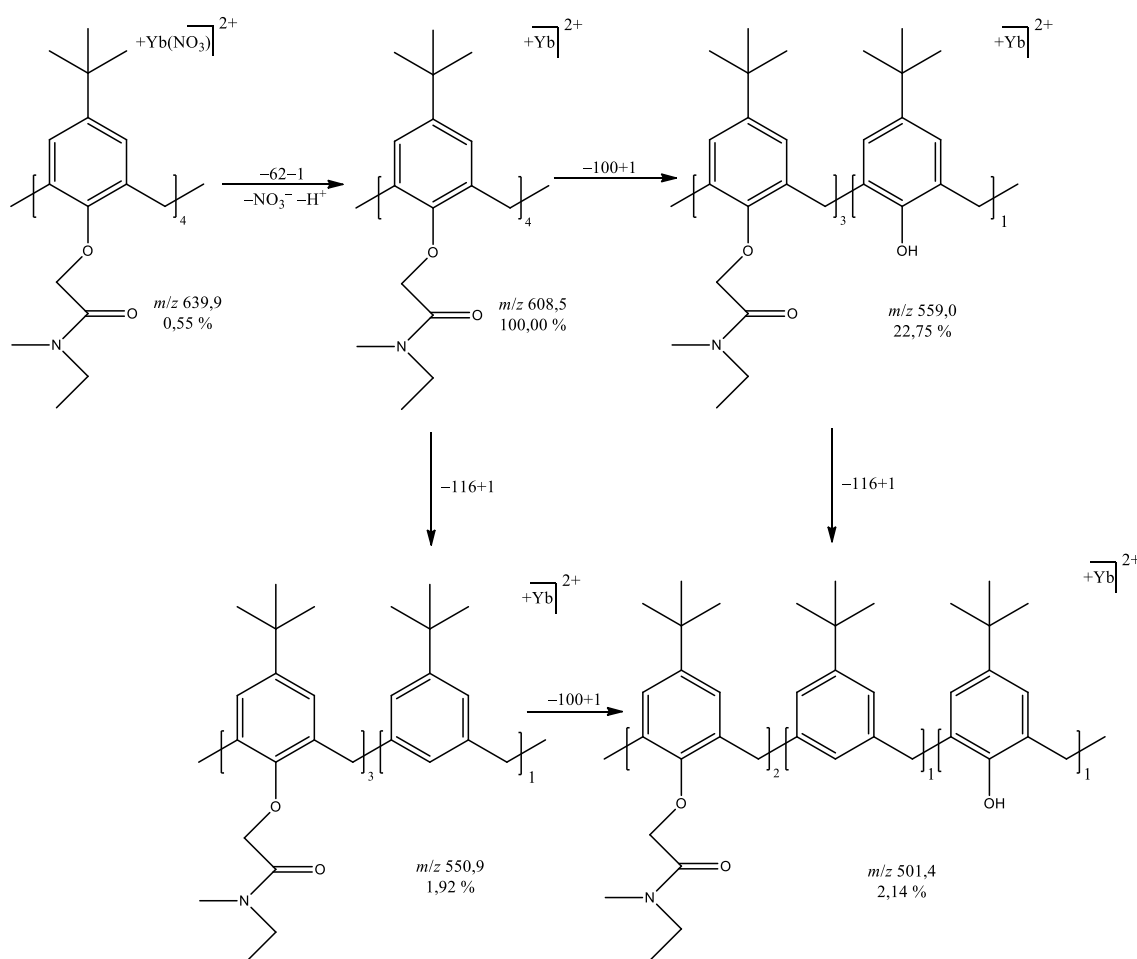
Slika 68. Shema fragmentiranja kompleksnog iona spoja **3** i  $\text{Yb}^{3+}$  ( $[\text{M} + \text{Yb}]^{3+}$ ,  $m/z = 405,9$ ).



Slika 69. MS/MS spektar iona  $[\text{M} + \text{Yb}(\text{NO}_3)]^{2+}$  pri  $m/z = 639,9$  (kolizijski potencijal 15 V) spoja **3**



U spektru masa koji je dobiven tandemnom spektrometrijom masa iona  $[M+Yb(NO_3)]^{2+}$  pri 15 V (Slika 69.), bazni signal pripisan je ionu nastalom uslijed gubitka nitratne skupine, kao što je bilo za očekivati. Od preostalih signala dominantan je onaj pripisan ionu nastalom gubitkom skupine  $C_5H_{10}NO$  ( $-99$  Da) uz premještanje protona. Shema fragmentacije prikazana je na Slici 70., dok je tablični prikaz spektra masa prikazan u dodatku (Tablica D15.).



Slika 70. Shema fragmentiranja kompleksnog iona spoja 3 i  $Yb^{3+}$  ( $[M+Yb(NO_3)]^{2+}$ ,  $m/z = 639,9$ ).

#### 4.4. MS analiza spoja 4

Spektar masa otopine spoja **4** (5,11,17,23,29,35-heksa-*tert*-butil-37,38,39,40,41,42-heksakis-[(etoksikarbonil)metoksi]-kaliks[6]aren) u acetonitrilu, snimljen je u području vrijednosti  $m/z$  od 50 do 2500 jedinica. Spektar je snimljen tehnikom ionizacije elektroraspršenja uz pozitivan način ionizacije, a kao analizator masa korištena je trodimenzijska ionska stupica (instrument **2**). Podaci o masama te asignacija signala prikazana je u Tablici 10.

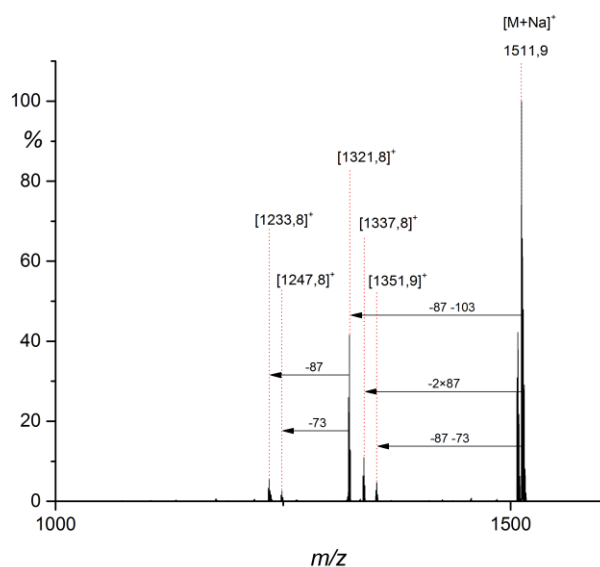
Tablica 10. Točne, nominalne i izmjerene vrijednosti  $m/z$  za spoj **4** u acetonitrilu. Ionizacija ESI+.

Monoizotropni $m/z$	Nominalni $m/z$	Izmjereni $m/z$	Relativan intenzitet/ %	Asignacija signala
1549,79	1550,0	1549,9	6,10	$[M+K+Na-H]^+$
1527,81	1528,0	1527,9	33,17	$[M+K]^+$
1511,84	1512,0	1511,9	97,68	$[M+Na]^+$
1506,88	1507,0	1507,0	45,40	$[M+NH_4]^+$
1489,85	1490,0	1489,9	15,77	$[M+H]^+$
775,40	775,50	775,4	12,48	$[M+K+Na]^{2+}$
767,41	767,50	767,5	13,04	$[M+2Na]^{2+}$
764,41	764,50	764,5	19,36	$[M+K+H]^{2+}$
745,43	745,50	745,5	2,91	$[M+2H]^{2+}$

Kao bazni signal ističe se signal jednostruko nabijenog iona adukta  $[M+Na]^+$ . Uz spomenuti signal, u spektru su prisutni intenzivni signali jednostruko nabijenih iona adukata poput  $[M+NH_4]^+$  i  $[M+K]^+$ , kao i dvostruko nabijenog iona adukta  $[M+K+H]^+$ . Vidljiv je i signal protoniranog iona  $[M+H]^+$  pri  $m/z$  1489,9 relativno visokog intenziteta (~ 16 %).

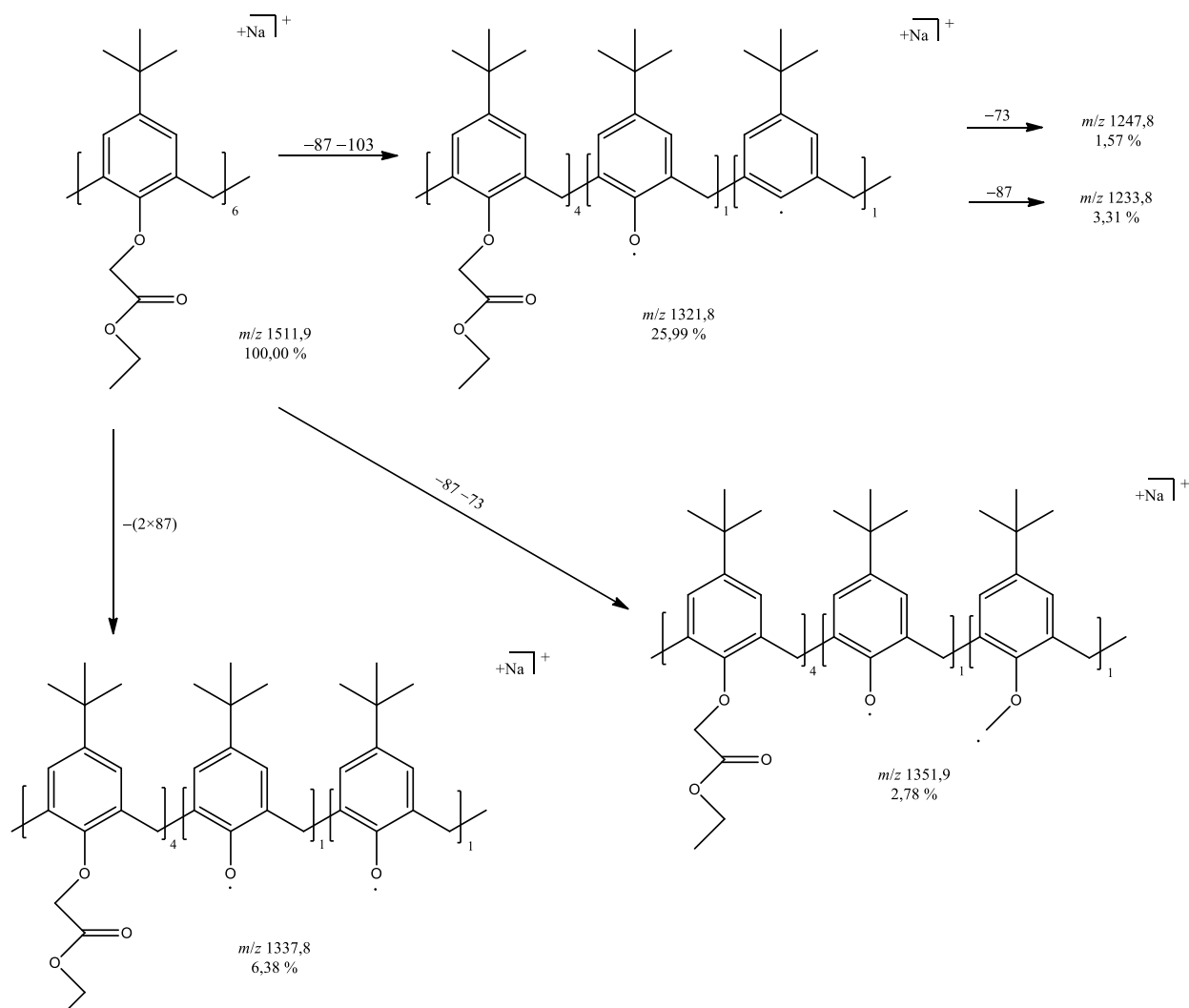
#### 4.4.1. MS/MS analiza spoja 4

Tandemna spektrometrija masa (MS/MS) provedena je na jednostruko nabijenom ionu adukta  $[M+Na]^+$  pri kolizijskom potencijalu od 0,8 V (Slika 71., Tablica D16.) te na jednostruko nabijenom ionu adukta  $[M+K]^+$  pri kolizijskom potencijalu od 1,0 V. Budući da se radi o kaliks[6]arenskom analogu spoja **1**, teoretski moguća cijepanja veza su istovjetna i prikazana su na Slici 33.

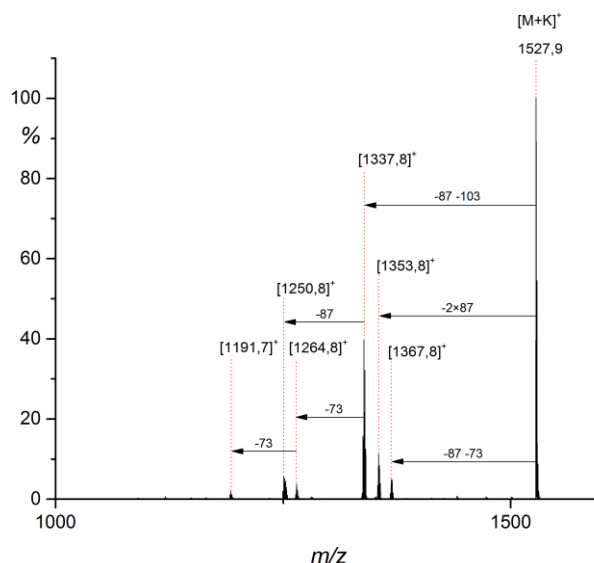


Slika 71. MS/MS spektar iona  $[M+Na]^+$  ( $m/z = 1511,9$ ). Ionizacija ESI+, kolizijski potencijal 0,8 V.

Vidljivo je da prilikom fragmentiranja iona adukta  $[M+Na]^+$  dolazi do homolitičkog cijepanja veza uz nastajanje radikalnih vrsta. Signal pri  $m/z$  1321,8 pripisan je ionu koji nastaje gubicima  $C_4H_7O_2$  (-87 Da) te  $C_4H_7O_3$  (-103 Da) skupina. Uz navedene gubitke, uočena su i cijepanja koja asociraju na gubitak  $C_3H_5O_2$  (-73 Da) skupina. Shema fragmentiranja prikazana je na Slici 72.

Slika 72. Shema fragmentiranja spoja 4 ( $[M+Na]^+$ ,  $m/z = 1511,9$ ).

U MS/MS spektru iona adukta  $[M+K]^+$  vidljiva su istovjetna homolitička cijepanja veza kao i u prethodno opisanom spektru masa iona adukta  $[M+Na]^+$ . Ponovno je vidljiv signal koji je pripisan gubicima  $C_4H_7O_2$  ( $-87$  Da) te  $C_4H_7O_3$  ( $-103$  Da) skupina. Spektar masa prikazan je u na Slici 73. te u Tablici D17.



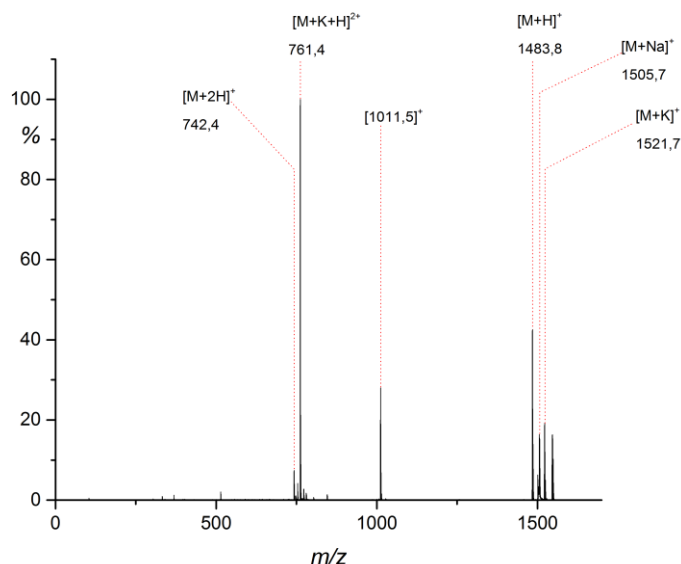
Slika 73. MS/MS spektar iona  $[M+K]^+$  ( $m/z = 1527,9$ ). Ionizacija ESI+, kolizijski potencijal 1,0 V.

Kao što je već i navedeno, spoj **4** je kaliks[6]arenski analog spoja **1**. Budući da kod spoja **1** nije primjećeno nastajanje kompleksnih spojeva s odabranim kationima lantanoida isto se očekivalo i u slučaju spoja **4**. Takva očekivanja potvrđena su spektrofotometrijskim titracijama s otopinama soli odabranih kationa lantanoida prilikom kojih nije primjećeno nastajanje kompleksnih spojeva, baš kao i u slučaju spektrofotometrijskih titracija spoja **1**.

#### 4.5. MS analiza spoja 5

Spektar masa otopine spoja **5** (5,11,17,23,29,35-heksa-*tert*-butil-37,38,39,40,41,42-heksakis(*N*-etil-karabamoilmetoksi)kaliks[6]aren) u acetonitrilu, snimljen je u području vrijednosti  $m/z$  od 50 do 2500 jedinica. Spektar je snimljen tehnikom ionizacije elektroraspršenja uz pozitivan način ionizacije, a kao analizator masa korištena je trodimenzijska ionska stupica (instrument **2**). Dobiveni spektar masa prikazan je na Slici 74. i u Tablici 11. Kao bazni signal, ističe se signal dvostruko nabijenog iona adukta  $[M+K+H]^{2+}$ . S relativno visokim intenzitetom ističu se signali protoniranog iona  $[M+H]^+$  te signali jednostruko nabijenih iona adukata  $[M+Na]^+$  i  $[M+K]^+$ . Signal iona pri vrijednosti  $m/z$  1011,5

pripisan je ionu koji najvjerojatnije nastaje od iona  $[M+Na]^+$ , gubitkom dvije podjedinice uslijed cijepanja veza unutar kaliksarenskog prstena.



Slika 74. Spektar masa spoja **5** u acetonitrilu. Ionizacija ESI+.

Tablica 11. Točne, nominalne i izmjerene vrijednosti  $m/z$  za spoj **5** u acetonitrilu. Ionizacija ESI+.

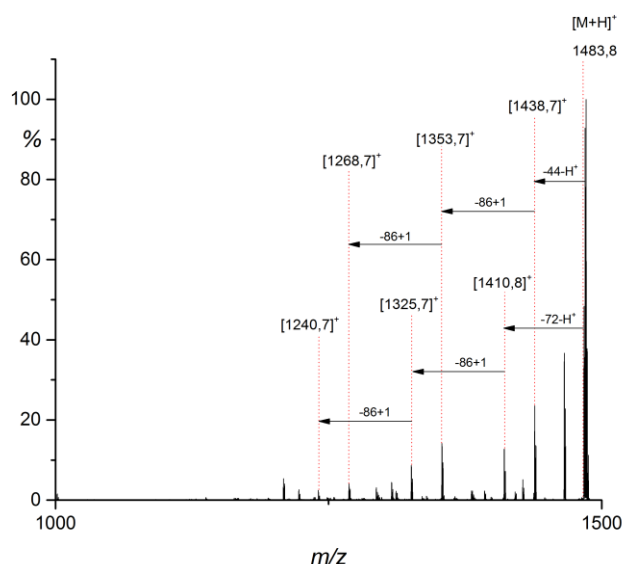
Monoizotropni $m/z$	Nominalni $m/z$	Izmjereni $m/z$	Relativan intenzitet/ %	Asignacija signala
1546,98	1547,0	1546,7	16,33	$[M+NH_4COOH+H]^+$
1521,91	1522,0	1521,7	18,69	$[M+K]^+$
1505,93	1506,0	1505,7	16,37	$[M+Na]^+$
1500,98	1501,0	1500,8	6,32	$[M+NH_4]^+$
1483,95	1484,0	1483,8	42,32	$[M+H]^+$
1011,62	1011,50	1011,5	28,06	$[1505,7-(2 \cdot 247)]^+$
772,45	772,50	772,4	2,74	$[M+K+Na]^{2+}$
761,46	761,50	761,4	98,49	$[M+K+H]^{2+}$
753,47	753,50	753,4	4,19	$[M+Na+H]^{2+}$
742,48	742,50	742,4	7,15	$[M+2H]^{2+}$

Spektar masa otopine spoja **5** snimljen je i korištenjem instrumenta **1** uz ionizaciju elektroraspršenjem uz pozitivan način rada, a kao analizator masa korišten je trostruki kvadrupol. Kao bazni signal u spektru masa ističe se signal dvostruko protoniranog iona  $[M+2H]^+$ , a uz njega se s relativno visokim intenzitetom ističu signali jednostruko

protoniranog iona  $[M+H]^+$ , jednostruko nabijenog iona adukta  $[M+Na]^+$  te dvostruko nabijenih iona adukata  $[M+Na+H]^{2+}$  i  $[M+K+H]^{2+}$ .

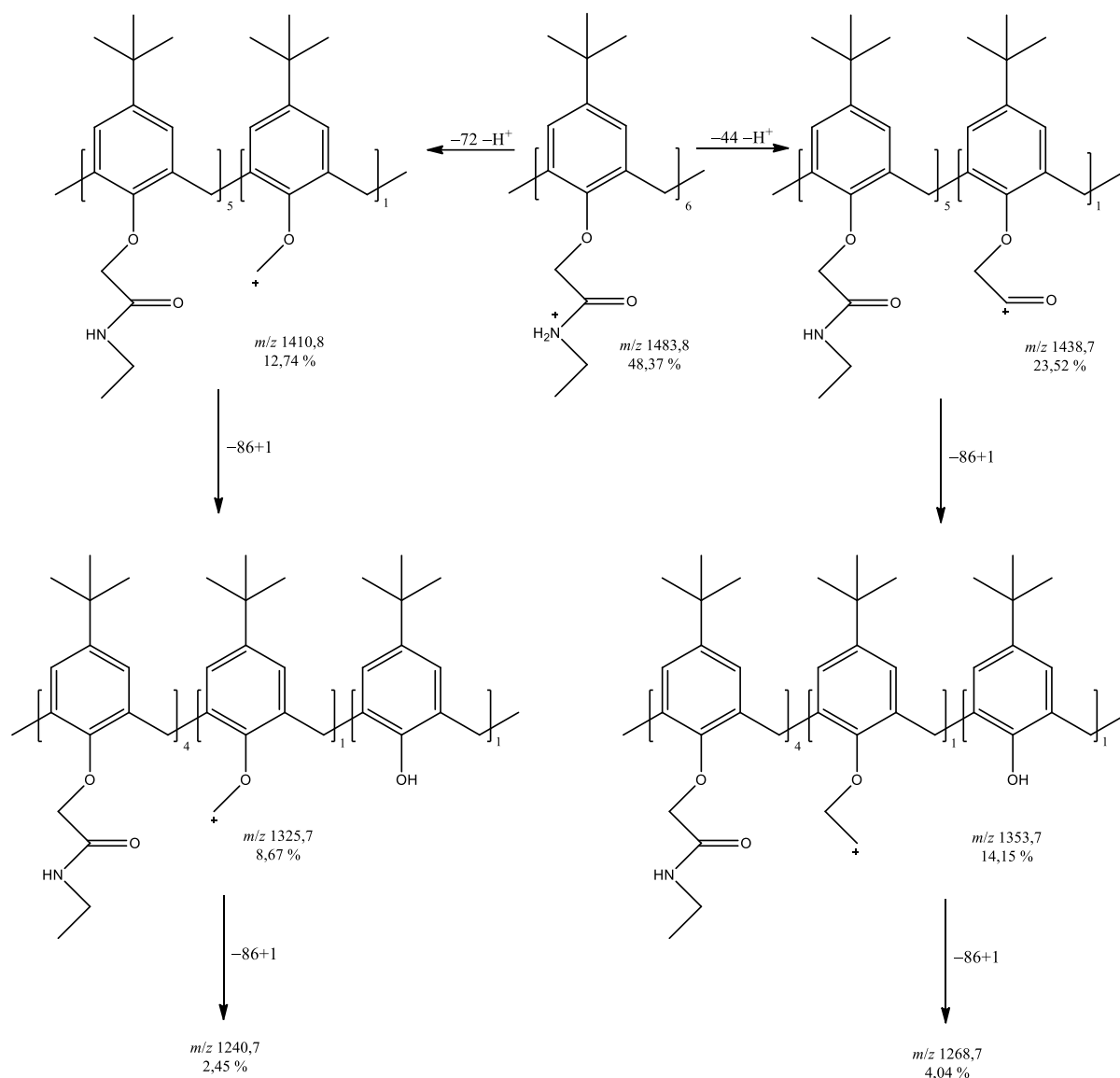
#### 4.5.1. MS/MS analiza spoja 5

Tandemna spektrometrija masa (MS/MS) provedena je na jednostruko protoniranom ionu  $[M+H]^+$  pri kolizijskom potencijalu od 0,8 V (Slika 75., Tablica D18.) te na jednostruko nabijenom ionu adukta  $[M+Na]^+$  pri kolizijskom potencijalu od 1,0 V. Budući da se radi o kaliks[6]arenskom analogu spoja 2, teoretski moguća cijepanja veza su istovjetna i prikazana su na Slici 37.



Slika 75. MS/MS spektar protoniranog iona spoja 5 ( $m/z = 1483,8$ ). Ionizacija ESI+, kolizijski potencijal 0,8 V.

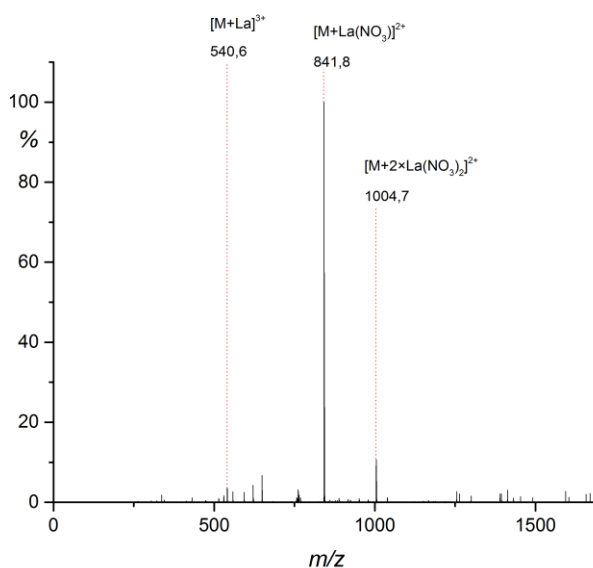
U prikazanom spektru masa kao bazni signal ističe se signal iona koji nastaje gubitkom skupine  $C_2H_6N$  ( $-45$  Da). Od ostalih signala najintenzivniji su oni koji odgovaraju gubicima  $C_3H_6NO$  ( $-73$  Da) te  $C_4H_8NO$  ( $-85$  Da) skupina. Shema fragmentiranja prikazana je na Slici 76.

Slika 76. Shema fragmentiranja spoja 5 ( $[M+H]^+$ ,  $m/z = 1483,8$ ).



#### 4.5.2. MS i MS/MS analiza kompleksa spoja **5** i odabranih kationa lantanoida

Masenospektrometrijska analiza provedena je na pripremljenim otopinama u kojima je molarni omjer  $n(\text{spoj } \mathbf{5}):n(\text{lantanoidni kation})$  iznosio 1:10 (instrument **1**) na osnovu podataka koji su dobiveni spektrofotometrijskim mjerenjima, a u kojima je utvrđeno da kompleksiranjem odabranih kationa lantanoida i spoja **5** nastaju kompleksi sastava 1:1. Analiza na instrumentu **2** provedena je na pripremljenim otopinama u kojima je molarni omjer  $n(\text{spoj } \mathbf{5}):n(\text{lantanoidni kation})$  iznosio 1:5 uz korištenje otopine spoja **5** ishodne koncentracije ( $c \approx 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ). Zbog poteškoća prilikom ispiranja instrumenta **2** nakon korištenja otopina tako visokih koncentracija, ishodne otopine spojeva **6** i **7** je bilo potrebno razrijediti ( $c \approx 1 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ ) te je pri tolikom razrijeđenju bilo nemoguće postići nastanak kompleksnih spojeva u otopinama u kojima je molarni omjer  $n(\text{spoj } \mathbf{6}, \mathbf{7}):n(\text{lantanoidni kation})$  iznosio manje od 1:50. Takav suvišak lantanoidnih kationa u nekim slučajevima je utjecao na složenost dobivenih spektara masa.



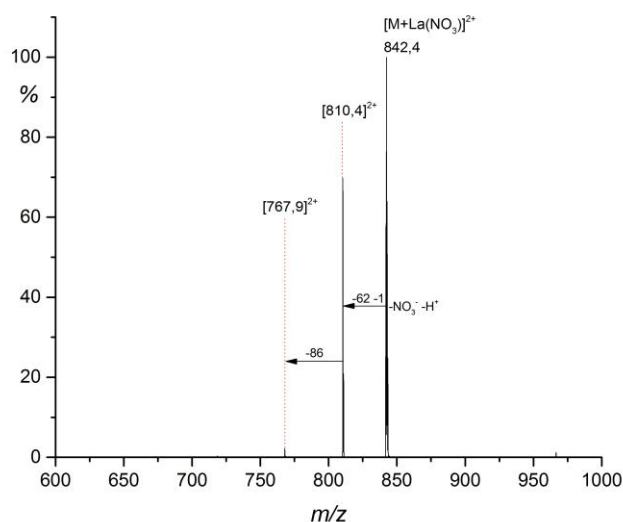
Slika 77. Spektar masa otopine spoja **5** i  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  u acetonitrilu. Ionizacija ESI+,  $n(\text{spoj } \mathbf{5}):n(\text{La}^{3+}) = 1:5$ .

Tablica 12. Točne, nominalne i izmjerene vrijednosti  $m/z$  za acetonitrilnu otopinu spoja **5** i  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ . Ionizacija ESI+,  $n(\text{spoj } \mathbf{5}):n(\text{La}^{3+}) = 1:5$ .

Monoizotropni $m/z$	Nominalni $m/z$	Izmjereni $m/z$	Relativan intenzitet/ %	Asignacija signala
1004,35	1004,50	1004,2	9,10	$[\text{M}+2\cdot\text{La}(\text{NO}_3)_2]^{2+}$
841,92	842,0	841,8	100,00	$[\text{M}+\text{La}(\text{NO}_3)]^{2+}$
761,46	761,50	761,4	3,21	$[\text{M}+\text{K}+\text{H}]^{2+}$
648,91	649,0	648,8	5,27	$[\text{M}+\text{La}(\text{NO}_3)+\text{La}(\text{NO}_3)_2]^{3+}$
540,62	540,50	540,6	3,51	$[\text{M}+\text{La}]^{3+}$

Na Slici 77. te u Tablici 12. prikazan je spektar masa otopine spoja **5** i  $\text{La}(\text{NO}_3)$  molarnog omjera 1:5 koji je dobiven korištenjem instrumenta **2**. Kao bazni signal ističe se onaj dvostruko nabijenog iona kompleksa  $[\text{M}+\text{La}(\text{NO}_3)]^{2+}$ , dok je signal trostruko nabijenog iona  $[\text{M}+\text{La}]^{3+}$  relativno nizak. U spektru masa otopine spoja **5** i  $\text{La}(\text{NO}_3)$  molarnog omjera 1:10 dobivenog korištenjem instrumenta **1**, signali ova dva iona približno su jednakih intenziteta (~ 29 %).

Tandemnom spektrometrijom masa analizirana su oba spomenuta iona.

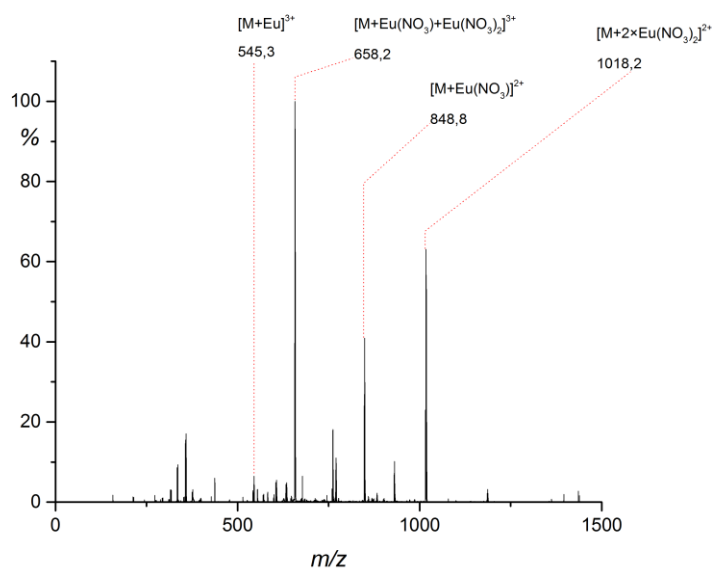


Slika 78. MS/MS spektar iona  $[\text{M}+\text{La}(\text{NO}_3)]^{2+}$  ( $m/z = 842,4$ ). Ionizacija ESI+, kolizijski potencijal 0,18 V.

Na Slici 78. prikazan je MS/MS spektar dvostruko nabijenog iona  $[\text{M}+\text{La}(\text{NO}_3)]^{2+}$  koji je dobiven uz korištenje kolizijskog potencijala od 0,18 V. Vidljivo je da dolazi do gubitka

nitratne skupine (–63 Da). Uočen je i signal koji je pripisan ionu koji nastaje gubitkom  $C_4H_8NO$  skupine (–86 Da). Ovakav rezultat potvrđen je  $MS^3$  analizom iona koji odgovara gubitku nitratne skupine te je ponovno uočen signal koji odgovara spomenutom gubitku  $C_4H_8NO$  skupine (Slika D1.)

U dodatku (Tablica D19.) prikazan je spektar masa dobiven  $MS/MS$  analizom trostruko nabijenog iona  $[M+La]^{3+}$  pri kolizijskom potencijalu od 0,18 V. Uočeni su signali dvostruko nabijenih iona koji su pripisani gubicima *tert*-butilne skupine (–57 Da), kao i gubicima jedne, odnosno dvije kaliksarenske podjedinice uslijed cijepanja unutar kaliksarenskog prstena. Ovakav način fragmentiranja uočen je i kod prethodno obrađenog, trostruko nabijenog kompleksa spoja **2** (kaliks[4]arenski analog spoja **5**) s kationom  $La^{3+}$ . Ostali signali pripisani su trostruko i dvostruko nabijenim ionima koji odgovaraju gubicima  $C_4H_8NO_2$  (–101/2 Da),  $C_4H_8NO$  (–86 Da),  $C_3H_6NO$  (–72 Da) te  $C_2H_6N$  (–44 Da) skupina.



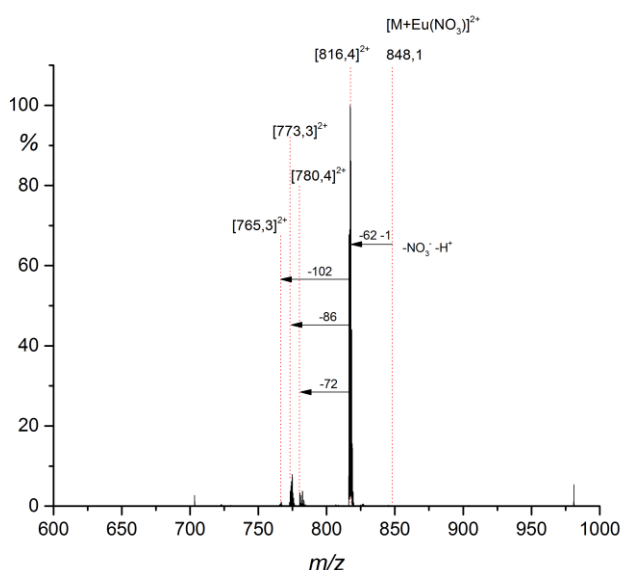
Slika 79. Spektar masa otopine spoja **5** i  $Eu(NO_3)_3$  u acetonitrilu. Ionizacija ESI+,  $n(\text{spoj } \mathbf{5}):n(Eu^{3+}) = 1:5$ .

Tablica 13. Točne, nominalne i izmjerene vrijednosti  $m/z$  za acetonitrilnu otopinu spoja **5** i  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ . Ionizacija ESI+,  $n(\text{spoj } \mathbf{5}):n(\text{Eu}^{3+}) = 1:5$ .

Monoizotropni $m/z$	Nominalni $m/z$	Izmjereni $m/z$	Relativan intenzitet/ %	Asignacija signala
1018,37	1018,50	1018,2	56,15	$[\text{M}+2 \times \text{Eu}(\text{NO}_3)_2]^{2+}$
931,86	932,0	931,8	4,65	$[1018,2-(2 \cdot 86)]^{2+}$
848,93	849,0	848,8	40,89	$[\text{M}+\text{Eu}(\text{NO}_3)]^{2+}$
771,21	771,0	771,1	8,38	$[1018,2-(2 \cdot 247)]^{2+}$
761,46	761,50	761,4	17,90	$[\text{M}+\text{K}+\text{H}]^{2+}$
658,25	658,0	658,2	89,84	$[\text{M}+\text{Eu}(\text{NO}_3)+\text{Eu}(\text{NO}_3)_2]^{3+}$
545,29	545,50	545,3	6,47	$[\text{M}+\text{Eu}]^{3+}$

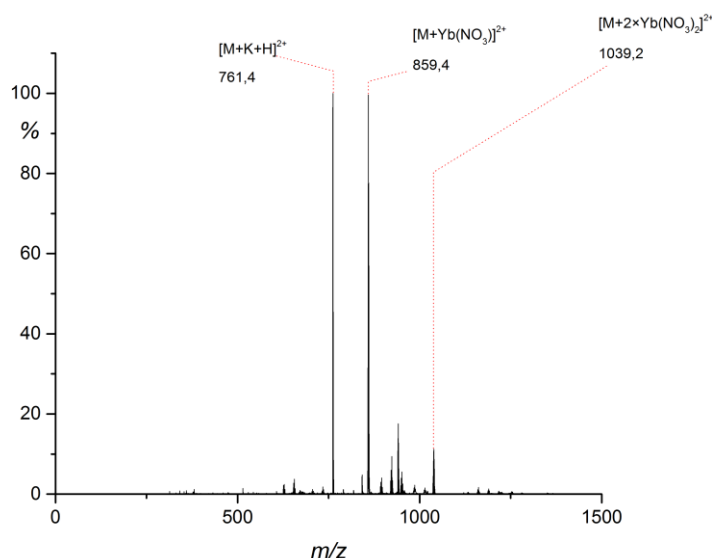
Otopina spoj **5** i  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  molarnog omjera  $n(\text{spoj } \mathbf{5}):n(\text{Eu}^{3+}) = 1:5$  analizirana je instrumentom **2** (Slika 79., Tablica 13.). Vidljivo je da se kao bazni signal ističe signal trostruko nabijenog kompleksnog spoja koji sadrži dva kationa  $\text{Eu}^{3+}$  s tri nitratne skupine  $[\text{M}+\text{Eu}(\text{NO}_3)+\text{Eu}(\text{NO}_3)_2]^{3+}$ , a kao drugi najintenzivniji signal ističe se onaj dvostruko nabijenog kompleksnog spoja koji također sadrži dva kationa  $\text{Eu}^{3+}$ , ali s četiri nitratne skupine,  $[\text{M}+2 \cdot \text{Eu}(\text{NO}_3)_2]^{2+}$ . Relativno visokim intenzitetom ističe se i signal dvostruko nabijenog kompleksnog spoja  $[\text{M}+\text{Eu}(\text{NO}_3)]^{2+}$ . Otopina u kojoj je molarni omjer  $n(\text{spoj } \mathbf{5}):n(\text{Eu}^{3+})$  iznosio 1:10 analizirana je instrumentom **1**. U tom je spektru masa spomenuti signal trostruko nabijenog kompleksnog spoja  $[\text{M}+\text{Eu}(\text{NO}_3)+\text{Eu}(\text{NO}_3)_2]^{3+}$  relativno niskog intenziteta ( $\sim 6\%$ ), a dominantni signali pripisani su ionima  $[\text{M}+\text{Eu}]^{3+}$  ( $\sim 35\%$ ) te  $[\text{M}+\text{Eu}(\text{NO}_3)]^{2+}$  ( $\sim 20\%$ ).

Tandemnom spektrometrijom masa analiziran je dvostruko nabijeni ion kompleksnog spoja  $[\text{M}+\text{Eu}(\text{NO}_3)]^{2+}$  pri kolizijskom potencijalu od 1,0 V (Slika 80.). Pri povišenom kolizijskom potencijalu signal kompleksnog iona potpuno iščezava, a bazni signal je pripisan gubitku nitratne skupine ( $-63$  Da). Signal pri vrijednosti  $m/z$  od 773,3 pripisan je gubitku  $\text{C}_4\text{H}_8\text{NO}$  ( $-86$  Da) skupine i intenzivniji je od signala koji su pripisani gubicima  $\text{C}_3\text{H}_6\text{NO}$  ( $-72$  Da) te  $\text{C}_4\text{H}_8\text{NO}_2$  skupine ( $-102$  Da). Rezultat MS/MS analize dvostruko nabijenog iona kompleksnog spoja  $[\text{M}+\text{Eu}(\text{NO}_3)]^{2+}$  potvrđen je MS<sup>3</sup> analizom iona koji odgovara gubitku nitratne skupine (Slika D2., Tablica D20.), jer se u spektru masa ponovno javljaju signali iona koji odgovaraju gubicima  $\text{C}_3\text{H}_6\text{NO}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{NO}$  te  $\text{C}_4\text{H}_8\text{NO}_2$  skupina.



Slika 80. MS/MS spektar iona  $[M+Eu(NO_3)]^{2+}$  ( $m/z = 848,1$ ). Ionizacija ESI+, kolizijski potencijal 1,0 V.

Otopina spoj **5** i  $Yb(NO_3)_3$  molarnog omjera  $n(\text{spoj } \mathbf{5}):n(Yb^{3+}) = 1:5$  analizirana je instrumentom **2** (Slika 81., Tablica 14.). Bazni signal u spektru masa je signal dvostruko nabijenog iona kompleksnog spoja  $[M+Yb(NO_3)]^{2+}$ . Od ostalih signala koji ukazuju na postojanje kompleksnog spoja prisutan je signal dvostruko nabijenog iona  $[M+2 \cdot Yb(NO_3)_2]^{2+}$  koji se sastoji od dva kationa  $Yb^{3+}$  te četiri nitratne skupine. Signal trostruko nabijenog iona  $[M+Yb]^{3+}$  izuzetno je niskog intenziteta ( $\sim 1\%$ ). Otopina u kojoj je molarni omjer  $n(\text{spoj } \mathbf{5}):n(Yb^{3+})$  iznosio 1:10 analizirana je instrumentom **1**. Za razliku od spektra masa koji je dobiven instrumentom **2**, u ovom spektru masa signal trostruko nabijenog iona  $[M+Yb]^{3+}$  je najdominantiniji od svih signala koji ukazuju na postojanje kompleksnog spoja ( $\sim 79\%$ ), a uz njega visokim intenzitetom se ističe i signal dvostruko nabijenog iona  $[M+Yb(NO_3)]^{2+}$  ( $\sim 50\%$ ). Signal vrlo visokog intenziteta je i signal dvostruko nabijenog iona adukta  $[M+K+H]^{2+}$  ( $\sim 97\%$ ).



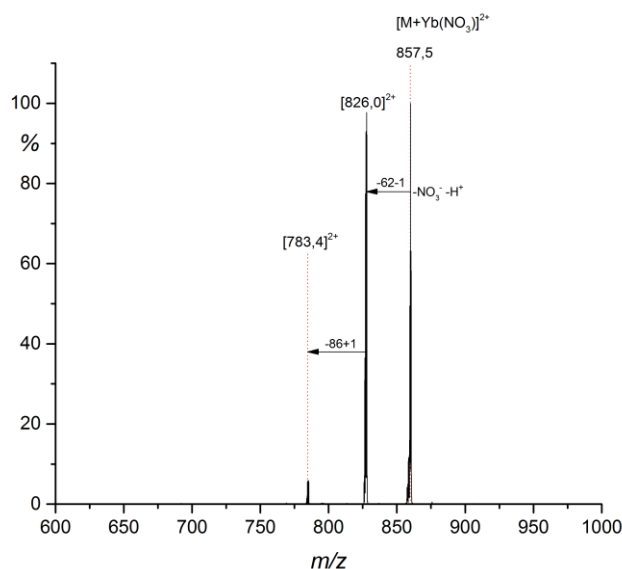
Slika 81. Spektar masa otopine spoja **5** i  $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$  u acetonitrilu. Ionizacija ESI+,  $n(\text{spoj } \mathbf{5}):n(\text{Yb}^{3+}) = 1:5$ .

Tablica 14. Točne, nominalne i izmjerene vrijednosti  $m/z$  za acetonitrilnu otopinu spoja **5** i  $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ . Ionizacija ESI+,  $n(\text{spoj } \mathbf{5}):n(\text{Yb}^{3+}) = 1:5$ .

Monoizotropni $m/z$	Nominalni $m/z$	Izmjereni $m/z$	Relativan intenzitet/ %	Asignacija signala
1039,39	1039,50	1039,2	11,24	$[\text{M}+2\cdot\text{Yb}(\text{NO}_3)_2]^{2+}$
859,44	859,50	859,4	99,64	$[\text{M}+\text{Yb}(\text{NO}_3)]^{2+}$
761,46	761,50	761,4	96,50	$[\text{M}+\text{K}+\text{H}]^{2+}$
672,26	672,50	672,2	0,78	$[\text{M}+\text{Yb}(\text{NO}_3)+\text{Yb}(\text{NO}_3)_2]^{3+}$
552,29	552,50	552,3	0,34	$[\text{M}+\text{Yb}]^{3+}$

Tandemnom spektrometrijom masa analiziran je dvostruko nabijeni ion kompleksnog spoja  $[\text{M}+\text{Yb}(\text{NO}_3)]^{2+}$  pri kolizijskom potencijalu od 0,20 V (Slika 82.). Kao bazni signal još uvijek se ističe signal dvostruko nabijenog iona kompleksa, a drugi signal visokog intenziteta pripada ionu koji je nastao gubitkom nitratne skupine, kao što je i očekivano. Uz njega, u spektru masa vidljiv je i signal koji odgovara gubitku  $\text{C}_4\text{H}_8\text{NO}$  (–85 Da) skupine uz premještanje protona. Povećavanjem vrijednosti kolizijskog potencijala na 1,0 V, bazni signal postaje signal iona koji je pripisan gubitku nitratne skupine, a signal koji odgovara ionu  $[\text{M}+\text{Yb}(\text{NO}_3)]^{2+}$  potpuno iščezava. Intenzitet signala koji je pripisan gubitku  $\text{C}_4\text{H}_8\text{NO}$  (–85 Da) skupine neznatno raste, a u spektru masa se ne pojavljuju novi signali koji bi ukazivali na daljnju fragmentaciju spoja što ukazuje na stabilnost kompleksnog spoja. Rezultati MS/MS

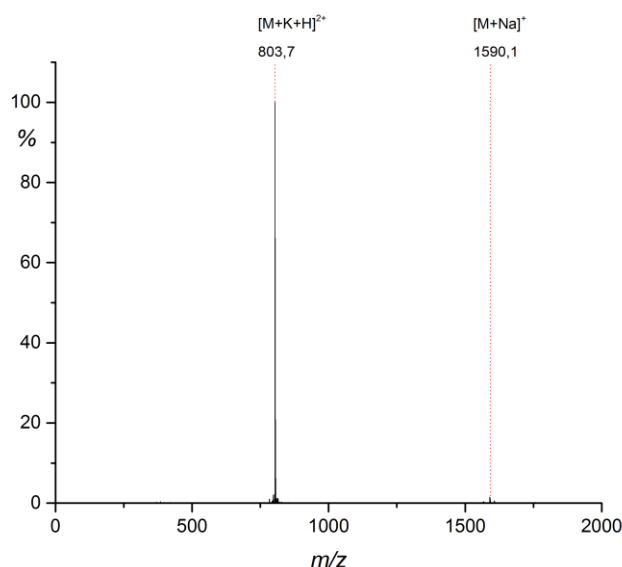
analize su potvrđeni MS<sup>3</sup> analizom iona koji odgovara gubitku nitratne skupine (Slika D3.). U tom spektru ponovno se ističe signal koji odgovara gubitku C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>NO (-85 Da) skupine uz premještanje protona.



Slika 82. MS/MS spektar iona  $[M+Yb(NO_3)]^{2+}$  ( $m/z = 857,5$ ). Ionizacija ESI+, kolizijski potencijal 0,20 V.

#### 4.6. MS analiza spoja 6

Spektar masa otopine spoja **6** (5,11,17,23,29,35-heksa-*tert*-butil-37,38,39,40,41,42-heksakis(*N*-etil-*N*-metil-karbamoilmetoksi)kaliks[6]aren) u acetonitrilu, snimljen je u području vrijednosti  $m/z$  od 50 do 2500 jedinica. Spektar je snimljen tehnikom ionizacije elektroraspršenja uz pozitivan način rada, a kao analizator masa korištena je trodimenzijska ionska stupica (instrument **2**). Dobiveni spektar masa prikazan je u grafički (Slika 83.) te tablično (Tablica 15.). Kao bazni signal ističe se signal dvostruko nabijenog iona adukta  $[M+K+H]^{2+}$ . Ostali signali imaju veoma niske intezitete. Primjerice, sljedeći najintenzivniji signal je signal jednostruko nabijenog iona adukta  $[M+Na]^+$  (~ 2 %).

Slika 83. Spektar masa spoja **6** u acetonitrilu. Ionizacija ESI+.Tablica 15. Točne, nominalne i izmjerene vrijednosti  $m/z$  za spoj **6** u acetonitrilu. Ionizacija ESI+.

Monoizotropni $m/z$	Nominalni $m/z$	Izmjereni $m/z$	Relativan intenzitet/ %	Asignacija signala
1606,0	1606,0	1606,0	0,47	[M+K] <sup>+</sup>
1590,03	1590,0	1590,1	1,50	[M+Na] <sup>+</sup>
1567,04	1567,0	1567,0	0,18	[M+H] <sup>+</sup>
803,50	803,50	803,7	77,32	[M+K+H] <sup>2+</sup>
795,52	795,50	796,6	0,77	[M+Na+H] <sup>2+</sup>

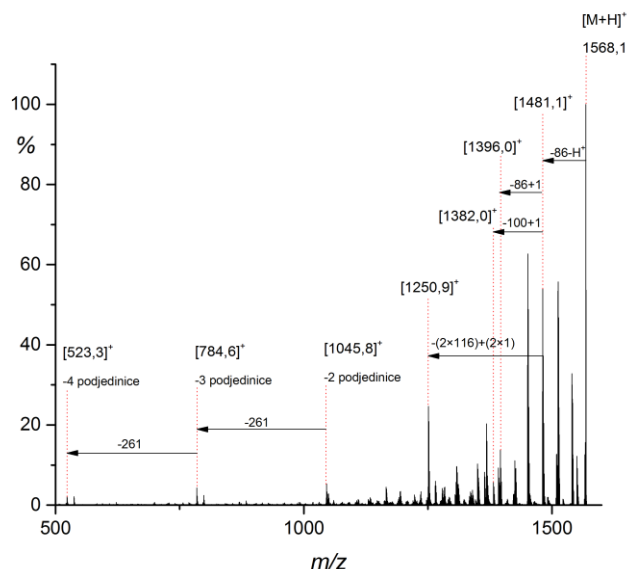
Za razliku od ovog spektra masa, u spektru masa otopine spoja **6** koji je dobiven korištenjem instrumenta **1**, kao bazni signal ističe se signal dvostruko protoniranog iona [M+2H]<sup>2+</sup>. Signal dvostruko nabijenog iona adukta [M+K+H]<sup>2+</sup> je pak drugi najintenzivniji u spektru masa (~ 59 %). Od ostalih signala ističe se signal jednostruko protoniranog iona [M+H]<sup>+</sup> (~ 54 %). Spektar je snimljen tehnikom ionizacije elektroraspršenja uz pozitivan način rada, a kao analizator masa korišten je trostruki kvadrupol.

#### 4.6.1. MS/MS analiza spoja **6**

MS/MS analiza provedena je na jednostruko nabijenom, protoniranom ionu [M+H]<sup>+</sup> pri kolizijskom potencijalu od 1,20 V (Slika 84., Tablica D21.) te na dvostruko nabijenom ionu adukta [M+K+H]<sup>2+</sup> pri kolizijskom potencijalu od 0,30 V. Budući da se radi o

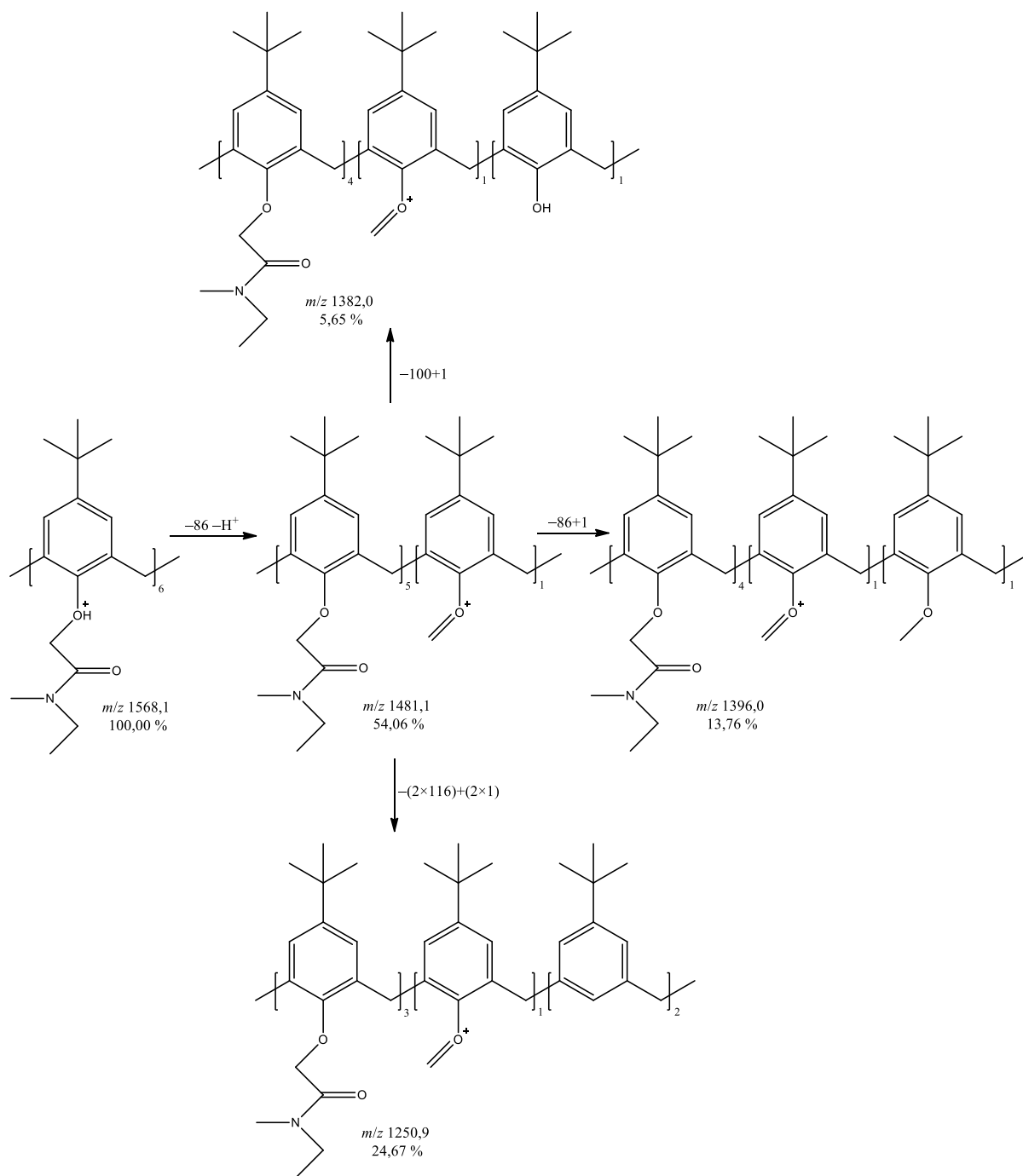


kaliks[6]arenskom analogu spoja **3**, teoretski moguća cijepanja veza su istovjetna, a prikazana su na Slici 53.



Slika 84. MS/MS spektar protoniranog spoja **6** ( $m/z = 1568,1$ ). Ionizacija ESI+, kolizijski potencijal 1,20 V.

Kao što je vidljivo iz grafičkog i tabličnog prikaza MS/MS spektra masa, pri relativno visokom kolizijskom potencijalu, osim gubitaka dijelova pokrajnjih lanaca primjećena su i cijepanja veza unutar kaliksarenskog prstena koja rezultiraju gubicima 1, 2, 3 i 4 kompletne kaliksarenske podjedinice. Iako je upotrijebljen relativno visok kolizijski potencijal, bazni signal još uvijek pripada molekulskom ionu  $[M+H]^+$  što govori o povećanoj stabilnosti ovog kaliksarenskog derivata. Dio pretpostavljene sheme fragmentiranja iona  $[M+H]^+$  predstavljen je na Slici 85., dok je ostatak prikazan u tabličnom prikazu MS/MS spektra masa (Tablica D21.).

Slika 85. Shema fragmentiranja spoja **6** ( $[M+H]^+$ ,  $m/z = 1568,1$ ).

4.6.2. MS i MS/MS analiza kompleksa spoja **6** i odabranih kationa lantanoida

Otopina spoj **6** i  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  molarnog omjera  $n(\text{spoj } \mathbf{6}):n(\text{La}^{3+}) = 1:50$  analizirana je instrumentom **2** (Tablica 16.).

Tablica 16. Točne, nominalne i izmjerene vrijednosti  $m/z$  za acetonitrilnu otopinu spoja **6** i  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ . Ionizacija ESI+,  $n(\text{spoj } \mathbf{6}):n(\text{La}^{3+}) = 1:50$ .

Monoizotropni $m/z$	Nominalni $m/z$	Izmjereni $m/z$	Relativan intenzitet/ %	Asignacija signala
883,97	884,0	883,9	40,08	$[\text{M}+\text{La}(\text{NO}_3)]^{2+}$
803,50	803,50	803,5	93,03	$[\text{M}+\text{K}+\text{H}]^{2+}$
568,65	568,50	568,7	0,77	$[\text{M}+\text{La}]^{3+}$

Visok intenzitet signala pripisanog dvostruko nabijenom ionu adukta  $[\text{M}+\text{K}+\text{H}]^{2+}$  ukazuje da je u otopini prisutna velika količina slobodnog spoja **6** ili da spoj **6** bolje veže katione  $\text{K}^+$  od kationa  $\text{La}^{3+}$ .

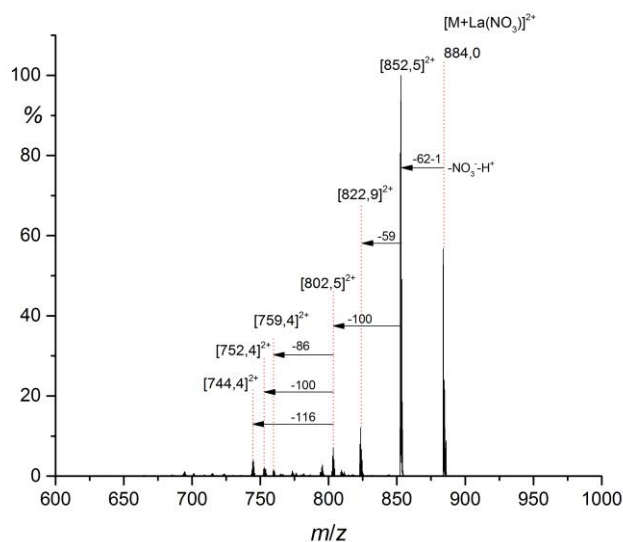
Otopina u kojoj je molarni omjer  $n(\text{spoj } \mathbf{6}):n(\text{La}^{3+})$  iznosio 1:10 analizirana je i instrumentom **1** (Tablica 17.).

Tablica 17. Točne, nominalne i izmjerene vrijednosti  $m/z$  za acetonitrilnu otopinu spoja **6** i  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ . Ionizacija ESI+,  $n(\text{spoj } \mathbf{6}):n(\text{La}^{3+}) = 1:10$ .

Monoizotropni $m/z$	Nominalni $m/z$	Izmjereni $m/z$	Relativan intenzitet/ %	Asignacija signala
1090,99	1091,0	1091,4	7,87	$[2\text{M}+\text{La}]^{3+}$
883,97	884,0	883,9	32,59	$[\text{M}+\text{La}(\text{NO}_3)]^{2+}$
803,50	803,50	803,8	3,85	$[\text{M}+\text{K}+\text{H}]^{2+}$
676,94	677,0	676,9	9,50	$[\text{M}+\text{La}(\text{NO}_3)+\text{La}(\text{NO}_3)_2]^{3+}$
568,65	568,50	568,7	100,00	$[\text{M}+\text{La}]^{3+}$

Usporedbom vrijednosti intenziteta signala koji su pripisani kompleksnim spojevima u prikazanim tabličnim spektrima masa vidljive su znatne razlike. Primjerice, intenzitet signala koji je pripisan trostruko nabijenom ionu kompleksa  $[\text{M}+\text{La}]^{3+}$  u spektru masa koji je dobiven instrumentom **2** iznosi manje od 1 % bez obzira na veliki suvišak kationa  $\text{La}^{3+}$ . Isti signal u spektru masa koji je dobiven instrumentom **1** je prisutan pri intenzitetu od 100,00 %. Takve drastične razlike u intenzitetima signala posljedica su vjerojatno velikih razlika u koncentracijama korištenih otopina spoja **6** prilikom snimanja spektara masa na instrumentu **1** ( $c \approx 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) te na instrumentu **2** ( $c \approx 1 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ ).

Tandemnom spektrometrijom masa analiziran je dvostruko nabijeni ion kompleksnog spoja  $[M+La(NO_3)]^{2+}$  pri kolizijskom potencijalu od 0,30 V (Slika 86., Tablica D22.).



Slika 86. MS/MS spektar iona  $[M+La(NO_3)]^{2+}$  ( $m/z = 884,0$ ). Ionizacija ESI+, kolizijski potencijal 0,30 V.

Bazni signal u prikazanom MS/MS spektru masa pripisan je signalu iona koji nastaje gubitkom nitratne skupine, kao što je već i viđeno u nekoliko prethodnih slučajeva MS/MS analiza dvostruko nabijenih kompleksnih iona  $[M+Ln(NO_3)]^{2+}$ . Ostali signali pripisani su ionima koji nastaju gubicima skupina s pokrajnjih lanaca kao što su:  $C_3H_8N$  (-59 Da),  $C_4H_8NO$  (-86/7 Da),  $C_5H_{10}NO$  (-100 Da) i  $C_5H_{10}NO_2$  (-116/7 Da). Rezultati prikazane MS/MS analize potvrđeni su dodatnom MS<sup>3</sup> analizom iona koji odgovara gubitku nitratne skupine (Slika D4.).

Otopina spoja **6** i  $Eu(NO_3)_3$  molarnog omjera  $n(\text{spoj } \mathbf{6}):n(Eu^{3+}) = 1:50$  analizirana je instrumentom **2** (Tablica 18.).

Tablica 18. Točne, nominalne i izmjerene vrijednosti  $m/z$  za acetonitrilnu otopinu spoja **6** i  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ . Ionizacija ESI+,  $n(\text{spoj } \mathbf{6}):n(\text{Eu}^{3+}) = 1:50$ .

Monoizotropni $m/z$	Nominalni $m/z$	Izmjereni $m/z$	Relativan intenzitet/ %	Asignacija signala
890,97	891,0	890,9	94,28	$[\text{M}+\text{Eu}(\text{NO}_3)]^{2+}$
803,50	803,50	803,5	88,0	$[\text{M}+\text{K}+\text{H}]^{2+}$
573,32	573,50	573,3	73,68	$[\text{M}+\text{Eu}]^{3+}$

Ponovno se, kao i u slučaju kompleksne otopine spoja **6** i  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ , ističe signal dvostruko nabijenog iona adukta  $[\text{M}+\text{K}+\text{H}]^{2+}$  što ponovno ukazuje na veliku količinu slobodnog spoja **6** koji ne ulazi u sastav nekog od kompleksnih spojeva, bez obzira na velik suvišak kationa  $\text{Eu}^{3+}$ .

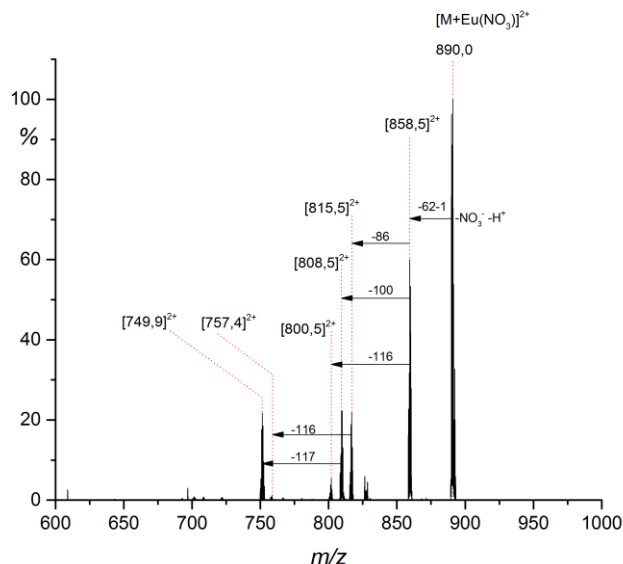
Otopina u kojoj je molarni omjer  $n(\text{spoj } \mathbf{6}):n(\text{Eu}^{3+})$  iznosio 1:10 analizirana je i instrumentom **1** (Tablica 19.). Za razliku od spektra masa koji je dobiven analizom uz pomoć instrumenta **2**, u ovom je spektru masa intenzitet signala dvostruko nabijenog iona adukta  $[\text{M}+\text{K}+\text{H}]^{2+}$  drastično smanjen što govori da je količina slobodnog spoja **6** u ovoj otopini mnogo manja, a to je vjerojatno posljedica različitih koncentracija spoja **6** u otopinama analiziranim različitim instrumentima.

Tablica 19. Točne, nominalne i izmjerene vrijednosti  $m/z$  za acetonitrilnu otopinu spoja **6** i  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ . Ionizacija ESI+,  $n(\text{spoj } \mathbf{6}):n(\text{Eu}^{3+}) = 1:10$ .

Monoizotropni $m/z$	Nominalni $m/z$	Izmjereni $m/z$	Relativan intenzitet/ %	Asignacija signala
1095,67	1095,50	1095,7	7,24	$[2\text{M}+\text{Eu}]^{3+}$
1060,42	1060,50	1060,1	1,64	$[\text{M}+2\cdot\text{Eu}(\text{NO}_3)_2]^{2+}$
890,97	891,0	890,9	28,28	$[\text{M}+\text{Eu}(\text{NO}_3)]^{2+}$
803,50	803,50	803,5	16,53	$[\text{M}+\text{K}+\text{H}]^{2+}$
686,28	686,50	685,7	10,87	$[\text{M}+\text{Eu}(\text{NO}_3)+\text{Eu}(\text{NO}_3)_2]^{3+}$
573,32	573,50	573,2	100,00	$[\text{M}+\text{Eu}]^{3+}$

Tandemnom spektromerijom masa analizirani su dvostruko nabijen ion kompleksnog spoja  $[\text{M}+\text{Eu}(\text{NO}_3)]^{2+}$  pri kolizijskom potencijalu od 0,25 V (Slika 87.) te trostruko nabijen ion kompleksa  $[\text{M}+\text{Eu}]^{3+}$  pri kolizijskom potencijalu od 0,20 V. Prilikom fragmentacije  $[\text{M}+\text{Eu}(\text{NO}_3)]^{2+}$  dolazi do gubitka nitratne skupine, kao što je i očekivano. Signali najviših intenziteta ostalih fragmentnih iona pripisani su gubicima  $\text{C}_4\text{H}_8\text{NO}$  (–86 Da),  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NO}$  (–100 Da) te  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NO}_2$  (–116/7 Da) skupina. Dobiveni MS/MS spektar masa potvrđen je  $\text{MS}^3$

analizom iona koji nastaje gubitkom nitratne skupine pri kolizijskom potencijalu od 0,25 V (Slika D5.)



Slika 87. MS/MS spektar iona  $[M+Eu(NO_3)]^{2+}$  ( $m/z = 890,0$ ). Ionizacija ESI+, kolizijski potencijal 0,25 V.

U Tablici D23. prikazan je MS/MS spektar trostruko nabijenog iona kompleksnog spoja  $[M+Eu]^{3+}$ . Najdominantniji signal pripisan je fragmentnom ionu koji je nastao gubitkom kompletne kaliksarenske podjedinice ( $-261$  Da), vjerojatno uslijed homolitičkog cijepanja veza unutar kaliksarenskog prstena. Uočen je i signal dvostruko nabijenog iona koji je nastao uslijed gubitka *tert*-butilne skupine. Takav signal uočen je i pri MS/MS analizi iona  $[M+Eu]^{3+}$  spoja **3** koji je kaliks[4]arenski analog spoja **6**.

Otopina spoj **6** i  $Yb(NO_3)_3$  molarog omjera  $n(\text{spoj } \mathbf{6}):n(Yb^{3+}) = 1:50$  analizirana je instrumentom **2** (Tablica 20.). Ponovno se u spektru masa, kao i u prethodnim slučajevima uočava signal dvostruko nabijenog iona adukta  $[M+K+H]^{2+}$  vrlo visokog intenziteta što ukazuje na veliku količinu spoja **6** koji ne ulazi u sastav kompleksnog spoja, bez obzira na veliki suvišak kationa  $Yb^{3+}$ . Signal trostruko nabijenog iona kompleksnog spoja  $[M+Yb]^{3+}$  nije uočen, dok se signal dvostruko nabijenog iona kompleksnog spoja  $[M+Yb(NO_3)]^{2+}$  može uočiti, ali je vrlo niskog intenziteta ( $\sim 3\%$ ).

Tablica 20. Točne, nominalne i izmjerene vrijednosti  $m/z$  za acetonitrilnu otopinu spoja **6** i  $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ . Ionizacija ESI+,  $n(\text{spoj } \mathbf{6}):n(\text{Yb}^{3+}) = 1:50$ .

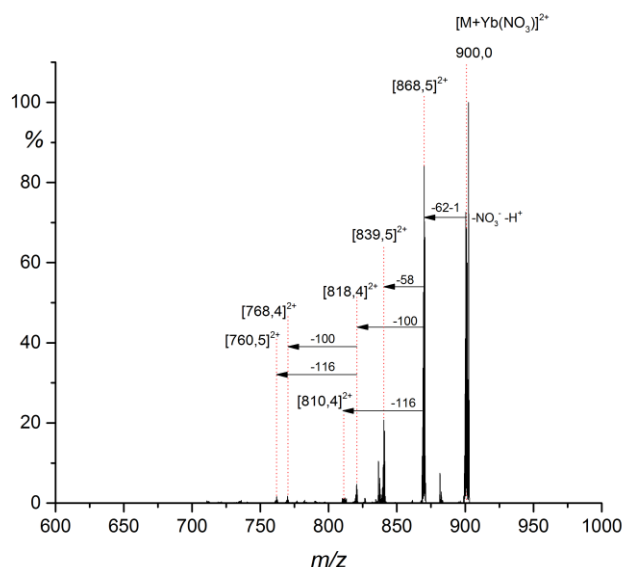
Monoizotropni $m/z$	Nominalni $m/z$	Izmjereni $m/z$	Relativan intenzitet/ %	Asignacija signala
901,48	901,50	901,4	3,39	$[\text{M}+\text{Yb}(\text{NO}_3)]^{2+}$
803,50	803,50	803,5	93,07	$[\text{M}+\text{K}+\text{H}]^{2+}$

Otopina u kojoj je molarni omjer  $n(\text{spoj } \mathbf{6}):n(\text{Yb}^{3+})$  iznosio 1:10 analizirana je i instrumentom **1** (Tablica 21.). Za razliku od spektra masa koji je dobiven snimanjem otopine instrumentom **2**, u ovome spektru masa signal iona poput  $[\text{M}+\text{K}+\text{H}]^{2+}$  koji ukazuje na postojanje slobodnog spoja **6** u otopini kompleksa je prisutan, ali znatno nižeg intenziteta (~ 30 %). Bazni signal pripisan je trostruko nabijenom ionu kompleksnog spoja  $[\text{M}+\text{Yb}]^{3+}$ . Signal dvostruko nabijenog iona kompleksnog spoja  $[\text{M}+\text{Yb}(\text{NO}_3)]^{2+}$  također je prisutan, i to većeg intenziteta nego u prethodnom spektru masa koji je dobiven korištenjem instrumenta **2** (~ 20 %).

Tablica 21. Točne, nominalne i izmjerene vrijednosti  $m/z$  za acetonitrilnu otopinu spoja **6** i  $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ . Ionizacija ESI+,  $n(\text{spoj } \mathbf{6}):n(\text{Yb}^{3+}) = 1:10$ .

Monoizotropni $m/z$	Nominalni $m/z$	Izmjereni $m/z$	Relativan intenzitet/ %	Asignacija signala
1102,67	1102,50	1102,7	12,36	$[2\text{M}+\text{Yb}]^{3+}$
1081,43	1081,50	1080,4	2,16	$[\text{M}+2\cdot\text{Yb}(\text{NO}_3)_2]^{2+}$
901,48	901,50	901,4	19,61	$[\text{M}+\text{Yb}(\text{NO}_3)]^{2+}$
803,50	803,50	803,5	30,07	$[\text{M}+\text{K}+\text{H}]^{2+}$
700,29	700,50	699,6	7,76	$[\text{M}+\text{Yb}(\text{NO}_3)+\text{Yb}(\text{NO}_3)_2]^{3+}$
580,33	580,50	580,1	100,00	$[\text{M}+\text{Yb}]^{3+}$

Tandemnom spektromerijom masa analiziran je dvostruko nabijen ion kompleksnog spoja  $[\text{M}+\text{Yb}(\text{NO}_3)]^{2+}$  pri kolizijskim potencijalima od 0,25 V (Slika 88.), 0,30 V te 1,0 V.



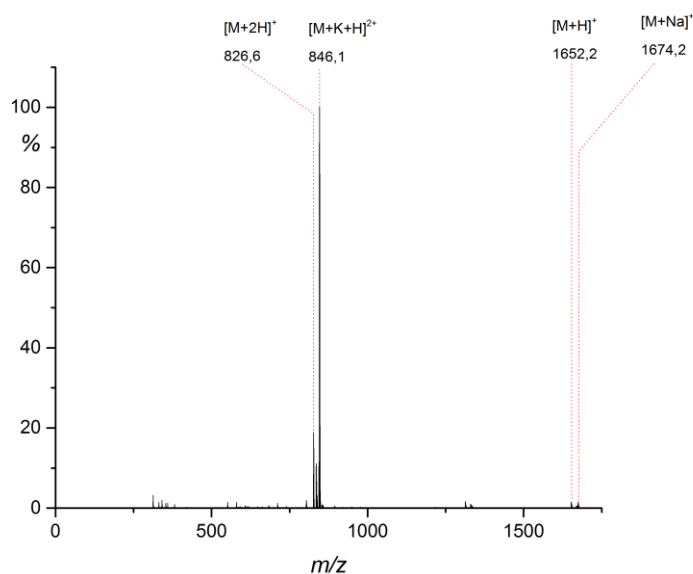
Slika 87. MS/MS spektar iona  $[M+Yb(NO_3)]^{2+}$  ( $m/z = 900,0$ ). Ionizacija ESI+, kolizijski potencijal 0,25 V.

Na temelju prikazanog MS/MS spektra može se zaključiti da pri kolizijskom potencijalu od 0,25 V dolazi do gubitka nitratne skupine iako bazni signal odgovara signalu iona kompleksnog spoja  $[M+Yb(NO_3)]^{2+}$ . Pri kolizijskom potencijalu od 0,30 V intenzitet signala iona  $[M+Yb(NO_3)]^{2+}$  drastično opada ( $\sim 30\%$ ), a intenziteti signala fragmentnih iona rastu. Povećanjem kolizijskog potencijala na vrijednost od čak 1,0 V, signal iona  $[M+Yb(NO_3)]^{2+}$  potpuno iščezava, a kao bazni signal ističe se signal iona koji je nastao gubitkom nitratne skupine. Rezultati MS/MS analize potvrđeni su MS<sup>3</sup> analizom iona čiji signal odgovara gubitku nitratne skupine (Slika D6.).



#### 4.7. MS analiza spoja 7

Spektar masa otopine spoja **7** (5,11,17,23,29,35-heksa-*tert*-butil-37,38,39,40,41,42-heksakis(*N,N*-dietil-karbamoilmetoksi)kaliks[6]aren) u acetonitrilu, snimljen je u području vrijednosti  $m/z$  od 50 do 2500 jedinica. Spektar je snimljen tehnikom ionizacije elektroraspršenja uz pozitivan način ionizacije, a kao analizator masa korištena je trodimenzijska ionska stupica (instrument **2**). Spektar masa prikazan je grafički (Slika 88.) i tablično (Tablica 22.) te su vidljive točne mase iona kao i njihova asignacija.



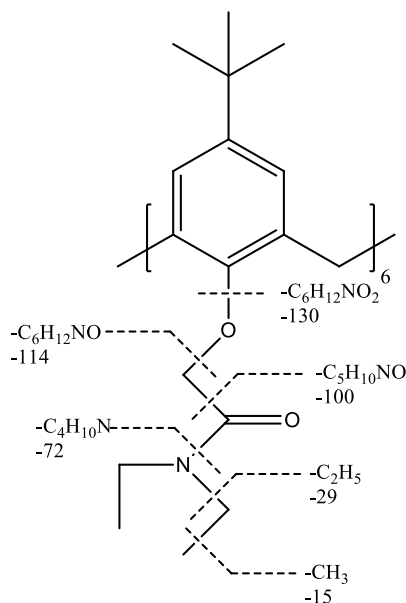
Slika 88. Spektar masa spoja **7** u acetonitrilu. Ionizacija ESI+.

Tablica 22. Točne, nominalne i izmjerene vrijednosti  $m/z$  za spoj **7** u acetonitrilu. Ionizacija ESI+.

Monoizotropni $m/z$	Nominalni $m/z$	Izmjereni $m/z$	Relativan intenzitet/ %	Asignacija signala
826,57	826,50	826,6	16,77	$[M+2H]^{2+}$
835,09	835,0	835,6	11,14	$[M+NH_4+H]^{2+}$
837,56	837,50	837,6	2,91	$[M+Na+H]^{2+}$
845,55	845,50	846,1	100,00	$[M+K+H]^{2+}$
1652,14	1652,0	1652,2	1,36	$[M+H]^+$
1669,17	1669,0	1669,2	0,57	$[M+NH_4]^+$
1674,12	1674,0	1674,2	1,44	$[M+Na]^+$
1690,10	1690,0	1690,1	0,14	$[M+K]^+$

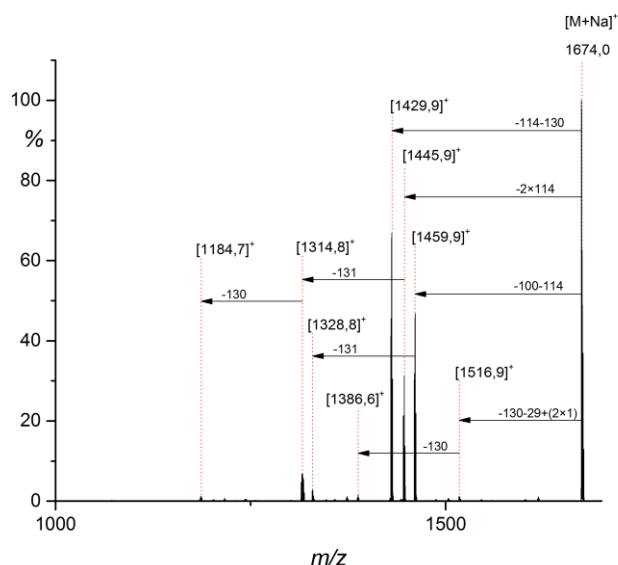
## 4.7.1. MS/MS analiza spoja 7

Tandemna spektrometrija masa (MS/MS) provedena je na dvostruko nabijenom ionu adukta  $[M+K+H]^{2+}$  te na jednostruko nabijenom ionu adukta  $[M+Na]^+$  (Slika 90., Tablica D24.). Na Slici 89. prikazana su teoretski moguća cijepanja veza u spoju 7. Osim prikazanih, u nekim slučajevima je moguće cijepanje koje rezultira gubitkom *tert*-butilne skupine ili pak cijepanje unutar kaliks[6]arenskog prstena pri čemu je moguć gubitak jedne ili više podjedinica.



Slika 89. Teoretski moguća cijepanja veza spoja 7 te pridružene nominalne mase.

U MS/MS spektru jednostruko nabijenog iona adukta  $[M+Na]^+$  uočeni su signali fragmentnih iona koji nastaju kao posljedica cijepanja veza u  $\alpha$ - i  $\beta$ -položaju prema heteroatomu, a što rezultira gubicima  $C_5H_{10}NO$  (-100 Da),  $C_6H_{12}NO$  (-114 Da) i  $C_6H_{12}NO_2$  (-130 Da) skupina (Slika 90.). Prilikom MS/MS analize dvostruko nabijenog iona adukta  $[M+K+H]^{2+}$  uočeni su signali fragmentnih iona koji također odgovaraju cijepanjima veza u  $\alpha$ - i  $\beta$ -položaju prema heteroatomu i gubicima istih skupina.



Slika 90. MS/MS spektar iona  $[M+Na]^+$  ( $m/z = 1674,0$ ). Ionizacija ESI+, kolizijski potencijal 1,0 V.

#### 4.7.2. MS i MS/MS analiza kompleksa spoja 7 i odabranih kationa lantanoida

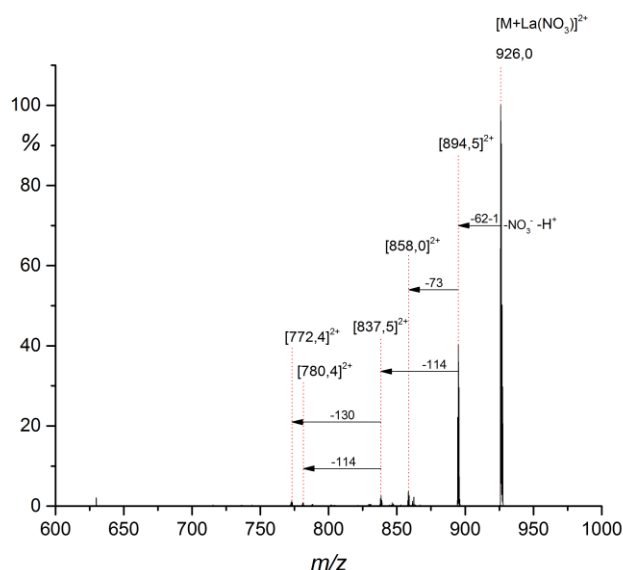
Otopina spoj 7 i  $La(NO_3)_3$  molarnog omjera  $n(\text{spoj 7}):n(La^{3+}) = 1:50$  analizirana je instrumentom 2 (Tablica 23.).

Tablica 23. Točne, nominalne i izmjerene vrijednosti  $m/z$  za acetonitrilnu otopinu spoja 7 i  $La(NO_3)_3$ . Ionizacija ESI+,  $n(\text{spoj 7}):n(La^{3+}) = 1:50$ .

Monoizotropni $m/z$	Nominalni $m/z$	Izmjerene $m/z$	Relativan intenzitet/ %	Asignacija signala
926,01	926,0	926,0	86,46	$[M+La(NO_3)]^{2+}$
845,55	845,50	845,5	37,27	$[M+K+H]^{2+}$

U spektru masa otopine spoja 7 i  $La(NO_3)_3$  kao bazni signal identificiran je signal dvostruko nabijenog kompleksnog spoja  $[M+La(NO_3)]^{2+}$ . Signal trostruko nabijenog kompleksnog spoja  $[M+La]^{3+}$  je izostao kao i ostali signali koji bi se pripisali nekom od kompleksnih spojeva. Signal koji je pripisan dvostruko nabijenom ionu adukta  $[M+K+H]^{2+}$ , relativno je visokog intenziteta ( $\sim 37\%$ ) što ukazuje da se u otopini nalazi relativno velika količina spoja 7 koji ne ulazi u sastav nekog od kompleksnih spojeva.

Tandemnom spektromerijom masa analiziran je dvostruko nabijen ion kompleksnog spoja  $[M+La(NO_3)]^{2+}$  pri kolizijskom potencijalu od 0,25 V (Slika 91.).



Slika 91. MS/MS spektar iona  $[M+La(NO_3)]^{2+}$  ( $m/z = 926,0$ ). Ionizacija ESI+, kolizijski potencijal 0,25 V.

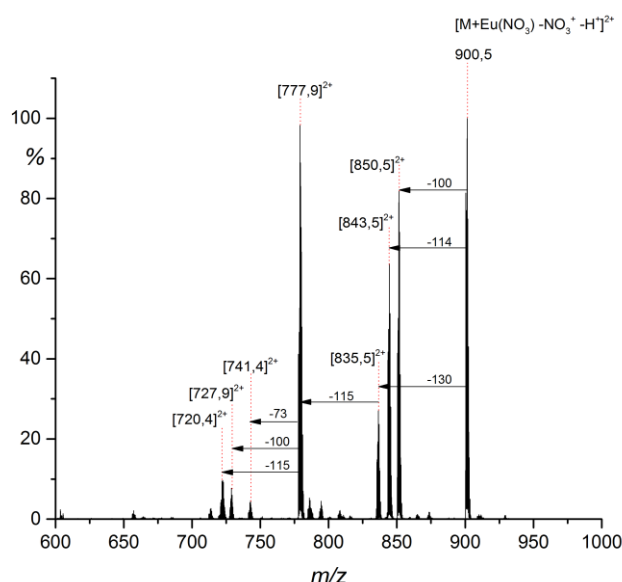
Na prikazu MS/MS spektra kompleksnog iona  $[M+La(NO_3)]^{2+}$  vidljivo je da dolazi do gubitka nitratne skupine kao što je i očekivano. Ostali signali pripisani su fragmentnim ionima koji nastaju cijepanjima veza u  $\alpha$ -položajima prema heteroatomu ( $-114$  Da i  $-130$  Da) te cijepanjem amidne veze ( $-73$  Da). Rezultati MS/MS analize potvrđeni su MS<sup>3</sup> analizom iona kojem je pripisan gubitak nitratne skupine (Slika D7., Tablica D25.).

Otopina spoj **7** i  $Eu(NO_3)_3$  molarog omjera  $n(\text{spoj } \mathbf{7}):n(Eu^{3+}) = 1:50$  analizirana je instrumentom **2** (Tablica 24.). Za razliku od prethodno prikazanog spektra masa kompleksne otopine spoja **7** i  $La(NO_3)_3$ , u ovom se spektru masa uočava signal trostruko nabijenog iona kompleksnog spoja  $[M+Ln]^{3+}$ . Visok intenzitet signala koji je pripisan dvostruko nabijenom ionu adukta  $[M+K+H]^{2+}$  ( $\sim 83\%$ ) govori da je količina slobodnog spoja **7** koji ne ulazi u sastav nekog kompleksnog spoja još uvijek dosta velika.

Tablica 24. Točne, nominalne i izmjerene vrijednosti  $m/z$  za acetonitrilnu otopinu spoja **7** i  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ . Ionizacija ESI+,  $n(\text{spoj } \mathbf{7}):n(\text{Eu}^{3+}) = 1:50$ .

Monoizotopni $m/z$	Nominalni $m/z$	Izmjereni $m/z$	Relativan intenzitet/ %	Asignacija signala
601,35	601,5	601,4	88,62	$[\text{M}+\text{Eu}]^{3+}$
845,55	845,5	845,5	83,49	$[\text{M}+\text{K}+\text{H}]^{2+}$
933,02	933,0	933,0	36,38	$[\text{M}+\text{Eu}(\text{NO}_3)]^{2+}$

Tandemnom spektromerijom masa analiziran jedvostruko nabijen ion kompleksa  $[\text{M}+\text{Eu}(\text{NO}_3)]^{2+}$  pri kolizijskom potencijalu od 1,0 V (Slika 92., Tablica D26.), kao i trostruko nabijen ion kompleksa  $[\text{M}+\text{Eu}]^{3+}$  pri kolizijskom potencijalu od 0,20 V.



Slika 92. MS/MS spektar iona  $[\text{M}+\text{Eu}(\text{NO}_3)]^{2+}$  ( $m/z = 932,0$ ). Ionizacija ESI+, kolizijski potencijal 1,0 V.

Na prikazanom MS/MS spektru vidljivo je da dolazi do cijepanja veza u  $\alpha$ - i  $\beta$ -položajima prema heteroatomu ( $-130$  Da,  $-114$  Da,  $-100$  Da) kao i cijepanja amidne veze ( $-73$  Da). Rezultati MS/MS analize potvrđeni su  $\text{MS}^3$  analizom iona kojem je pripisan gubitak nitratne skupine (Slika D8., Tablica D27.). Prilikom MS/MS analize trostruko nabijenog iona kompleksnog spoja  $[\text{M}+\text{Eu}]^{3+}$  uočena su već prethodno spomenuta cijepanja veza u  $\alpha$ - i  $\beta$ -položajima prema heteroatomu kao i cijepanja amidne veze. Uočena su i cijepanja veza

unutar kaliksarenskog prstena koja rezultiraju gubitkom kompletne kaliksarenske jedinice (–275 Da).

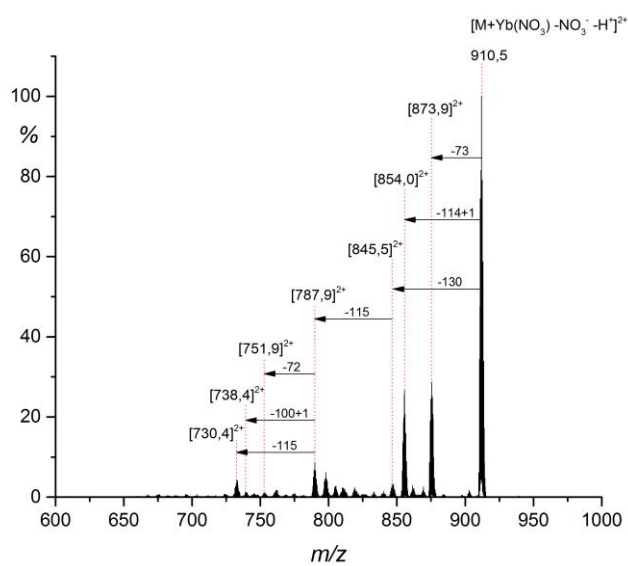
Otopina spoj **7** i  $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$  molarnog omjera  $n(\text{spoj } \mathbf{7}):n(\text{Yb}^{3+}) = 1:50$  analizirana je instrumentom **2** (Tablica 25.). Bazni signal pripisan je dvostruko nabijenom ionu adukta  $[\text{M}+\text{K}+\text{H}]^{2+}$  što ukazuje na veliku količinu spoja **7** koji ne ulazi u sastav nekog od kompleksnih spojeva s kationom  $\text{Yb}^{3+}$ . Kao što je i prikazano, uočeni su signali dvostruko te trostruko nabijenih iona kompleksnih spojeva.

Tablica 25. Točne, nominalne i izmjerene vrijednosti  $m/z$  za acetonitrilnu otopinu spoja **7** i  $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ . Ionizacija ESI+,  $n(\text{spoj } \mathbf{7}):n(\text{Yb}^{3+}) = 1:50$ .

Monoizotropni $m/z$	Nominalni $m/z$	Izmjereni $m/z$	Relativan intenzitet/ %	Asignacija signala
608,36	608,50	608,4	22,51	$[\text{M}+\text{Yb}]^{3+}$
845,55	845,50	845,5	91,0	$[\text{M}+\text{K}+\text{H}]^{2+}$
943,53	943,50	943,5	21,13	$[\text{M}+\text{Yb}(\text{NO}_3)]^{2+}$

Tandemnom spektrometrijom masa analiziran je dvostruko nabijen ion kompleksnog spoja  $[\text{M}+\text{Yb}(\text{NO}_3)]^{2+}$  pri kolizijskom potencijalu od 1,0 V (Slika 93., Tablica D28.), kao i trostruko nabijen ion kompleksnog spoja  $[\text{M}+\text{Yb}]^{3+}$  pri kolizijskom potencijalu od 0,25 V. Prilikom MS/MS analize dvostruko nabijenog iona kompleksnog spoja  $[\text{M}+\text{Yb}(\text{NO}_3)]^{2+}$  uočena su cijepanja veza u  $\alpha$ - i  $\beta$ -položaju prema heteroatomu (–100 Da, –114/5 Da, –130/1 Da) kao i cijepanja amidne veze (–72/3 Da). Bazni signal pripisan je ionu koji nastaje gubitkom nitratne skupine. Rezultati MS/MS analize su potvrđeni MS<sup>3</sup> analizom iona koji odgovara gubitku nitratne skupine (Slika D9., Tablica D29.).

Prilikom MS/MS analize trostruko nabijenog iona kompleksnog spoja  $[\text{M}+\text{Yb}]^{3+}$  uočena su cijepanja veza u  $\alpha$ - i  $\beta$ -položaju prema heteroatomu (–100 Da, –114 Da, –130 Da). Uz spomenute, uočen je i signal pripisan ionu koji nastaje gubitkom jedne kompletne kaliksarenske jedinice do kojeg dolazi uslijed cijepanja veza unutar kaliksarenskog prstena (–275 Da).



Slika 93. MS/MS spektar iona  $[M+Yb(NO_3)_2]^2+$  ( $m/z = 942,0$ ). Ionizacija ESI+, kolizijski potencijal 1,0 V.

## § 5. ZAKLJUČAK

Spektrometrijom masa praćeno je kompleksiranje odabranih kationa lantanoida ( $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  i  $\text{Yb}^{3+}$ ) s esterskim i amidnim derivatima kaliks[4]arena i kaliks[6]arena. Utvrđeno je da amidni derivati navedenih kaliksarenskih derivata (spoj 2, spoj 3, spoj 5, spoj 6 te spoj 7) dobro vežu navedene katione lantanoida, a esterski derivati (spoj 1 te spoj 4) ne vežu ni jedan od navedenih kationa lantanoida. Rezultati dobiveni masenospektrometrijskom analizom su u dobroj korelaciji s rezultatima dobivenim UV/VIS spektrofotometrijskim titracijama. S obzirom na dobivene rezultate, amidni kaliksarenski derivati mogli bi biti dobri ekstrakcijski reagensi za katione lantanoida, što bi svakako trebalo dodatno istražiti.

Tandemna spektrometrija masa provedena je na odabranim ionima derivata kaliksarena i njihovim kompleksima s kationima lantanoida te su predložene odgovarajuće sheme fragmentiranja. Na temelju rezultata MS/MS mjerenja pokušala se utvrditi stabilnost samih kaliksarenskih derivata kao i stabilnost nastalih kompleksnih spojeva. Pri fragmentiranju jednostruko protoniranih iona kaliksarenskih derivata uglavnom je primjećen heterolitički (induktivni) način cijepanja veza ili cijepanje veza uz premještanje protona. Prilikom fragmentiranja iona adukata s alkalijskim metalima uz prethodno navedena dva načina cijepanja veza često se uočavalo i homolitičko cijepanje veza uz nastanak radikalnih vrsta. U svim slučajevima radilo se o gubicima skupina koje potječu od pokrajnjih lanaca, a iznimno o gubicima kompletnih kaliksarenskih podjedinica do kojih je dolazilo uslijed cijepanja veza unutar kaliksarenskog prstena. Do gubitaka kompletnih kaliksarenskih podjedinica je dolazilo uglavnom pri višim kolizijskim potencijalima. Spojevi 2 i 5 (sekundarni amidni kaliksarenski derivati) pokazali su veću stabilnost pri fragmentiranju pripadnih protoniranih iona i iona adukata s alkalijskim metalima od ostalih derivata kaliksarena, što je posljedica postojanja intermolekulskih vodikovih veza,  $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}$  unutar navedenih derivata. Postojanje intermolekulskih vodikovih veza nije narušilo kompleksacijska svojstva ova dva liganda prema odabranim kationima lantanoida. Pri fragmentiranju iona kompleksnih spojeva  $[\text{M}+\text{Ln}]^{3+}$ ,  $[\text{M}+\text{Ln}(\text{NO}_3)]^{2+}$  te  $[\text{M}+\text{Ln}-\text{H}]^{2+}$ , uočena su cijepanja veza uz premještanje protona te homolitičko cijepanje veza uz nastanak radikalnih vrsta. I u slučaju fragmentacije ovih iona ponovno se radilo o gubicima skupina koje potječu



od pokrajnjih lanaca kao i o gubicima kompletnih kaliksarenskih podjedinice do kojih je dolazilo uslijed cijepanja veza unutar kaliksarenskog prstena. Ni u jednom slučaju MS/MS analize nekog od izoliranih iona kompleksnih spojeva nije dolazilo do disocijacije kaliksarenskog derivata i kationa lantanoida što govori o znatnoj stabilnosti ovih kompleksnih spojeva u plinskoj fazi.

## § 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

APCI - kemijska ionizacija pri atmosferskom tlaku (engl. *atmospheric pressure chemical ionization*)

APPI - fotoionizacija pri atmosferskom tlaku (engl. *atmospheric pressure photoionization*)

CAD - kolizijom aktivirana disocijacija (engl. *collisionally activated dissociation*)

CI - kemijska ionizacija (engl. *chemical ionization*)

CID - kolizijom izazvana disocijacija (engl. *collision-induced dissociation*)

CMPO - karbamoilmetil fosfin oksid

CRM - model ostatka naboja (engl. *charge-residue model*)

DNK - deoksiribonukleinska kiselina

EE<sup>+</sup> - pozitivan ion koji posjeduje paran broj elektrona (engl. *even-electron ion*)

EI - ionizacija elektronima (engl. *electron ionization*)

ESI - ionizacija elektroraspršenjem (engl. *electrospray ionization*)

ESI<sup>+</sup> - pozitivan način ionizacije elektroraspršenjem (engl. *positive ion mode*)

FAB - ionizacija brzim atomima (engl. *fast atombombardment*)

FI - ionizacija poljem (engl. *field ionization*)

GC-MS - vezani sustav plinske kromatografije i spektrometrije masa (engl. *gas chromatography–mass spectrometry*)

IEM - model isparavanja iona (engl. *ion evaporation model*)

LC-MS -vezani sustav tekućinske kromatografije i spektrometrije masa (engl. *liquid chromatography–mass spectrometry*)

LDI - laserska ionizacija/desorpcija (engl. *laser desorption/ionization*)

LIT - linearna ionska stupica (engl. *linear quadrupole ion trap*)

Ln - odabrani kationi lantanoida

*m/z*- omjer mase i naboja iona (engl. *mass-to-charge ratio*)

MALDI - matricom potpomognuta desorpcija laserom (engl. *matrix-assisted laser desorption/ionization*)

MS - spektrometrija masa (engl. *mass spectrometry*)

MS/MS, MS<sup>2</sup> - tandemna spektrometrija masa (engl. *mass spectrometry/mass spectrometry*), prva generacija iona produkta

MS<sup>3</sup> - druga generacija iona produkta

OE<sup>+</sup> - pozitivan ion koji posjeduje neparan broj elektrona (engl. *odd-electron ion*)

PD - desorpcija plazmom (engl. *plasma desorption*)

Q - kvadrupolni analizator masa (engl. *quadrupole*)

QIT - trodimenzijska kvadrupolna ionska stupica (engl. *three-dimensional quadrupole ion trap*)

QqQ - trostruki kvadrupolni analizator masa (engl. *triple quadrupole*)

QqTOF - hibridni spektrometar masa s kvadrupolnim i analizatorom masa koji mjeri vrijeme leta (engl. *quadrupole-quadrupole-time-of-flight*)

RNK - ribonukleinska kiselina

SIMS - ionizacija sekundarnim ionima (engl. *secondary ion mass spectrometry*)

TSP - ionizacija termoraspršenjem (engl. *thermospray ionization*)

## § 7. LITERATURNI IZVORI

1. J. H. Gross, *Mass spectrometry: a textbook*, Springer International Publishing AG, Cham, 2017, str. 1–769.
2. E. de Hoffmann, V. Stroobant, *Mass spectrometry: principles and applications*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2007, str. 1–291.
3. G. J. Van Berkel, V. Kertesz, *Anal. Chem.* **79** (2007) 5510–5520.
4. T. Benković, Analiza kompleksnih spojeva triptofanskog derivata kaliks[4]arena spektrometrijom masa, Diplomski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2011, str. 7–9.
5. J. T. Watson, O. D. Sparkman, *Introduction to mass spectrometry: instrumentation, applications and strategies for data interpretation*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2007, str. 82–96.
6. W. M. A. Niessen, *J. Chromatogr. A* **1217** (2010) 4061–4070.
7. C. D. Gutsche, *Calixarenes: an introduction*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2008, str. 1–81.
8. W. Sliwa, T. Girek, *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **66** (2010) 15–41.
9. T. Benković, V. Tomišić, L. Frkanec, N. Galić, *Croat. Chem. Acta* **85** (2012) 469–477.
10. C. Sgarlata, G. Arena, E. Longo, D. Zhang, Y. Yang, R. A. Bartsch, *J. Membr. Sci.* **323** (2008) 444–451.
11. F. de M. Ramirez, S. Varbanov, J. Padilla, J.-C. G. Bünzli, *J. Phys. Chem. B* **112** (2008) 10976–10988.
12. F. Sansone, M. Fontanella, A. Casnati, R. Ungaro, V. Böhmer, M. Saadioui, K. Linger, J.-F. Dozol, *Tetrahedron* **62** (2006) 6749–6753.

13. M. Karavan, F. Arnaud-Neu, V. Hubscher-Bruder, I. Smirnov, V. Kalchenko, *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **66** (2010) 113–123.
14. M. R. Yaftian, M. R. Razipour, D. Matt, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **270** (2006) 357–361.
15. M. Tranfić Bakić, M. Soledad Espinosa, N. Cindro, L. Frkanec, P. A. Babay, N. Galić, *Croat. Chem. Acta* **90** (2017) 679–687.
16. C. Lamouroux, S. Rateau, C. Moulin, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **20** (2006) 2041–2052.
17. H. Herschbach, F. Brisach, J. Haddaoui, M. Saadioui, E. Leize, A. Van Dorselaer, F. Arnaud-Neu, V. Böhmer, *Talanta* **74** (2007) 39–46.
18. B. J. Goolsby, J. S. Brodbelt, E. Adou, M. Blanda, *Int. J. Mass Spectrom.* **193** (1999) 197–204.
19. S. Arai, S. Ishihara, S. Takeoka, H. Ohkawa, T. Shibue, H. Nishide, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **18** (2004) 2065–2068.
20. A. Sassine, H. A. Martins-Júnior, D. T. Lebre, F. Valli, M. A. F. Pires, O. Vega, M. C. F. C. Felinto, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **22** (2008) 385–393.

## § 8. DODATAK

Tablica D1. Točne, nominalne i izmjerene vrijednosti  $m/z$  te asignacija signala u MS/MS spektru spoja **1** ( $[M+H]^+$ ;  $m/z = 993,5$ ; kolizijski potencijal 20 V).

Monoizotropni $m/z$	Nominalni $m/z$	Izmjereni $m/z$	Relativan intenzitet/ %	Asignacija signala
993,57	993,50	993,1	34,79	$[M+H]^+$
937,51	931,50	937,0	2,23	$[993,1-(2\cdot 29)+(2\cdot 1)]^+$
919,54	919,50	919,0	100,00	$[993,1-73-H]^+$
863,51	863,50	863,0	9,65	$[993,1-103-29+(2\cdot 1)]^+$
845,50	845,50	845,0	3,09	$[993,1-103+1-45-H]^+$
815,45	815,50	815,1	17,11	$[993,1-103-45-29-H]^+$
807,48	807,50	807,0	10,11	$[993,1-87-73-29+(3\cdot 1)]^+$
789,51	789,50	789,0	2,20	$[993,1-(2\cdot 103)+(2\cdot 1)]^+$
733,48	733,50	733,0	1,95	$[993,1-103-87-73+(3\cdot 1)]^+$
511,31	511,50	511,0	4,31	$[511,3]^+$
365,25	365,0	365,0	1,95	$[511,0-103-45+(2\cdot 1)]^+$
321,22	321,0	321,0	1,65	$[511,0-103-87]^+$
309,22	309,0	309,0	2,70	$[511,0-15-103-87+(3\cdot 1)]^+$
263,16	263,0	263,0	3,42	$[511,0-235+1]^+$
249,15	249,0	248,9	1,29	$[511,0-263+1]^+$

Tablica D2. Točne, nominalne i izmjerene vrijednosti  $m/z$  te asignacija signala u MS/MS spektru spoja **2** ( $[M+H]^+$ ;  $m/z = 989,1$ ; kolizijski potencijal 40 V).

Monoizotropni $m/z$	Nominalni $m/z$	Izmjereni $m/z$	Relativan intenzitet/ %	Asignacija signala
989,64	989,50	989,1	100,00	$[M+H]^+$
944,58	944,50	944,1	18,32	$[989,1-44-H]^+$
916,58	916,50	916,1	16,20	$[989,1-72-H]^+$
903,58	903,50	904,1	11,87	$[989,1-86+1]^+$
886,57	886,50	886,1	7,48	$[989,1-102-H]^+$
858,52	858,50	859,1	2,54	$[989,1-86-44]^+$
830,52	830,50	831,1	58,73	$[989,1-86-72]^+$
817,55	817,50	817,0	6,47	$[989,1-102-72+(2\cdot 1)]^+$
728,46	728,50	728,1	7,90	$[989,1-261]^+$
508,33	508,50	507,0	13,65	$[508,3]^+$
495,32	495,50	495,1	8,87	$[989,1-(2\cdot 247)]^+$
450,26	450,25	450,0	2,96	$[495,1-44-H]^+$
422,27	422,50	422,0	4,57	$[495,1-72-H]^+$
337,22	337,0	336,9	1,79	$[422,0-86+1]^+$
321,22	321,0	321,0	3,05	$[422,0-102+1]^+$
261,17	261,0	260,0	14,52	$[261,2]^+$
248,17	248,0	248,0	16,14	$[495,1-247]^+$
203,11	203,0	202,9	3,55	$[248,0-44-H]^+$
175,11	175,0	174,9	2,65	$[248,0-72-H]^+$

Tablica D3. Točne, nominalne i izmjerene vrijednosti  $m/z$  te asignacija signala u MS/MS spektru iona kompleksa spoja **2** i  $La^{3+}$  ( $[M+La]^{3+}$ ;  $m/z = 375,9$ ; kolizijski potencijal 7 V).

Monoizotropni $m/z$	Nominalni $m/z$	Izmjereni $m/z$	Relativan intenzitet/ %	Asignacija signala
535,23	535,0	535,1	11,82	$[375,9-57]^{2+}$
433,18	433,0	432,5	10,20	$[375,9-263]^{2+}$
375,85	376,0	375,9	100,00	$[M+La]^{3+}$
341,83	342,0	341,7	1,86	$[375,9-102]^{3+}$
262,18	262,0	262,1	1,17	$[262,2]^+$
57,07	57,0	57,0	10,02	$[57,1]^+$
44,05	44,0	43,9	1,91	$[44,1]^+$

Tablica D4. Točne, nominalne i izmjerene vrijednosti  $m/z$  te asignacija signala u MS/MS spektru iona kompleksa spoja **2** i  $\text{La}^{3+}$  ( $[\text{M}+\text{La}(\text{NO}_3)]^{2+}$ ;  $m/z = 594,7$ ; kolizijski potencijal 20 V).

Monoizotropni $m/z$	Nominalni $m/z$	Izmjereni $m/z$	Relativan intenzitet/ %	Asignacija signala
520,74	520,50	521,0	100,00	$[\text{M}+\text{La}(\text{NO}_3)_2-\text{NO}_3^--\text{H}^+-86+1]^{2+}$
477,73	477,50	477,6	2,01	$[\text{M}+\text{La}(\text{NO}_3)_2-\text{NO}_3^--\text{H}^+-102-72+(2\cdot 1)]^{2+}$
470,72	470,50	470,5	9,04	$[521,0-102+1]^{2+}$
426,70	426,50	426,5	1,22	$[477,6-102]^{2+}$

Tablica D5. Točne, nominalne i izmjerene vrijednosti  $m/z$  te asignacija signala u MS/MS spektru iona kompleksa spoja **2** i  $\text{Eu}^{3+}$  ( $[\text{M}+\text{Eu}]^{3+}$ ;  $m/z = 379,8$ ; kolizijski potencijal 7 V).

Monoizotropni $m/z$	Nominalni $m/z$	Izmjereni $m/z$	Relativan intenzitet/ %	Asignacija signala
542,24	542,0	541,2	18,87	$[379,8-57]^{2+}$
491,21	491,0	490,4	1,14	$[541,2-102]^{2+}$
440,19	440,0	439,4	2,26	$[379,8-261]^{2+}$
380,52	380,50	379,8	100,00	$[\text{M}+\text{Eu}]^{3+}$
375,51	375,50	374,7	7,13	$[379,8-15]^{3+}$
346,83	347,0	346,1	4,75	$[379,8-102+1]^{3+}$
323,16	323,0	322,6	8,84	$[346,1-72+1]^{3+}$
261,17	261,0	259,9	1,23	$[261,2]^+$
57,07	57,0	57,1	14,57	$[57,1]^+$
44,05	44,0	44,0	2,36	$[44,1]^+$



Tablica D6. Točne, nominalne i izmjerene vrijednosti  $m/z$  te asignacija signala u MS/MS spektru iona kompleksa spoja 2 i  $\text{Eu}^{3+}$  ( $[\text{M}+\text{Eu}(\text{NO}_3)]^{2+}$ ;  $m/z = 601,8$ ; kolizijski potencijal 20 V).

Monoizotropni $m/z$	Nominalni $m/z$	Izmjereni $m/z$	Relativan intenzitet/ %	Asignacija signala
570,27	570,50	570,4	1,84	$[\text{M}+\text{Eu}(\text{NO}_3)-\text{NO}_3^- - \text{H}^+]^{2+}$
527,75	527,50	527,9	100,00	$[570,4-86+1]^{2+}$
519,75	519,50	520,1	1,11	$[570,4-102+1]^{2+}$
484,23	484,0	484,3	4,19	$[520,1-72+1]^{2+}$
477,22	477,0	477,3	14,01	$[527,9-102+1]^{2+} /$ $[520,1-86+1]^{2+}$
469,70	469,50	470,0	3,01	$[570,4-86-72-44+1]^{2+}$
425,69	425,50	426,1	1,42	$[570,4-86-102-102+1]^{2+}$

Tablica D7. Točne, nominalne i izmjerene vrijednosti  $m/z$  te asignacija signala u MS/MS spektru iona kompleksa spoja 2 i  $\text{Yb}^{3+}$  ( $[\text{M}+\text{Yb}]^{3+}$ ;  $m/z = 386,9$ ; kolizijski potencijal 7 V).

Monoizotropni $m/z$	Nominalni $m/z$	Izmjereni $m/z$	Relativan intenzitet/ %	Asignacija signala
552,75	552,50	551,8	36,28	$[386,9-57]^{2+}$
502,23	502,0	501,1	2,53	$[551,8-102+1]^{2+}$
450,70	450,50	449,7	2,23	$[386,9-261]^{2+}$
387,52	387,50	386,9	100,00	$[\text{M}+\text{Yb}]^{3+}$
353,84	354,0	353,2	16,32	$[386,9-102+1]^{3+}$
57,07	57,0	57,1	31,02	$[57,1]^+$

Tablica D8. Točne, nominalne i izmjerene vrijednosti  $m/z$  te asignacija signala u MS/MS spektru iona kompleksa spoja 2 i  $\text{Yb}^{3+}$  ( $[\text{M}+\text{Yb}-\text{H}]^{2+}$ ;  $m/z = 580,6$ ; kolizijski potencijal 20 V).

Monoizotropni $m/z$	Nominalni $m/z$	Izmjereni $m/z$	Relativan intenzitet/ %	Asignacija signala
537,75	537,50	537,6	100,00	$[\text{M}+\text{Yb}-\text{H}-86]^{2+}$
494,72	494,50	494,2	15,44	$[537,6-86]^{2+}$
487,23	487,0	487,0	73,15	$[537,6-102+1]^{2+}$
458,70	458,50	458,4	1,14	$[494,2-72]^{2+}$
443,69	443,50	443,4	1,59	$[494,2-102]^{2+}$
57,07	57,0	57,0	6,96	$[57,1]^+$

Tablica D9. Točne, nominalne i izmjerene vrijednosti  $m/z$  te asignacija signala u MS/MS spektru spoja **3** ( $[M+H]^+$ ;  $m/z = 1044,8$ ; kolizijski potencijal 40 V).

Monoizotropni $m/z$	Nominalni $m/z$	Izmjereni $m/z$	Relativan intenzitet/ %	Asignacija signala
1045,70	1045,50	1044,8	98,13	$[M+H]^+$
958,63	958,50	957,9	38,64	$[1044,8-86-H]^+$
928,62	928,50	928,1	17,90	$[1044,8-116-H]^+$
841,55	841,50	841,0	28,36	$[957,9-117]^+ / [928,1-87]^+$
542,34	542,50	542,1	100,00	$[1044,8-261-58-86-100+(3 \cdot 1)]^+$
276,20	276,0	276,1	24,21	$[276,2]^+$
262,18	262,0	261,9	14,01	$[262,2]^+$
72,04	72,0	72,0	36,44	$[72,0]^+$
58,07	58,0	57,9	17,57	$[58,1]^+$

Tablica D10. Točne, nominalne i izmjerene vrijednosti  $m/z$  te asignacija signala u MS/MS spektru iona kompleksa spoja **3** i  $La^{3+}$  ( $[M+La]^{3+}$ ;  $m/z = 394,8$ ; kolizijski potencijal 7 V).

Monoizotropni $m/z$	Nominalni $m/z$	Izmjereni $m/z$	Relativan intenzitet/ %	Asignacija signala
563,26	563,50	563,6	3,81	$[394,8-57]^{2+}$
454,20	454,0	454,1	3,71	$[394,8-276]^{2+}$
394,53	394,50	394,8	100,00	$[M+La]^{3+}$
356,18	356,0	356,4	1,20	$[394,8-116+1]^{3+}$
57,07	57,0	57,0	2,39	$[57,1]^+$

Tablica D11. Točne, nominalne i izmjerene vrijednosti  $m/z$  te asignacija signala u MS/MS spektru iona kompleksa spoja **3** i  $\text{La}^{3+}$  ( $[\text{M}+\text{La}(\text{NO}_3)]^{2+}$ ;  $m/z = 623,0$ ; kolizijski potencijal 20 V).

Monoizotropni $m/z$	Nominalni $m/z$	Izmjereni $m/z$	Relativan intenzitet/ %	Asignacija signala
622,79	623,0	623,0	100,00	$[\text{M}+\text{La}(\text{NO}_3)]^{2+}$
591,30	591,50	591,5	18,88	$[\text{623,0}-\text{NO}_3^--\text{H}^+]^{2+}$
572,75	573,0	573,0	57,79	$[\text{623,0}-100]^{2+}$
565,26	565,50	565,5	57,02	$[\text{623,0}-116+1]^{2+}$
541,76	542,0	542,0	13,62	$[\text{591,5}-100+1]$
533,76	534,0	533,9	5,79	$[\text{591,5}-116+1]^{2+}$
520,24	520,0	520,5	1,88	$[\text{591,5}-86-58+(2\cdot 1)]^{2+}$
514,72	514,50	515,2	4,89	$[\text{573,0}-116]^{2+}$
507,23	507,0	507,6	14,47	$[\text{565,5}-116]^{2+}$
491,22	491,0	491,3	2,78	$[\text{591,5}-(2\cdot 100)]^{2+}$
483,73	483,50	484,2	2,76	$[\text{542,0}-116]^{2+} / [\text{533,9}-100]^{2+}$

Tablica D12. Točne, nominalne i izmjerene vrijednosti  $m/z$  te asignacija signala u MS/MS spektru iona kompleksa spoja **3** i  $\text{Eu}^{3+}$  ( $[\text{M}+\text{Eu}]^{3+}$ ;  $m/z = 398,9$ ; kolizijski potencijal 7 V).

Monoizotropni $m/z$	Nominalni $m/z$	Izmjereni $m/z$	Relativan intenzitet/ %	Asignacija signala
570,27	570,5	569,9	2,23	$[\text{398,9}-57]^{2+}$
461,21	461,0	460,6	0,79	$[\text{398,9}-275]^{2+}$
399,20	399,0	398,9	100,00	$[\text{M}+\text{Eu}]^{3+}$
360,85	361,0	360,5	2,48	$[\text{398,9}-116+1]^{3+}$
337,49	337,50	337,2	1,01	$[\text{398,9}-86-100+1]^{3+}$
57,07	57,0	57,0	1,65	$[\text{57,1}]^+$

Tablica D13. Točne, nominalne i izmjerene vrijednosti  $m/z$  te asignacija signala u MS/MS spektru iona kompleksa spoja 3 i  $\text{Eu}^{3+}$  ( $[\text{M} + \text{Eu}(\text{NO}_3)]^{2+}$ ;  $m/z = 630,1$ ; kolizijski potencijal 20 V).

Monoizotropni $m/z$	Nominalni $m/z$	Izmjereni $m/z$	Relativan intenzitet/ %	Asignacija signala
629,80	630,0	630,1	2,48	$[\text{M} + \text{Eu}(\text{NO}_3)]^{2+}$
598,30	598,50	598,5	37,02	$[\text{630,1} - \text{NO}_3^- - \text{H}^+]^{2+}$
579,76	580,0	580,0	15,35	$[\text{630,1} - 100]^{2+}$
572,27	572,50	572,4	13,29	$[\text{630,1} - 116 + 1]^{2+}$
555,27	555,50	555,5	100,00	$[\text{598,5} - 86]^{2+}$
548,26	548,50	548,5	2,98	$[\text{598,5} - 100]^{2+}$
540,77	541,0	541,0	3,01	$[\text{598,5} - 116 + 1]^{2+}$
514,74	514,50	514,6	2,50	$[\text{572,4} - 116 + 1]^{2+}$
505,23	505,0	505,2	7,04	$[\text{555,5} - 100]^{2+}$
497,24	497,0	497,5	3,08	$[\text{555,5} - 116]^{2+}$

Tablica D14. Točne, nominalne i izmjerene vrijednosti  $m/z$  te asignacija signala u MS/MS spektru iona kompleksa spoja 3 i  $\text{Yb}^{3+}$  ( $[\text{M} + \text{Yb}]^{3+}$ ;  $m/z = 405,9$ ; kolizijski potencijal 7 V).

Monoizotropni $m/z$	Nominalni $m/z$	Izmjereni $m/z$	Relativan intenzitet/ %	Asignacija signala
580,78	581,0	580,3	5,56	$[\text{405,9} - 57]^{2+}$
471,72	471,50	471,1	0,81	$[\text{405,9} - 275]^{2+}$
406,21	406,0	405,9	100,00	$[\text{M} + \text{Yb}]^{3+}$
387,52	387,50	387,3	1,61	$[\text{405,9} - 57 + 1]^{3+}$
367,86	368,0	367,5	6,80	$[\text{405,9} - 116 + 1]^{3+}$
57,07	57,0	57,0	3,89	$[\text{57,1}]^+$

Tablica D15. Točne, nominalne i izmjerene vrijednosti  $m/z$  te asignacija signala u MS/MS spektru iona kompleksa spoja **3** i  $\text{Yb}^{3+}$  ( $[\text{M} + \text{Yb}(\text{NO}_3)]^{2+}$ ;  $m/z = 639,9$ ; kolizijski potencijal 20 V).

Monoizotropni $m/z$	Nominalni $m/z$	Izmjereni $m/z$	Relativan intenzitet/ %	Asignacija signala
640,31	640,50	639,9	0,55	$[\text{M} + \text{Yb}(\text{NO}_3)]^{2+}$
608,81	609,0	608,5	100,00	$[\text{639,9} - \text{NO}_3^- - \text{H}^+]^{2+}$
590,27	590,50	589,9	1,07	$[\text{639,9} - 100]^{2+}$
559,28	559,50	559,0	22,75	$[\text{608,5} - 100 + 1]^{2+}$
551,28	551,50	550,9	1,92	$[\text{608,5} - 116 + 1]^{2+}$
515,74	515,50	515,5	1,30	$[\text{608,5} - 100 - 86]^{2+}$
501,75	501,50	501,4	2,14	$[\text{559,0} - 116 + 1]^{2+} /$ $[\text{550,9} - 100 + 1]^{2+}$

Tablica D16. Točne, nominalne i izmjerene vrijednosti  $m/z$  te asignacija signala u MS/MS spektru iona adukta spoja **4** i  $\text{Na}^+$  ( $[\text{M} + \text{Na}]^+$ ;  $m/z = 1511,9$ ; kolizijski potencijal 0,8 V).

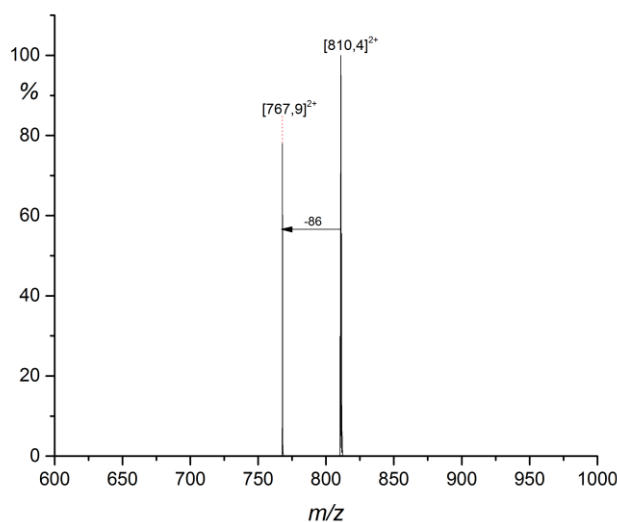
Monoizotropni $m/z$	Nominalni $m/z$	Izmjereni $m/z$	Relativan intenzitet/ %	Asignacija signala
1511,84	1512,0	1511,9	100,00	$[\text{M} + \text{Na}]^+$
1483,81	1484,0	1483,8	0,35	$[\text{1511,9} - 29 + 1]^+$
1455,78	1456,0	1455,8	0,48	$[\text{1511,9} - 57 + 1]^+$
1351,76	1352,0	1351,9	2,78	$[\text{1511,9} - 87 - 73]^+$
1337,75	1337,50	1337,8	6,38	$[\text{1511,9} - (2 \cdot 87)]^+$
1321,75	1322,0	1321,8	25,99	$[\text{1511,9} - 87 - 103]^+$
1248,72	1248,50	1247,8	1,57	$[\text{1321,8} - 73]^+$
1234,71	1234,50	1233,8	3,31	$[\text{1321,8} - 87]^+$
1218,71	1218,50	1217,8	0,40	$[\text{1321,8} - 103]^+$

Tablica D17. Točne, nominalne i izmjerene vrijednosti  $m/z$  te asignacija signala u MS/MS spektru iona adukta spoja **4** i  $K^+$  ( $[M+K]^+$ ;  $m/z = 1527,9$ ; kolizijski potencijal 1,0 V).

Monoizotropni $m/z$	Nominalni $m/z$	Izmjereni $m/z$	Relativan intenzitet/ %	Asignacija signala
1527,81	1528,0	1527,9	100,00	$[M+K]^+$
1367,74	1367,50	1367,8	1,52	$[1527,9-87-73]^+$
1353,72	1353,50	1353,8	3,37	$[1527,9-(2\cdot 87)]^+$
1337,73	1337,50	1337,8	15,77	$[1527,9-87-103]^+$
1264,70	1264,50	1264,8	3,84	$[1337,8-73]^+$
1250,68	1350,50	1250,8	5,61	$[1337,8-87]^+$
1191,67	1291,60	1191,7	1,15	$[1264,8-73]^+$

Tablica D18. Točne, nominalne i izmjerene vrijednosti  $m/z$  te asignacija signala u MS/MS spektru spoja **5** ( $[M+H]^+$ ;  $m/z = 1483,8$ ; kolizijski potencijal 0,80 V).

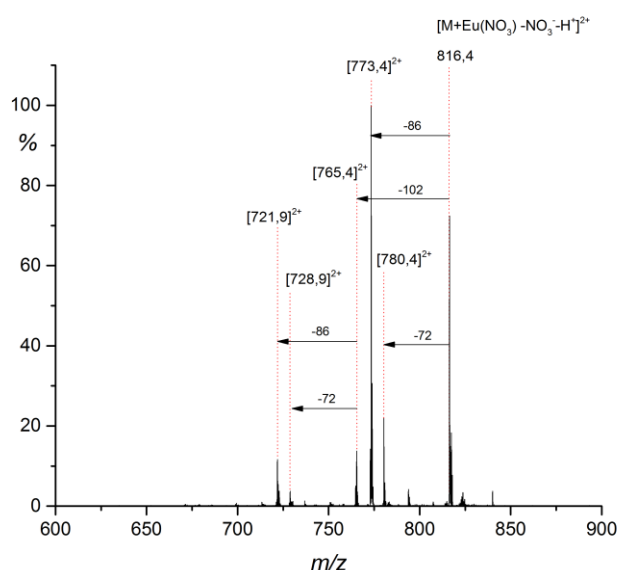
Monoizotropni $m/z$	Nominalni $m/z$	Izmjereni $m/z$	Relativan intenzitet/ %	Asignacija signala
1483,95	1484,0	1483,8	48,37	$[M+H]^+$
1438,89	1439,0	1438,7	23,52	$[1483,8-44-H]^+$
1427,89	1428,0	1427,7	5,13	$[1483,8-57+1]^+$
1410,90	1411,0	1410,8	12,74	$[1483,8-72-H]^+$
1380,90	1381,0	1380,7	2,35	$[1483,8-102-H]^+$
1353,84	1354,0	1353,7	14,15	$[1438,7-86+1]^+$
1325,85	1326,0	1325,7	8,67	$[1410,8-86+1]^+$
1311,87	1312,0	1311,7	2,23	$[1483,8-102-72+(2\cdot 1)]^+$
1268,79	1269,0	1268,7	4,04	$[1353,7-86+1]^+$
1240,79	1241,0	1240,7	2,45	$[1325,7-86+1]^+$
1222,78	1223,0	1222,7	2,65	$[1410,8-102-86]^+$
1208,80	1209,0	1208,6	5,38	$[1410,8-(2\cdot 102)+(2\cdot 1)]^+$



Slika D1. MS<sup>3</sup> spektar iona kompleksa spoja **5** s lantanom  
 ( $[M+La(NO_3)-NO_3^- - H^+]^{2+}$ ;  $m/z = 810,4$ ; kolizijski potencijal 0,20 V).

Tablica D19. Točne, nominalne i izmjerene vrijednosti  $m/z$  te asignacija signala u MS/MS spektru iona kompleksa spoja **5** i  $La^{3+}$  ( $[M+La]^{3+}$ ;  $m/z = 540,6$ ; kolizijski potencijal 0,18 V).

Monoizotropni $m/z$	Nominalni $m/z$	Izmjereni $m/z$	Relativan intenzitet/ %	Asignacija signala
782,39	782,50	782,4	81,21	$[540,6-57]^{2+}$
760,40	760,50	760,4	4,82	$[540,6-102+1]^{2+}$
687,35	687,50	686,8	12,06	$[540,6-247]^{2+}$
658,35	658,50	658,3	8,59	$[760,4-(2 \cdot 102)]^{2+}$
563,77	564,0	563,3	10,82	$[540,6-(2 \cdot 247)]^{2+}$
540,62	540,50	540,6	46,11	$[M+La]^{3+}$
525,93	526,0	525,6	100,00	$[540,6-44]^{3+}$
516,60	516,50	516,6	3,77	$[540,6-72]^{3+}$
511,93	512,0	511,9	15,97	$[540,6-86]^{3+}$
506,93	507,0	506,9	11,88	$[540,6-102+1]^{3+}$

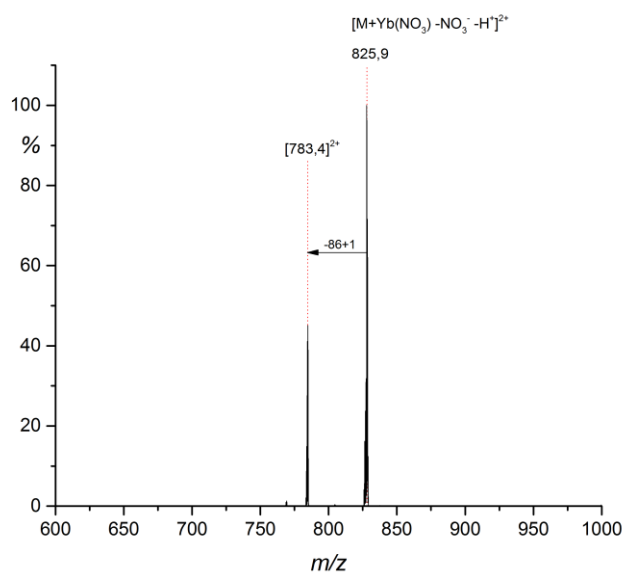


Slika D2. MS<sup>3</sup> spektar iona kompleksa spoja **5** s europijem  
 ([M+Eu(NO<sub>3</sub>)-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-H<sup>+</sup>]<sup>2+</sup>;  $m/z = 816,4$ ; kolizijski potencijal 0,25 V).

Tablica D20. Točne, nominalne i izmjerene vrijednosti  $m/z$  te asignacija signala u MS<sup>3</sup> spektru iona kompleksa spoja **5** i Eu<sup>3+</sup> ([M+Eu(NO<sub>3</sub>)-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-H<sup>+</sup>]<sup>2+</sup>;  $m/z = 816,4$ ; kolizijski potencijal 0,25 V).

Monoizotropni $m/z$	Nominalni $m/z$	Izmjereni $m/z$	Relativan intenzitet/ %	Asignacija signala
817,43	817,50	816,4	72,42	[M+Eu(NO <sub>3</sub> )-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -H <sup>+</sup> ]
795,40	795,50	793,9	4,18	[816,4-44] <sup>2+</sup>
781,41	781,50	780,4	22,06	[816,4-72] <sup>2+</sup>
774,40	774,50	773,4	100,00	[816,4-86] <sup>2+</sup>
766,40	766,50	765,4	13,77	[816,4-102] <sup>2+</sup>
738,88	739,0	736,9	1,34	[773,4-72] <sup>2+</sup> / [780,4-86] <sup>2+</sup>
730,34	730,50	728,9	3,73	[765,4-72] <sup>2+</sup> / [780,4-102] <sup>2+</sup>
723,37	723,50	721,9	11,64	[765,4-86] <sup>2+</sup> / [773,4-102] <sup>2+</sup>





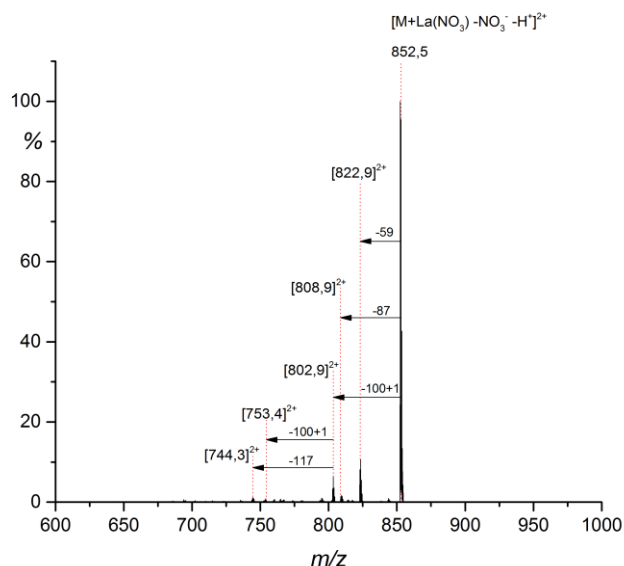
Slika D3. MS<sup>3</sup> spektar iona kompleksa spoja **5** s iterbijem  
 ( $[M+Yb(NO_3)-NO_3-H]^2+$ ;  $m/z = 825,9$ ; kolizijski potencijal 0,20 V).

Tablica D21. Točne, nominalne i izmjerene vrijednosti  $m/z$  te asignacija signala u MS/MS spektru spoja **6** ( $[M+H]^+$ ;  $m/z = 1568,1$ ; kolizijski potencijal 1,20 V).

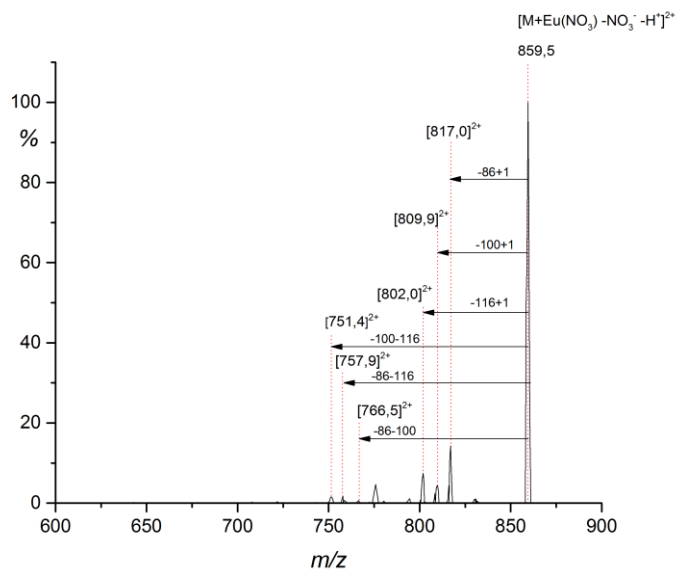
Monoizotropni $m/z$	Nominalni $m/z$	Izmjereni $m/z$	Relativan intenzitet/ %	Asignacija signala
1568,04	1568,0	1568,1	100,00	$[M+H]^+$
1540,01	1540,0	1540,1	32,81	$[1568,1-29+1]^+$
1511,98	1512,0	1512,1	55,71	$[1540,1-29+1]^+$
1480,98	1481,0	1481,1	54,06	$[1568,1-86-H]^+$
1450,97	1451,0	1451,1	62,70	$[1568,1-116-H]^+$
1424,95	1425,0	1425,0	11,10	$[1540,1-116+1]^+$
1395,92	1396,0	1396,0	13,76	$[1481,1-86+1]^+$
1381,91	1382,0	1382,0	5,65	$[1481,1-100+1]^+$
1367,93	1368,0	1368,0	20,30	$[1568,1-86-116+(2\cdot 1)]^+$
1307,88	1308,0	1307,9	9,69	$[1568,1-261+1]^+$
1264,83	1265,0	1264,9	5,97	$[1481,1-100-116]^+$
1250,85	1251,0	1250,9	24,67	$[1481,1-(2\cdot 116)+(2\cdot 1)]^+$
1045,70	1045,50	1045,8	5,29	$[1568,1-(2\cdot 261)]^+$
784,53	784,50	784,6	4,31	$[1568,1-(3\cdot 261)]^+$
523,35	523,50	523,3	2,15	$[1568,1-(4\cdot 261)]^+$

Tablica D22. Točne, nominalne i izmjerene vrijednosti  $m/z$  te asignacija signala u MS/MS spektru iona kompleksa spoja **6** i  $\text{La}^{3+}$  ( $[\text{M}+\text{La}(\text{NO}_3)]^{2+}$ ;  $m/z = 884,0$ ; kolizijski potencijal 0,30 V).

Monoizotropni $m/z$	Nominalni $m/z$	Izmjereni $m/z$	Relativan intenzitet/ %	Asignacija signala
883,70	883,50	884,0	56,70	$[\text{M}+\text{La}(\text{NO}_3)]^{2+}$
852,47	852,50	852,5	80,54	$[\text{M}+\text{La}(\text{NO}_3)-\text{NO}_3^- - \text{H}^+]^{2+}$
823,44	823,50	822,9	7,97	$[\text{852,5}-59]^{2+}$
809,44	809,50	809,0	1,00	$[\text{852,5}-87]^{2+}$
802,43	802,50	802,5	1,19	$[\text{852,5}-100]^{2+}$
794,43	794,50	793,9	1,03	$[\text{852,5}-117]^{2+}$
759,40	759,50	759,4	1,46	$[\text{802,5}-86]^{2+}$
752,39	752,50	752,4	1,76	$[\text{802,5}-100]^{2+}$
744,39	744,50	744,4	3,68	$[\text{802,5}-116]^{2+}$



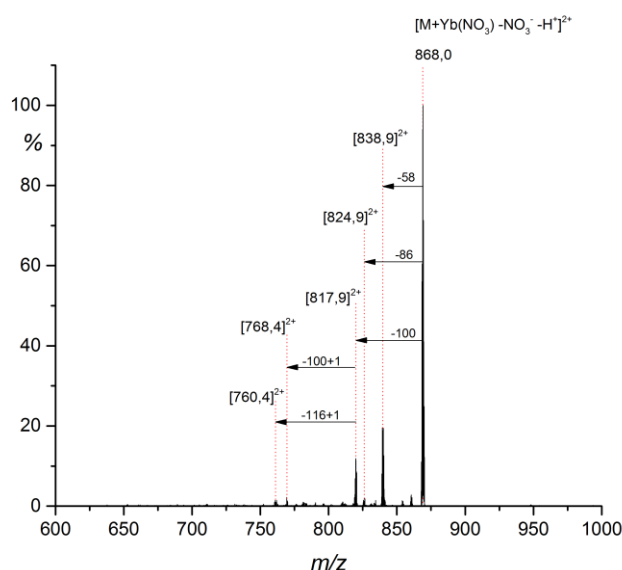
Slika D4. MS<sup>3</sup> spektar iona kompleksa spoja **6** s lantanom ( $[\text{M}+\text{La}(\text{NO}_3)-\text{NO}_3^- - \text{H}^+]^{2+}$ ;  $m/z = 852,5$ ; kolizijski potencijal 0,25 V).



Slika D5. MS<sup>3</sup> spektar iona kompleksa spoja **6** s europijem  
 ( $[M+Eu(NO_3)-NO_3-H]^2+$ ;  $m/z = 859,5$ ; kolizijski potencijal 0,25 V).

Tablica D23. Točne, nominalne i izmjerene vrijednosti  $m/z$  te asignacija signala u MS/MS spektru iona kompleksa spoja **6** i  $Eu^{3+}$  ( $[M+Eu]^{3+}$ ;  $m/z = 572,7$ ; kolizijski potencijal 0,20 V).

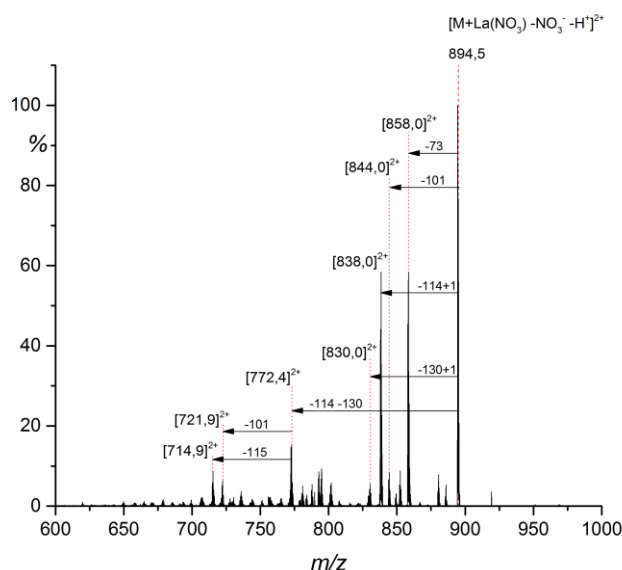
Monoizotropni $m/z$	Nominalni $m/z$	Izmjereni $m/z$	Relativan intenzitet/ %	Asignacija signala
831,44	831,50	830,4	1,14	$[572,7-57]^2+$
809,94	810,0	809,0	1,48	$[572,7-100]^2+$
780,91	781,0	779,9	0,90	$[809,0-58]^2+$
751,91	752,0	750,9	2,05	$[809,9-116]^2+$
573,32	573,50	572,7	100,00	$[M+Eu]^{3+}$
539,96	540,0	538,9	2,74	$[572,7-101]^3+$
501,27	501,50	500,3	9,80	$[538,9-116]^3+$
495,94	496,0	495,2	1,97	$[572,7-(2 \cdot 116)]^3+$
486,26	486,50	485,6	13,56	$[572,7-261]^3+$
467,25	467,50	466,5	4,50	$[495,2-86]^3+$
462,58	462,50	461,5	4,55	$[500,9-116]^3+$



Slika D6. MS<sup>3</sup> spektar iona kompleksa spoja **6** s iterbijem  
 ( $[M+Yb(NO_3)-NO_3-H]^{2+}$ ;  $m/z = 868,0$ ; kolizijski potencijal 0,30 V).

Tablica D24. Točne, nominalne i izmjerene vrijednosti  $m/z$  te asignacija signala u MS/MS spektru iona adukta spoja **7** i Na<sup>+</sup> ( $[M+Na]^+$ ;  $m/z = 1674,0$ ; kolizijski potencijal 1,0 V).

Monoizotropni $m/z$	Nominalni $m/z$	Izmjereni $m/z$	Relativan intenzitet/ %	Asignacija signala
1674,12	1674,0	1674,0	100,00	$[M+Na]^+$
1618,06	1618,0	1617,9	0,67	$[1674,0-(2\cdot 29)+(2\cdot 1)]^+$
1517,01	1517,0	1516,9	1,13	$[1674,0-130-29+(2\cdot 1)]^+$
1459,95	1460,0	1459,9	31,85	$[1674,0-100-114]^+$
1445,94	1446,0	1445,9	21,37	$[1674,0-(2\cdot 114)]^+$
1429,94	1430,0	1429,9	45,53	$[1674,0-114-130]^+$
1386,92	1387,0	1386,6	1,03	$[1516,9-130]^+$
1329,87	1330,0	1328,8	2,55	$[1459,9-131]^+ / [1429,9-101]^+$
1315,85	1316,0	1314,8	4,68	$[1445,9-131]^+ / [1429,9-115]^+$
1215,77	1216,0	1215,8	0,40	$[1459,9-130-114]^+ / [1445,9-130-100]^+ / [1429,9-114-100]^+$
1185,76	1186,0	1184,7	0,39	$[1314,8-130]^+$



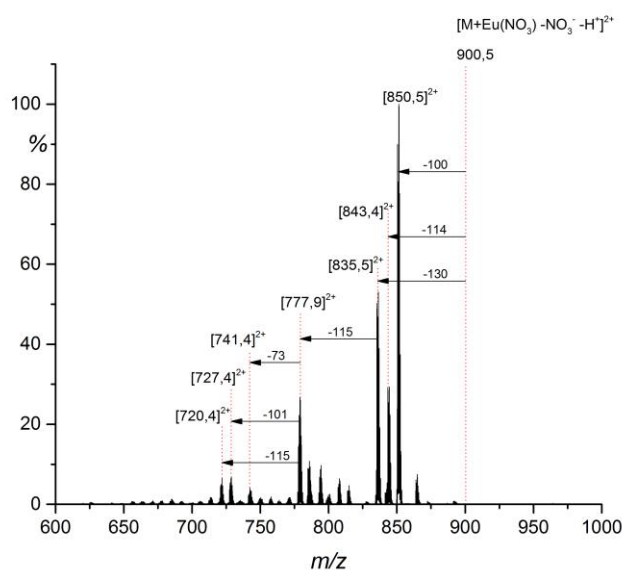
Slika D7. MS<sup>3</sup> spektar iona kompleksa spoja **7** s lantanom  
 ([M+La(NO<sub>3</sub>)-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-H<sup>+</sup>]<sup>2+</sup>;  $m/z = 894,5$ ; kolizijski potencijal 0,30 V).

Tablica D25. Točne, nominalne i izmjerene vrijednosti  $m/z$  te asignacija signala u MS<sup>3</sup> spektru iona kompleksa spoja **7** i La<sup>3+</sup> ([M+La(NO<sub>3</sub>)-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-H<sup>+</sup>]<sup>2+</sup>;  $m/z = 894,5$ ; kolizijski potencijal 0,30 V).

Monoizotropni $m/z$	Nominalni $m/z$	Izmjereni $m/z$	Relativan intenzitet/ %	Asignacija signala
894,52	894,50	894,5	100,00	[M+La(NO <sub>3</sub> )-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> - H <sup>+</sup> ] <sup>2+</sup>
880,0	880,0	880,0	3,79	[894,5-29] <sup>2+</sup>
858,47	858,50	858,0	45,41	[894,5-73] <sup>2+</sup>
844,48	844,50	844,0	6,62	[894,5-101] <sup>2+</sup>
837,97	838,0	838,0	44,09	[894,5-114+1] <sup>2+</sup>
829,98	830,0	830,0	4,23	[894,5-130+1] <sup>2+</sup>
794,44	794,50	794,4	6,78	[894,5-(2·100)] <sup>2+</sup>
801,43	801,50	800,9	2,73	[858,0-114] <sup>2+</sup>
787,93	788,0	787,4	3,93	[844,0-114+1] <sup>2+</sup> / [838,0-101] <sup>2+</sup>
780,42	780,50	780,4	3,24	[894,5-(2·114)] <sup>2+</sup>
772,43	772,50	772,4	14,65	[894,5-114-130] <sup>2+</sup>
722,39	722,50	721,9	5,04	[772,4-101] <sup>2+</sup>
715,38	715,50	714,9	5,95	[772,4-115] <sup>2+</sup>

Tablica D26. Točne, nominalne i izmjerene vrijednosti  $m/z$  te asignacija signala u MS/MS spektru iona kompleksa spoja **7** i  $\text{Eu}^{3+}$  ( $[\text{M}+\text{Eu}(\text{NO}_3)]^{2+}$ ;  $m/z = 932,0$ ; kolizijski potencijal 1,0 V).

Monoizotropni $m/z$	Nominalni $m/z$	Izmjereni $m/z$	Relativan intenzitet/ %	Asignacija signala
901,52	901,50	900,5	81,37	$[\text{M}+\text{Eu}(\text{NO}_3)-\text{NO}_3^- - \text{H}^+]^{2+}$
851,48	851,50	850,5	41,44	$[900,5-100]^{2+}$
844,48	844,50	843,5	41,71	$[900,5-114]^{2+}$
836,48	836,50	835,5	14,83	$[900,5-130]^{2+}$
794,44	794,50	793,4	1,91	$[850,5-114]^{2+} / [843,5-100]^{2+}$
786,44	786,50	785,4	2,63	$[850,5-130]^{2+} / [835,5-100]^{2+}$
779,43	779,50	777,9	41,19	$[843,5-131]^{2+} / [835,5-115]^{2+}$
743,39	743,50	741,4	1,69	$[777,9-73]^{2+}$
729,40	729,50	727,9	2,90	$[777,9-100]^{2+}$
722,39	722,50	720,4	1,12	$[777,9-115]^{2+}$
714,39	714,50	712,4	1,31	$[777,9-131]^{2+}$



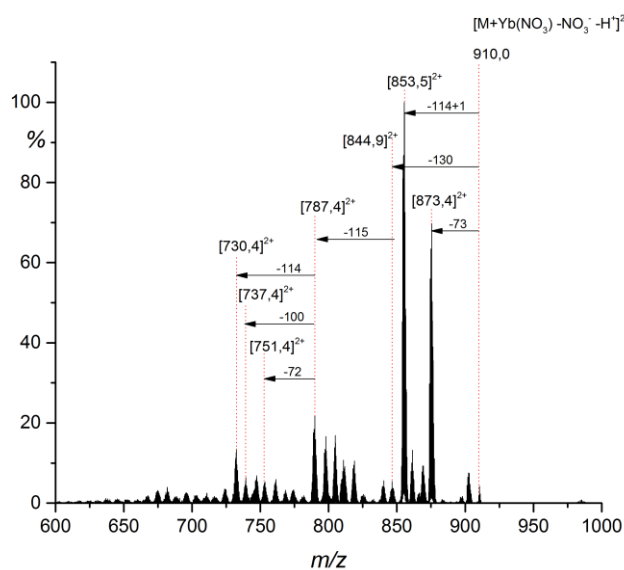
Slika D8. MS<sup>3</sup> spektar iona kompleksa spoja **7** s europijem ( $[\text{M}+\text{Eu}(\text{NO}_3)-\text{NO}_3^- - \text{H}^+]^{2+}$ ;  $m/z = 900,5$ ; kolizijski potencijal 1,0 V).

Tablica D27. Točne, nominalne i izmjerene vrijednosti  $m/z$  te asignacija signala u MS<sup>3</sup> spektru iona kompleksa spoja **7** i Eu<sup>3+</sup> ( $[M+Eu(NO_3)-NO_3^-H^+]^{2+}$ ;  $m/z = 900,5$ ; kolizijski potencijal 1,0 V).

Monoizotropni $m/z$	Nominalni $m/z$	Izmjereni $m/z$	Relativan intenzitet/ %	Asignacija signala
901,52	901,50	900,5	0,08	$[M+Eu(NO_3)-NO_3^-H^+]^{2+}$
865,48	865,50	863,9	6,11	$[900,5-73]^{2+}$
851,48	851,50	850,5	89,98	$[900,5-100]^{2+}$
844,48	844,50	843,4	29,18	$[900,5-114]^{2+}$
836,48	836,50	835,5	50,26	$[900,5-130]^{2+}$
815,44	815,50	813,9	3,33	$[863,9-100]^{2+} / [850,5-73]^{2+}$
808,44	808,50	806,9	4,24	$[843,4-73]^{2+} / [863,9-114]^{2+}$
794,44	794,50	792,9	2,88	$[850,5-115]^{2+} / [843,4-101]^{2+}$
786,44	786,50	784,9	8,95	$[835,5-101]^{2+} / [850,5-131]^{2+}$
779,43	779,50	777,9	14,41	$[835,5-115]^{2+} / [843,4-131]^{2+}$
743,39	743,50	741,4	2,35	$[777,9-73]^{2+}$
729,40	729,50	727,4	3,55	$[777,9-101]^{2+}$
722,39	722,50	720,4	1,58	$[777,9-115]^{2+}$
714,39	714,50	712,4	0,94	$[777,9-131]^{2+}$

Tablica D28. Točne, nominalne i izmjerene vrijednosti  $m/z$  te asignacija signala u MS/MS spektru iona kompleksa spoja **7** i  $\text{Yb}^{3+}$  ( $[\text{M}+\text{Yb}(\text{NO}_3)]^{2+}$ ;  $m/z = 942,0$ ; kolizijski potencijal 1,0 V).

Monoizotropni $m/z$	Nominalni $m/z$	Izmjereni $m/z$	Relativan intenzitet/ %	Asignacija signala
912,03	912,0	910,5	34,37	$[\text{M}+\text{Yb}(\text{NO}_3)-\text{NO}_3^- - \text{H}^+]^{2+}$
875,99	876,0	873,9	8,66	$[\text{910,5}-73]^{2+}$
861,99	862,0	860,5	1,05	$[\text{910,5}-100]^{2+}$
855,49	855,50	854,0	6,50	$[\text{910,5}-114+1]^{2+}$
846,99	847,0	845,5	1,53	$[\text{910,5}-130]^{2+}$
804,95	805,0	803,4	0,71	$[\text{860,5}-114]^{2+} / [\text{854,0}-101]^{2+}$
797,45	797,50	796,0	0,77	$[\text{860,5}-130+1]^{2+} / [\text{845,5}-100+1]^{2+}$
789,94	790,0	787,9	1,01	$[\text{845,5}-115]^{2+}$
753,90	754,0	751,9	0,65	$[\text{787,9}-72]^{2+}$
740,41	740,5	738,4	0,41	$[\text{787,9}-100+1]^{2+}$
732,90	733,0	730,4	0,66	$[\text{787,9}-115]^{2+}$
724,90	725,0	722,4	0,23	$[\text{787,9}-131]^{2+}$



Slika D9.  $\text{MS}^3$  spektar iona kompleksa spoja **7** s iterbijem ( $[\text{M}+\text{Yb}(\text{NO}_3)-\text{NO}_3^- - \text{H}^+]^{2+}$ ;  $m/z = 910,0$ ; kolizijski potencijal 1,0 V).



Tablica D29. Točne, nominalne i izmjerene vrijednosti  $m/z$  te asignacija signala u MS<sup>3</sup> spektru iona kompleksa spoja **7** i Yb<sup>3+</sup> ( $[M+Yb(NO_3)-NO_3^-H^+]^{2+}$ ;  $m/z = 910,0$ ; kolizijski potencijal 1,0 V).

Monoizotropni $m/z$	Nominalni $m/z$	Izmjereni $m/z$	Relativan intenzitet/ %	Asignacija signala
912,03	912,0	910,0	1,89	$[M+Yb(NO_3)-NO_3^-H^+]^{2+}$
875,99	876,0	873,4	6,11	$[910,0-73]^{2+}$
861,99	862,0	859,9	4,73	$[910,0-100]^{2+}$
855,49	855,50	853,5	9,27	$[910,0-114+1]^{2+}$
846,99	847,0	844,9	1,49	$[910,0-130]^{2+}$
818,94	819,0	816,4	1,12	$[873,4-114]^{2+}$
810,95	811,0	808,4	2,56	$[873,4-130]^{2+} / [844,9-73]^{2+}$
804,95	805,0	802,9	1,73	$[859,9-114]^{2+}$
797,45	797,50	795,4	1,61	$[859,9-130+1]^{2+} / [844,9-100+1]^{2+}$
789,94	790,0	787,4	2,77	$[844,9-115]^{2+}$
753,90	754,0	751,4	1,53	$[787,4-72]^{2+}$
747,42	747,50	745,4	3,20	$[795,4-100]^{2+}$
739,90	740,0	737,4	1,33	$[787,4-100]^{2+}$
732,90	733,0	730,4	2,16	$[787,4-114]^{2+}$
724,90	725,0	721,9	0,77	$[787,4-131]^{2+}$

## § 9. ŽIVOTOPIS

### Osobni podatci

Ime i prezime: David Klarić

Datum rođenja: 20. kolovoza 1991.

Mjesto rođenja: Mostar, Bosna i Hercegovina

### Obrazovanje

- |           |  |
|-----------|--|
| 1998–2006 | Osnovna škola Bartola Kašića, Mostar, Bosna i Hercegovina  |
| 2006–2010 | Gimnazija fra Grge Martića, Mostar, Bosna i Hercegovina  |
| 2010–2014 | Preddiplomski studij biologije i kemije, Fakultet prirodoslovno-matematičkih i odgojnih znanost, Sveučilište u Mostaru, Mostar, Bosna i Hercegovina  |
| 2014–2015 | Međunarodna studentska razmjena, <i>International Association for the Exchange of Students for Technical Experience - IAESTE</i> , GenTech Propagation Ltd., Dundee, Ujedinjena Kraljevina Velike Britanije i Sjeverne Irske |
| 2015–     | Diplomski sveučilišni studij kemije, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb   |