

# Identifikacija kompleksnih spojeva lantanoida i aromatskih hidrazona spektrometrijom masa

---

Šarić, Snježana

Master's thesis / Diplomski rad

2019

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:217:364632>

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  
Kemijски odsjek

Snježana Šarić

# **IDENTIFIKACIJA KOMPLEKSNIH SPOJEVA LANTANOIDA I AROMATSKIH HIDRAZONA SPEKTROMETRIJOM MASA**

## **Diplomski rad**

predložen Kemijском odsjeku

Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

radi stjecanja akademskog zvanja

magistre kemije

Zagreb, 2019.



Ovaj diplomski rad izrađen je u Zavodu za analitičku kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom prof. dr. sc. Nives Galić i neposrednim voditeljstvom Marijane Pocrnić, mag. chem.

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

*Veliku zahvalnost, u prvom redu, dugujem svojoj mentorici prof. dr. sc. Nives Galić, i neposrednoj voditeljici asistentici Marijani Pocrnić, koje su svojim znanstvenim i stručnim savjetima oblikovale ideju i pomogle mi u izradi ovoga diplomskog rada. Hvala na beskrajnom strpljenju, susretljivosti i vremenu.*

*Također, zahvaljujem se svim prijateljima i prijateljicama te kolegama i kolegicama na pruženoj podršci i razumijevanju te što su učinili moje studiranje posebnim i nezaboravnim.*

*Posebnu zahvalnost dugujem svim članovima moje obitelji koji su me uvijek podržavali i upućivali na pravi put.*

*Na kraju, najveću zaslugu i posvetu ovoga diplomskog rada pripisujem svojim roditeljima koji su mi omogućili školovanje u drugom gradu i bili podrška tijekom cijelog mogeg školovanja te bez kojih ništa od ovoga ne bi bilo moguće.*

*Snježana Šarić*



**Sadržaj**

<b>SAŽETAK</b> .....	VIII
<b>ABSTRACT</b> .....	X
<b>1. UVOD</b> .....	1
<b>2. LITERATURNI PREGLED</b> .....	2
<b>2.1. Spektrometrija masa</b> .....	2
2.1.1. <i>Osnove spektrometrije masa</i> .....	2
2.1.2. <i>Ionski izvori</i> .....	3
2.1.3. <i>Analizatori masa</i> .....	5
2.1.4. <i>Tandemna spektrometrija masa</i> .....	7
2.1.5. <i>Detektori</i> .....	8
<b>2.2. Reakcije fragmentacije</b> .....	10
2.2.1. <i>RRKM i teorija kvaziravnoteže</i> .....	11
2.2.2. <i>Fragmentacija kationa s neparnim brojem elektrona (<math>OE^{\bullet+}</math>)</i> .....	12
2.2.3. <i>Fragmentacija kationa s parnim brojem elektrona (<math>EE^+</math>)</i> .....	15
2.2.5. <i>Fragmentacija aniona</i> .....	17
<b>2.3. Hidrazoni</b> .....	18
2.3.1. <i>Aromatski hidrazoni</i> .....	19
<b>2.4. Lantanoidi</b> .....	21
2.4.1. <i>Kompleksi lantanoida</i> .....	21
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	23
<b>3.1. Kemikalije</b> .....	23
<b>3.2. Instrumenti</b> .....	23
<b>3.3. Priprava otopina</b> .....	24
3.3.1. <i>Priprava ishodnih otopina aroilhidrazona i metala</i> .....	24
3.3.2. <i>Priprava otopina kompleksa</i> .....	24
<b>3.4. Spektrometrija masa</b> .....	25
<b>4. REZULTATI I RASPRAVA</b> .....	26
<b>4.1. Usporedba spektara masa kompleksa</b> .....	29
4.1.1. <i>ESI(+) MS/MS analiza molekulskih iona spojeva</i> .....	35
4.1.2. <i>ESI(+) MS/MS analiza adukata kompleksa s <math>HNO_3</math>, <math>[M(L)HNO_3]^+</math></i> .....	40
<b>4.2. Utjecaj otapala na ionizaciju kompleksa iterbija i liganda <math>H_2L_3</math></b> .....	41
<b>4.3. Utjecaj vremena na stabilnost kompleksa europija i <math>H_2L_2</math></b> .....	42
<b>5. ZAKLJUČAK</b> .....	46
<b>6. POPIS OZNAKA, KARTICA I SIMBOLA</b> .....	48
<b>7. LITERATURNI IZVORI</b> .....	XV
<b>8. DODATAK</b> .....	XVII
<b>9. ŽIVOTOPIS</b> .....	XXXI





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

Diplomski rad

## SAŽETAK

### IDENTIFIKACIJA KOMPLEKSNIH SPOJEVA LANTANOIDA I AROMATSKIH HIDRAZONA SPEKTROMETRIJOM MASA

Snježana Šarić

U ovome radu provedena je detaljna karakterizacija kompleksnih spojeva lantanoida (lantana, iterbija i europija) i aromatskih hidrazona izvedenih iz nikotinske kiseline i salicilaldehida te različito supstituiranih benzaldehida (2-hidroksi-3-metoksi- i 2-hidroksi-4-metoksibenzaldehid) u sustavu otapala metanol:voda 1:1 te u acetonitrilu.

Spektri masa snimljeni su uz ionizaciju elektroraspršenjem u pozitivnom načinu rada. Ispitan je utjecaj otapala (metanola i acetonitrila) na ionizaciju kompleksa iterbija i aroilhidrazona. Također je praćena ovisnost intenziteta signala kompleksa s europijem o vremenu. Provedena je tandemna spektrometrija masa na odabranim ionima te su na temelju dobivenih rezultata predložene sheme fragmentiranja kompleksnih spojeva.

(52 + XXXI stranica, 20 slika, 6 tablica, 19 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: aroilhidrazoni, kompleksni spojevi, lantanoidi, spektrometrija masa

Mentor: prof. dr. sc. Nives Galić

Neposredni voditelj: Marijana Pocrnić, mag. chem.

Ocjenitelji:

1. prof. dr. sc. Nives Galić
  2. prof. dr. sc. Biserka Prugovečki
  3. izv. prof. dr. sc. Ines Primožić
- Zamjena: izv. prof. dr. sc. Iva Juranović Cindrić

Datum diplomskog ispita: 27. veljače 2019.





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

Diploma Thesis

## ABSTRACT

### IDENTIFICATION OF LANTHANIDE COMPLEXES WITH AROMATIC HYDRAZONES BY MASS SPECTROMETRY

Snježana Šarić

In this work, a detailed characterization of complexes of lanthanides (lanthanum, ytterbium and europium) and aroylhydrazones derived from nicotinic acid and salicylaldehyde, and differently substituted benzaldehydes (2-hydroxy-3-methoxy- and 2-hydroxy-4-methoxybenzaldehyde) in a solvent system methanol:water 1:1 and in acetonitrile was performed.

Electrospray in positive ion mode was used for ionization. The influence of solvent (methanol and acetonitrile) on ionization of ytterbium complexes with aroylhydrazone was investigated. Furthermore, the dependence of signal intensity of europium complex on time was monitored. Tandem mass spectrometry was performed on selected ions, and based on the obtained results, complex fragmentation schemes were proposed.

(52 + XXXI pages, 20 figures, 6 tables, 19 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: aroylhydrazones, complexes, lanthanoids, mass spectrometry

Mentor: Dr. Nives Galić, Professor  
Assistant mentor: Marijana Pocrnić, mag. chem.

Reviewers:

1. Dr. Nives Galić, Professor
  2. Dr. Biserka Prugovečki, Professor
  3. Dr. Ines Primožić, Associate Professor
- Substitute: Dr. Iva Juranović Cindrić, Associate Professor

Date of exam: 27<sup>th</sup> February 2019.



## § 1. UVOD

Spektrometrija masa je analitička tehnika kojom se molekule ioniziraju te odjeljuju na temelju omjera mase i naboja. Ima široku primjenu u analizi različitih spojeva, a jedna od najčešće korištenih metoda ionizacije jest elektroraspršenje, blaga tehnika ionizacije, kod koje dolazi do male fragmentacije. Međutim, ukoliko je potrebno više informacija o analitu provodi se tandemna spektrometrija masa koja uključuje nekoliko stupnjeva odjeljivanja iona na temelju mase i naboja.

Aromatski hidrazoni proučavaju se već čitav niz godina zbog svojih različitih svojstava. Pokazuju dobre antitumorske, antibakterijske i antimikrobne aktivnosti. Zbog dobrog vezanja iona prijelaznih metala i lantanoida, koriste se za njihovo spektrofotometrijsko i/ili spektrofluometrijsko određivanje. Nadalje, kompleksi lantanoida(III) i hidrazona koriste se kao građevni blokovi s kontroliranom molekularnom arhitekturom i prilagodljivim svojstvima.

Spektrometrijom masa te određenim fragmentacijskim putovima moguće je strukturno okarakterizirati kemijske spojeve. U ovom radu navedena tehnika korištena je za identifikaciju kompleksnih spojeva odabranih lantanoida ( $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ) i aromatskih hidrazona izvedenih iz nikotinhidrazida. Treba napomenuti da se istraživanja u ovom radu nastavljaju na rezultate praćenja kompleksiranja lantanoida aromatskim hidrazonima UV-Vis spektrofotometrijom. Spektrofotometrijski je pokazano da navedeni lantanoidi u acetonitrilu grade kompleksne spojeve s *N*-saliciliden-3-piridinkarbohidrazidom (**H<sub>2</sub>L1**), *N*-(2-hidroksi-3-metoksifenilmetiliden)-3-piridinkarbohidrazidom (**H<sub>2</sub>L2**) i *N*-(2-hidroksi-4-metoksifenilmetiliden)-3-piridinkarbohidrazidom. Stabilni kompleksi nastaju sa spojevima **H<sub>2</sub>L1** i **H<sub>2</sub>L3**. U apsorpcijskim spektrima otopina lantanoida i spoja **H<sub>2</sub>L2** uočena je promjena tijekom vremena koja je ukazivala da nastaje kompleks, ali se tijekom vremena događa još jedna, dodatna ravnoteža. Stoga su u ovom radu snimljeni MS spektri otopine  $\text{Eu}^{3+}$  i spoja **H<sub>2</sub>L2** tijekom vremena kako bi se dobio bolji uvid u sastav kompleksnih spojeva koji nastaju u acetonitrilu. Spektrometrija masa također je korištena za identifikaciju kompleksnih spojeva  $\text{La}^{3+}$  i  $\text{Yb}^{3+}$  s preostala dva liganda.

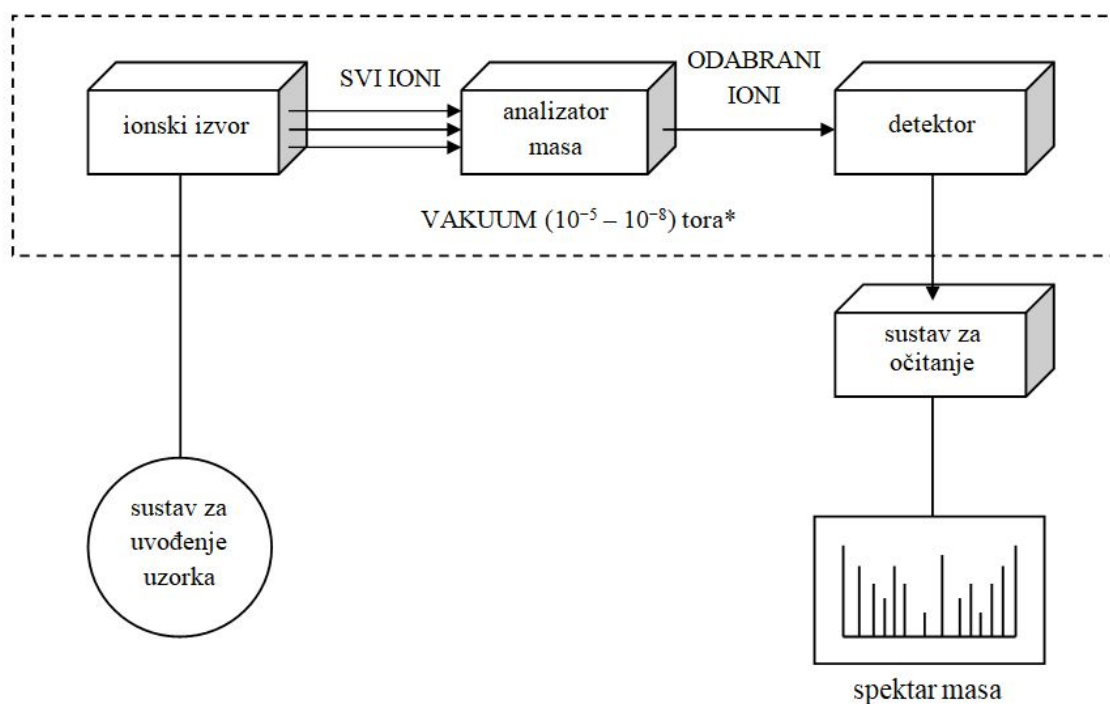
## § 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Spektrometrija masa

#### 2.1.1. Osnove spektrometrije masa

Spektrometrija masa (engl. *mass spectrometry*, MS) koristi se u analitici od sredine prošloga stoljeća za brojna istraživanja, koja uključuju kvalitativno i kvantitativno određivanje različitih sastava smjese, identifikaciju molekula, proučavanje kompleksa iona i molekula itd. Primjenjuje se u raznim industrijama, od prehrambene industrije u kontroli hrane, u farmaceutskoj industriji za analizu lijekova, pa sve do biokemijskih analiza, u proteomici, metabolomici i dr.<sup>1</sup>

Postoji nekoliko načina ionizacije, razdvajanja i detekcije iona u plinskoj fazi koji se mogu koristiti u spektrometriji masa, a svi spektrometri masa imaju isti princip rada. Spektrometar masa sastoji se od ionskog izvora, analizatora masa i detektora koji rade pod vakuumom radi sprječavanja kolizije između iona i molekula, što vodi nastajanju neželjenih produkata ili gubitku naboja iona analita (slika 2.1.).<sup>2</sup>



**Slika 2.1.** Shematski prikaz spektrometra masa

\*1 Tor = 1 mmHg = 1,333 mbar = 133,3 Pa

Dok kod nekih analitičkih tehnika, poput nuklearne magnetne rezonance (engl. *nuclear magnetic resonance*, NMR), infracrvene (engl. *infrared*, IR) ili Ramanove spektroskopije, ne dolazi do razaranja analita, spektrometrija masa je destruktivna tehnika, što je rezultat procesa ionizacije i prolaska kroz analizator masa do detektora. Ipak, potrebna je vrlo mala količina analita pa se i dalje smatra najpraktičnijom i najkorištenijom metodom analize jer većina drugih analitičkih tehnika nisu u mogućnosti dati analitičke informacije o analitu prisutnom u nanogramskim količinama.<sup>2</sup>

### 2.1.2. Ionski izvori

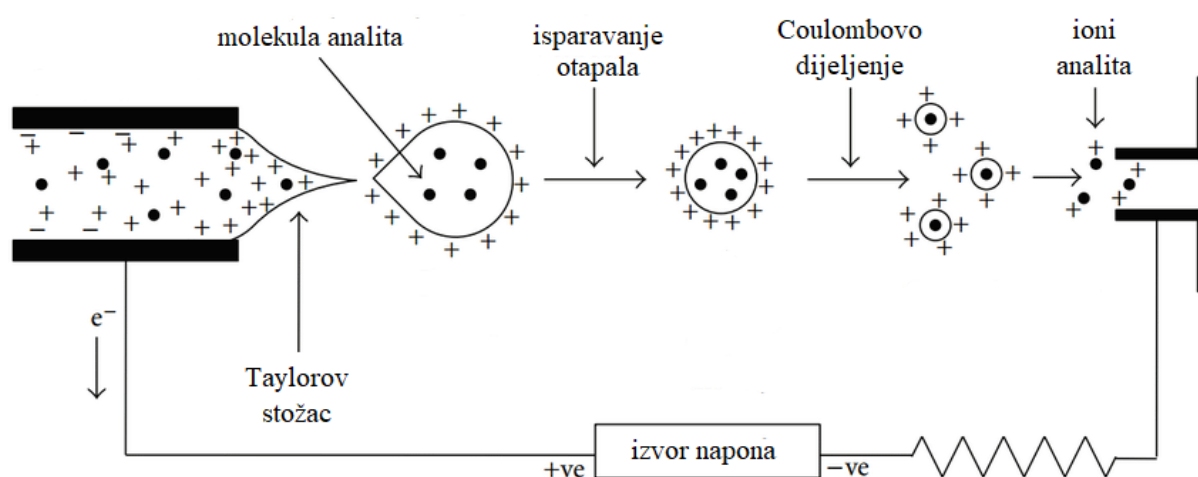
Prvi korak u analizi spektrometrijom masa je nastajanje iona u plinskoj fazi, a ioni u ionskom izvoru mogu nastati ionizacijom neutralne molekule izbijanjem elektrona, protoniranjem, deprotoniranjem, nastajanjem adukata ili prijenosom nabijene vrste iz kondenzirane u plinsku fazu.<sup>1</sup>

Za nastajanje iona iz plinske faze koriste se ionizacija elektronima (engl. *electrospray ionisation*, EI), kemijska ionizacija (engl. *chemical ionization*, CI) ili desorpcijska kemijska ionizacija (engl. *desorption chemical ionization*, DCI), a one zahtjevaju dovoljno hlapljive i termički stabilne molekule. Ipak, u većini slučajeva navedeni uvjeti nisu ispunjeni, zbog čega se ionizacija mora provoditi direktno u kondenziranoj fazi. Za ionizaciju tekućih ili čvrstih uzoraka koriste se matricom potpomognuta ionizacija uz desorpciju laserskim zračenjem (engl. *matrix-assisted laser desorption ionization*, MALDI), desorpcija plazmom (engl. *plasma desorption*, PD), desorpcija poljem (engl. *field desorption*, FD), desorpcija laserskim zračenjem (engl. *laser desorption*, LD), ionizacija brzim atomima (engl. *fast atom bombardment*, FAB) ili ionizacija sekundarnim ionima (engl. *secondary ion mass spectrometry*, SIMS). Djelovanjem fotona ili energetskih čestica ioni analita desorbiraju se s površine matrice. Ukoliko se analit nalazi u otopini, ionizira se elektroraspršenjem (engl. *electrospray ionization*, ESI), termoraspršenjem (engl. *thermospray*, TSP) ili kemijskom ionizacijom pri atmosferskom tlaku (engl. *atmospheric pressure chemical ionization*, APCI).<sup>1</sup>

### Elektroaspršenje

Najčešća od navedenih metoda ionizacije jest elektroaspršenje, koje se temelji na pretvorbi tekućine u aerosol. Razrijeđena otopina analita uvodi se malim protokom ( $5\text{--}20\ \mu\text{L min}^{-1}$ ) u metalnu kapilaru, na koju se primjenjuje jako električno polje ( $3\text{--}5\ \text{kV}$ ). Primijenjeni napon može biti pozitivan ili negativan i uzrokuje gradijent koji je potreban za razdvajanje pozitivnog i negativnog naboja u elektrolitičkoj otopini te na koncu uzrokuje deformaciju meniskusa u tzv. Taylorov stožac.<sup>2</sup>

Molekule otapala isparavaju djelovanjem zagrijanog inertnog plina zbog čega dolazi do povećavanja omjera naboja i volumena kapljice. Otapalo isparava iz nabijene kapljice dok ne dosegne Rayleighovu granicu stabilnosti (točku u kojoj su odbojne Coulombove sile naboja na površini jednake napetosti površine tekućine). Slijedi Coulombovo dijeljenje ishodne kapljice, a moguće je i prije Rayleighove granice stabilnosti (unutar  $\approx 100\ \mu\text{s}$ ), čime nastanu kapljice koje imaju 1–2% mase i 10–18% naboja ishodne kapljice. Postupak se zatim ponavlja nekoliko puta da bi se dobile manje i stabilnije kapljice. Daljnjim isparavanjem otapala dolazi do smanjivanja novonastalih kapljica, a proces se ponavlja dva do tri puta uz konstantno povećanje omjera pozitivnog naboja na površini kapljice i sparenih iona elektrolita u unutrašnjosti. Dokazano je da je dijeljenje kapljice nesimetrično jer iz svake početne kapljice nastanu dvije vrste kapljica: velike, koje u sebi nose neželjene sparene ione elektrolita, i male, iz kojih nastaju ioni u plinskoj fazi. Takvo dijeljenje kapljica u novije vrijeme nazvano je raspadom mlaza (engl. *jet fission*).<sup>1,2,3</sup>



**Slika 2.2.** Shematski prikaz elektroaspršenja<sup>4</sup>



Sam princip nastanka iona iz kapljice nije potpuno razjašnjen, a predložena su dva modela: model ostatka naboja (Dole, 1968.) i model isparavanja iona (Iribarne i Thompson, 1976.). Model ostatka naboja pretpostavlja da se zbog povećane gustoće naboja i isparavanja iona velike kapljice dijele u manje, dok na kraju ne ostaje samo jedna vrlo mala kapljica koja sadrži samo jedan ion, koji se odvaja isparavanjem molekula otapala. Model isparavanja iona pretpostavlja da do Coulombovog dijeljenja dolazi kako bi se prevladala površinska napetost, prije nego kapljica dosegne Rayleighovu granicu stabilnosti i započne dijeljenje.<sup>2</sup>

Spektrometrija masa uz elektroraspršenje kao način ionizacije (ESI-MS) je blagi način ionizacije uzorka direktno iz otopine, a omogućuje analizu velikih i malih molekula, nekovalentnih kompleksa, nenabijenih ili ionskih spojeva te termički nestabilnih i slabo hlapivih spojeva. Moguća je analiza biomolekula, poput lipida, proteina, peptida, nukleinskih kiselina te šećera, a u novije vrijeme sve se više koristi u supramolekulskoj kemiji. Zbog velike osjetljivosti moguće je lako i direktno povezivanje s tekućinskom kromatografijom i kapilarnom elektroforezom. Ionizacija elektroraspršenjem moguća je uz vrlo male protoke, manje od  $1 \mu\text{L min}^{-1}$ , što povećava osjetljivost metode i spušta granice detekcije na red veličine atomola, te tada govorimo o mikro ili nanoelektoraspršenju.<sup>1,2,3</sup>

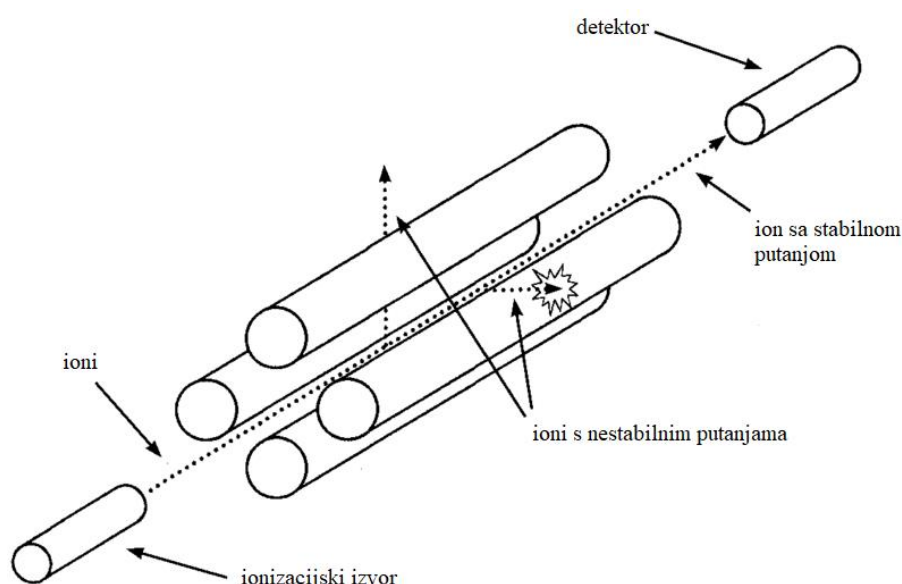
### 2.1.3. Analizatori masa

Nakon ionizacije u ionskom izvoru, nastali ioni se odjeljuju u analizatoru masa na temelju omjera mase i naboja ( $m/z$ ), čiji se rad zasniva na upotrebi električnog i magnetskog polja. Dok neki analizatori masa analiziraju sve ione istovremeno, poput analizatora koji mjeri vrijeme leta (engl. *time-of-flight*, TOF) te orbitrapa, ionske stupice i analizatora koji koristi ionsko ciklotronsku rezonanciju (engl. *ion cyclotron resonance*, ICR), drugi mogu propuštati ione različitih masa uzastopno tokom vremena. Takvi analizatori masa su kvadrupol (engl. *quadrupole*, Q) i ionska stupica (engl. *ion trap*, IT). Osim toga, često se kombiniraju isti ili različiti analizatori kako bi se postigli što bolji uvjeti za tandemnu spektrometriju masa, te se takvi analizatori nazivaju hibridni, kao npr. Q-TOF.<sup>1</sup>

### Kvadrupolni analizator masa

Kvadrupolni spektrometar masa je jedan od najpoznatijih i najčešće korištenih analizatora. Osim niske cijene i brzine snimanja, prednost mu je mogućnost povezivanja s kromatografskim tehnikama. Međutim, nedostatak mu je niska rezolucija, budući da najmanja razlika masa iona koje je moguće razlučivati iznosi 1 Da. Osim toga, najviša masa iona koju može mjeriti iznosi 4000 Da. Kvadrupol odjeljuje ione prema omjeru  $m/z$  na stabilnoj putanji iona u oscilirajućem električnom polju. Oni filtriraju ione tako da samo ioni uskog raspona masa prolaze dalje do detektora.<sup>1,2,5</sup>

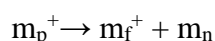
Ioni iz ionizacijskog izvora dolaze ubrzani potencijalom od 5 do 20 V i ulaze u kvadrupol. Kao što samo ime kaže, kvadrupol se sastoji od četiri cilindrične elektrode (slika 2.3.) spojene u paru. Elektrode su povezane s izmjeničnim (rf) i istosmjernim (dc) potencijalom s pomakom u fazi od 180 stupnjeva, a vrijednost primijenjenih potencijala povećava se istovremeno tijekom odijeljivanja elektrona. Takvo oscilirajuće električno polje određuje koja vrijednost  $m/z$  će biti propuštena kroz kvadrupol, odnosno propuštaju se samo ioni sa stabilnom putanjom. U prvom dijelu ciklusa izmjeničnog potencijala gornja i donja elektroda pozitivno su nabijene, što posljedično uzrokuje fokusiranje iona u horizontalnoj ravnini. Nakon toga mijenja se polaritet elektroda, što uzrokuje fokusiranje iona u vertikalnoj ravnini, rezultirajući valnim gibanjem iona. Ovisno o brzini kojom se ioni kreću u smjeru detektora, može doći do neutralizacije ako primjerice pozitivno nabijeni ioni udare u negativno nabijenu elektrodu.<sup>1,2,5</sup>



**Slika 2.3.** Kvadrupolni analizator masa<sup>6</sup>

#### 2.1.4. Tandemna spektrometrija masa

Tandemna spektrometrija masa (MS/MS ili MS<sup>n</sup>, gdje n označava stupnjeve separacije) jest metoda koja podrazumijeva barem dva koraka analize masa. U prvom analizatoru masa dolazi do selekcije iona prekursora prema omjeru mase i naboja  $m/z$ , nakon čega u kolizijskoj ćeliji dolazi do fragmentiranja iona prekursora različitim metodama, od kojih je najčešća kolizijom inducirana disocijacija. Nastaju ioni produkti ili neutralni fragmenti koji se analiziraju u posljednjem analizatoru masa:



gdje je  $m_p^+$  ion prekursor,  $m_f^+$  fragmentni ion, a  $m_n$  neutralni fragment.

Postoje dva načina provođenja tandemne spektrometrije masa: u prostoru ili vremenu. Tandemna spektrometrija masa u prostoru temelji se na povezivanju nekoliko uzastopnih analizatora, najčešće tri, zbog male količine iona koji se propuštaju u određenom koraku. Tandemna spektrometrija masa u vremenu temelji se na korištenju ionske stupice, orbitrapa ili FT ICR analizatora masa, a selekcija iona, aktivacija i analiza iona produkta odvija se na jednom mjestu, ali odvojeno u vremenu.<sup>2</sup>

Ioni se mogu klasificirati u tri kategorije. Prva kategorija iona, koja se sastoji od iona čije je vrijeme životaveće od  $10^{-6}$  s, dođe do detektora prije nego li dođe do fragmentacije. Druga kategorija iona, s vremenom života manjim od  $10^{-7}$  s, se fragmentira prije napuštanja ionizacijskog izvora te se samo ioni fragmenti bilježe na detektoru. Posljednja kategorija, pod nazivom metastabilni ioni, ima vrijeme života između  $10^{-7}$  s i  $10^{-6}$  s. Takvi ioni stabilni su dovoljno dugo da izađu iz ionskog izvora, ali do fragmentacije ipak dolazi prije nego ion dođe do detektora. Vjerojatnost ovoga fenomena je relativno mala (oko 1%) zato što ih je malo i vrlo malo vremena provode u reakcijskom području. Ako ioni prekursori podliježu kolizijskoj aktivaciji, povećanje njihove unutarnje energije uzrokuje njihov raspad. Ta tehnika zove se kolizijom inducirani raspad ili kolizijom inducirana disocijacija.<sup>1</sup>

#### Kolizijom inducirana disocijacija

Kolizijom inducirana disocijacija odvija se u dva koraka. Prvi korak odvija se vrlo brzo, od  $10^{-14}$  do  $10^{-16}$  s, a odnosi se na koliziju iona i statične mete, obično molekule inertnog plina poput N<sub>2</sub>, Ar ili He, gdje se dio translacijske energije pretvara u unutrašnju energiju, dovodeći ion u pobuđeno stanje. U drugom koraku dolazi do raspada aktiviranog iona:



Budući da dolazi do preraspodjele energije u vibracijskim modovima iona, mehanizam fragmentacije ovisi o količini uložene energije, a ne o metodi aktivacije iona. Kako je energija jednako raspoređena među svim internim modovima iona, dolazi do cijepanja najslabijih veza. Iz istog razloga, molekule s više atoma trebat će više energije ili više vremena za disocijaciju.<sup>1,2</sup>

Postoji nekoliko metoda koje aktiviraju ione pomoću kolizija, ali najčešće su reakcije fragmentacije pri nižim ili pri višim energijama. Reakcije fragmentacije pri višim energijama (nekoliko tisuća eV) javljaju se u analizatoru s magnetskim sektorom ili TOF-u. Visoke energije od nekoliko tisuća eV omogućuju vibracijsko i elektronsko pobuđivanje iona, a za ovakvu vrstu fragmentacije karakteristično je pucanje veza prostorno udaljenih od atoma koji nosi naboj (engl. *charge remote fragmentation*).<sup>1</sup>

Kvadrupol, ionska stupica i ICR analizator primjeri su analizatora za reakcije fragmentacije pri nižim energijama (1–100 eV), koje su dovoljne za vibracijsko pobuđivanje iona, a nakon dostizanja određene količine energije pucaju najslabije veze u molekuli, odnosno one koje su u neposrednoj blizini atoma koji nosi naboj (engl. *charge directed fragmentation*).<sup>1</sup>

### 2.1.5. Detektori

Nakon odjeljivanja iona u analizatora masa slijedi detekcija koja se može temeljiti na masi, naboju ili brzini iona. Najčešće se koriste elektronski detektori i fotomultiplikatori, koji povećavaju signal, a rade na principu udara iona na dinodu što stvara sekundarne elektrone koji se dalje umnožavaju te pretvaraju u mjerljivi signal.<sup>1</sup>

Kao rezultat dobije se spektar masa, dvodimenzionalni prikaz intenziteta signala (na ordinati) u odnosu na omjer mase i naboja  $m/z$  (na apscisi). Omjer mase i naboja bezdimenzijska je veličina, budući da je masa  $m$  dana kao maseni broj, a naboj  $z$  kao nabojni broj. Položaj signala prikazuje  $m/z$  vrijednost iona koji nastaje iz analita u ionskom izvoru. Intenzitet signala predstavlja zastupljenost toga iona. Najintenzivniji signal (100%) u spektru naziva se osnovni ili bazni signal, a može odgovarati intenzitetu molekulskog ili fragmentnog iona. Intenziteti

svih ostalih signala preračunavaju se u odnosu na intenzitet baznog signala. U spektru mogu postojati izotopni signali koji daju uvid u broj odgovarajućih atoma u molekuli, a posljedica su prisutnosti težih izotopa.<sup>1,2</sup>

## 2.2. Reakcije fragmentacije

U spektrometriji masa, reakcije fragmentacije predstavljaju disocijaciju energetski nestabilnih molekulskih iona koji nastaju prilikom prolaska molekula kroz ionizacijsku komoru spektrometra masa, a određuju ih svojstva ispitivane molekule. Mehanizam fragmentacije određen je stabilnošću iona prekursora i iona produkta. Najčešći način ionizacije jest ionizacija elektronima budući da ioni ovim načinom ionizacije gotovo uvijek fragmentiraju prije izlaska iz ionskog izvora i kao takvi dolaze do detektora, zbog čega je osigurana dobra reproducibilnost eksperimenata i na različitim instrumentima. Također, baze podataka sa spektrima masa uglavnom su sastavljene od spektara snimanih ovom vrstom ionizacije, a najpoznatija baza je NIST/EPA/NIH (engl. *National Institute of Standards and Technology/Environmental Protection Agency/National Institute of Health*).<sup>1</sup>

Prilikom interpretacije spektra u obzir treba uzeti pravilo dušika, prema kojemu je svaki ion parne mase nama ili ima paran broj dušikovih atoma. Također, ion neparne mase ima i neparan broj dušikovih atoma.<sup>1</sup>

Još jedno bitno pravilo koje treba uzeti u obzir je indeks manjka vodika kojim se može izračunati broj nezasićenih veza ili prstena u strukturi prema formuli:

$$Z = \frac{2C + N - X + 2}{2}$$

gdje je Z stupanj nezasićenosti, C je broj ugljikovih atoma, N broj dušikovih atoma, a X predstavlja broj halogenih atoma.

Međutim, ovo pravilo ne mora biti točno kada su u pitanju fragmentni ioni budući da fragmentacijom može doći do promjena u strukturi te indeks manjka vodika tada više ne upućuje na stvarno stanje ispitivane strukture.<sup>1</sup>

Na kraju analize spektra masa predlaže se mehanizam, odnosno shema fragmentacije, koja prikazuje karakteristične puteve fragmentacije molekuskog iona, sastav i strukturu fragmentnih iona i relativne intenzite pikova odgovarajućih fragmenata. Na shemi se prikazuju samo ioni koji daju značajne informacije o strukturi.<sup>1</sup>

### 2.2.1. RRKM i teorija kvaziravnoteže

Dvije gotovo identične teorije koje objašnjavaju unimolekularne reakcije u plinskoj fazi pri visokom vakuumu postavljene su 1952. godine. Jednu od njih, teoriju kvaziravnoteže (engl. *quasi-equilibrium theory*, QET), predložio je Rosenstock, a odnosi se na spektrometriju masa. Teorija RRKM dobila je naziv prema inicijalima autora (Rice, Ramsberger, Kassel, Marcus), a odnosi se na neutralne molekule.<sup>1</sup>

Obje se temelje na pretpostavkama i postulatima. Prva pretpostavka je da su rotacija, vibracija i translacija neovisne jedna o drugoj. Druga pretpostavka navodi da se gibanja jezgre mogu opisati klasičnom mehanikom, uz kvantno-mehaničke korekcije.<sup>1</sup>

Prvi postulat govori da su sva mikroskopska stanja jednako vjerojatna, odnosno da svi stupnjevi slobode doprinose raspodjeli energije jednakom vjerojatnošću. Prema drugom postulatu, sustav se može opisati pomacima na višedimenzijskoj plohi, a granice plohe odvajaju reaktante i produkte. Ploha se može prijeći samo u jednom smjeru, tj. svaki reaktant koji prijeđe prijelazno stanje nepovratno se pretvara u produkt. Stanje kada je energija jednako distribuirana među svim pobuđenim stanjima iona, kod kojih se odvija interkonverzija, naziva se stanje kvaziravnoteže.<sup>1</sup>

Ionizacija elektrona molekule M odvija se u vrlo kratkom vremenu, a daje molekulski ion u osnovnom ( $M^{\bullet+}$ ) i pobuđenom ( $M^{\bullet+*}$ ) stanju. Elektron koji je ubrzan razlikom potencijala od 10 V ima brzinu  $1,88 \times 10^8 \text{ cm s}^{-1}$  i prijeđe udaljenost  $1,88 \times 10^{-8} \text{ cm}$  za  $10^{-16} \text{ s}$ . To vrijeme predstavlja vrijeme interakcije između elektrona i molekule te u tom vremenu mora doći do ionizacije. Taj proces brži je od vremena vibracije ( $10^{-14} \text{ s}$ ), stoga se udaljenost između atoma ne mijenja tijekom ionizacije.<sup>1</sup>

Ako molekulski ion ima dovoljno energije da nadvlada aktivacijsku barijeru, doći će do njegove disocijacije prilikom čega nastaju fragmentni ioni. Što je veća energija elektrona, veća je vjerojatnost nastanka iona veće unutrašnje energije. No unutrašnja energija iona ne može biti veća od određene granice, koja iznosi približno 15 eV. Općenito, molekulski ioni viših elektronskih stanja ne opstaju u izvoru jer vode fragmentaciji ili se vraćaju u osnovno stanje emisijom fotona. Molekulski ioni koji napuštaju izvor dajući stabilne ili metastabilne ione imaju nižu unutrašnju energiju.<sup>1</sup>

Elektronska energija ne može sama od sebe voditi fragmentaciji molekulskog iona. Fragmentacija zahtijeva prethodnu pretvorbu elektronske u vibracijsku energiju. Nakon ionizacije, unutrašnja energija se statistički distribuira među različitim stupnjevima slobode.

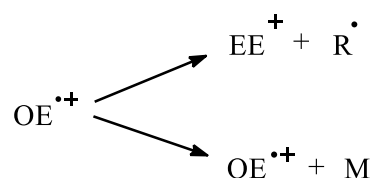
Kako je distribucija unutrašnje energije među stupnjevima slobode različitih elektronskih stanja brža od reakcije, brzo dolazi do pretvorbe elektronske energije u vibracijsku i rotacijsku energiju osnovnog elektronskog stanja molekulskog iona  $M^{\bullet+}$ . Relaksacija u osnovno stanje odvija se prije fragmentacije, odnosno fragmentacija molekulskog iona potaknuta je iz stanja u kojem je došlo do nakupljanja vibracijske i rotacijske energije.<sup>1</sup>

### 2.2.2. Fragmentacija kationa s neparnim brojem elektrona ( $OE^{\bullet+}$ )

Prilikom ionizacije elektronima, molekulski ion obično je radikal, tj. ima neparan broj elektrona (engl. *odd-electron*,  $OE^{\bullet+}$ ). U radikalnim kationima naboj je delokaliziran preko cijele molekule. Kako se smatra da naboj potječe od gubitka elektrona najniže ionizacijske energije u molekuli, naboj i radikal prilikom pisanja lokaliziraju se na heteroatomima s niskom ionizacijskom energijom.<sup>1</sup>

Mjesta pozitivnog naboja i radikala su mjesta nedostatka elektrona i uzrokuju različite reakcije pucanja veza u molekuli. Reakcija uzrokovana mjestom pozitivnog naboja uključuje privlačenje elektronskog para budući da pozitivan naboj odgovara gubitku elektrona. Pomak elektronskog para uzrokuje heterolitičko cijepanje s migracijom pozitivnog naboja. Cijepanje uzrokovano mjestom radikala proizlazi iz jake tendencije za sparivanjem elektrona. Radikalni elektron donira se za dobivanje nove veze dok pomak jednog elektrona iz para uzrokuje homolitičko cijepanje uz migraciju mjesta radikala.<sup>1</sup>

Prema tome, fragmentacija molekulskog iona koji je nastao ionizacijom elektronima može rezultirati nastankom novog iona radikala ili nastankom iona s parnim brojem elektrona (engl. *even-electron*,  $EE^+$ ):

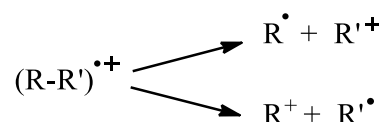


Ioni koji imaju neparan broj elektrona cijepanjem jedne veze daju ion s parnim brojem elektrona i radikal, a osim toga mogu nastati i novi ionski radikal i neutralna molekula kao produkti pregradnje  $OE^{\bullet+}$ .<sup>1</sup>



Direktna disocijacija

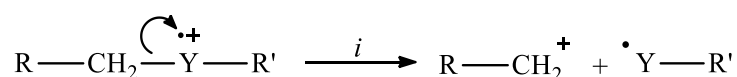
Izvlačenjem jednog elektrona iz  $\sigma$ -veze kationskih radikala može doći do direktne disocijacije kojom nastaju dva fragmenta, od kojih jedan zadržava naboj, a drugi ostaje radikal:



Prema Stevensovom pravilu, najvjerojatnija je fragmentacija ona u kojoj pozitivan naboj ostaje na fragmentu s najnižom energijom ionizacije, odnosno fragmentiranjem nastaje najstabilniji ion. Također, nastat će stabilniji karbokation, i stabilnost kationa je bitnija od stabilnosti radikala.<sup>1</sup>

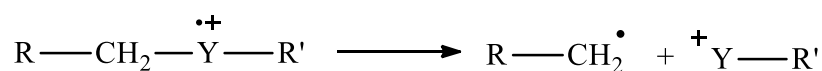
Cijepanje  $\alpha$ -veze u odnosu na heteroatom (heterolitičko cijepanje)

Veza uz heteroatom može se cijepati odvlačenjem elektrona iz te veze, što se naziva reakcija inducirana mjestom naboja (engl. *charge-site initiated reaction*):



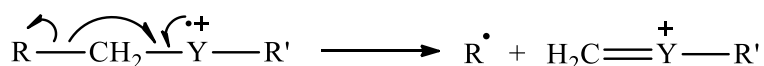
Ovakvo cijepanje veze susjedne heteroatomu može se promatrati kao direktna disocijacija potpomognuta induciranim odvlačenjem elektrona zbog razlike u elektronegativnosti, ali događa se samo nakon ionizacije.<sup>1</sup>

Dakle, Stevensovo pravilo i dalje je primjenjivo, a prema tome pravilu nastaje ion  $^+Y-R'$  ukoliko  $\cdot YR'$  ima nižu energiju ionizacije od  $RCH_2^{\bullet}$ . Zbog toga dolazi do migracije mjesta radikala i to se smatra posebnim slučajem  $\sigma$ -cijepanja:

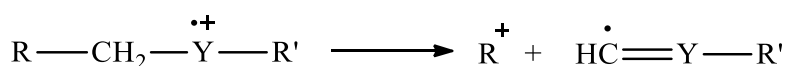


Cijepanje  $\beta$ -veze u odnosu na heteroatom (homolitičko cijepanje)

Mjesto lokalizacije radikala uzrokuje pucanje veze u  $\beta$ -položaju u odnosu na heteroatom. Istovremeno dolazi do cijepanja veze u  $\beta$ -položaju i nastanka nove veze u  $\alpha$ -položaju. Nova veza energetski kompenzira pucanje stare veze. Obzirom na to da dolazi do cijepanja veze susjednog atoma ( $\alpha$ -atoma), ovaj način fragmentiranja naziva se  $\alpha$ -fragmentiranje:



Najčešće dolazi do pucanja veze uz nastanak radikala koji ima najvišu energiju ionizacije, ali u strukturama s više mogućnosti dolazi do nastanka radikala najduljeg alkilnog lanca. Kao i u slučaju pucanja  $\alpha$ -veze, i ovdje je primjenjivo Stevensovo pravilo:



Ukoliko je energija ionizacije  $\text{R}\cdot$  niža od energije ionizacije  $\cdot\text{CH}_2\text{YR}'$ , doći će do nastanka  $\text{R}^+$ , što se smatra posebnim slučajem  $\sigma$ -cijepanja.<sup>1</sup>

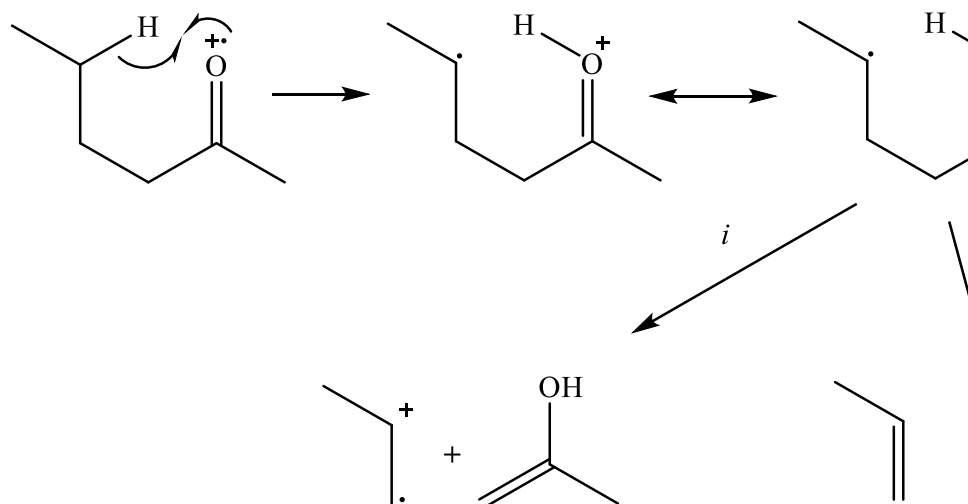
Ukoliko je donor elektrona u blizini heteroatoma, prvo dolazi do pucanja  $\beta$ -veze u odnosu na  $\alpha$ -vezu. Kidanju  $\alpha$ -veze doprinose veći heteroatom i prisutnost elektronegativnijih atoma u blizini.<sup>1</sup>

Fragmentacija  $\text{OE}^+$  uz pregradnju

U spektrometriji masa može doći do velikog broja pregradnji što otežava samu interpretaciju spektara. Međutim, postoje primjeri koji su učestali, specifični i dobro opisani.<sup>1</sup>

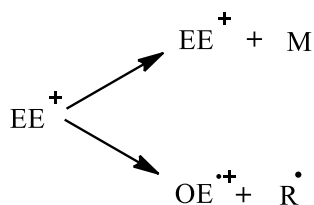
Jedna od takvih jest McLaffertyeva pregradnja kod koje dolazi do pomaka vodikovog atoma na mjesto lokalizacije radikala preko šesteročlanog prstena kao intermedijera. Tako nastaje distonski kationski radikal koji ima odvojena mjesta radikala i naboja, a nakon toga dolazi do fragmentacije koja može biti inducirana nabojem ili radikalom, čime nastaje neutralna molekula i novi kationski radikal. Ono što je karakteristično za ovu vrstu cijepanja je to da u odsutnosti

dušika iz iona parne mase također nastaje ion parne mase i takvi se ioni lako opažaju u spektru. Rezultat McLaffertyeve pregradnje slaže se sa Stevensovim pravilom, odnosno nastaje kation koji odgovara radikalulu s najnižom energijom ionizacije.<sup>1</sup>



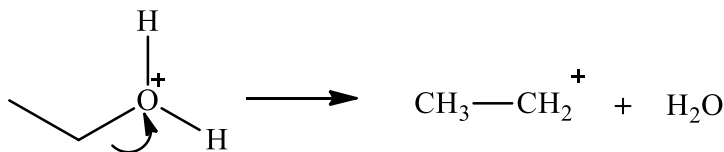
### 2.2.3. Fragmentacija kationa s parnim brojem elektrona ( $EE^+$ )

Ionizacijom elektronima ili nekom blagom tehnikom ionizacije poput elektroraspršenja iz molekulskog iona mogu nastati kationi s parnim brojem elektrona, kao posljedica protoniranja ili deprotoniranja molekule. Kationi s parnim brojem elektrona općenito su stabilniji od iona radikala. Fragmentacijom kationa s parnim brojem elektrona u 95% slučajeva ponovno nastaje kation s parnim brojem elektrona, a rjeđi je slučaj nastanka iona radikala. Razlog tomu je homolitičko cijepanje veze zbog koje dolazi do velike endotermnosti procesa nastanka radikala, a osim toga, nastanak radikala iz  $EE^+$  zahtijeva složene pregradnje u molekuli.<sup>1</sup>

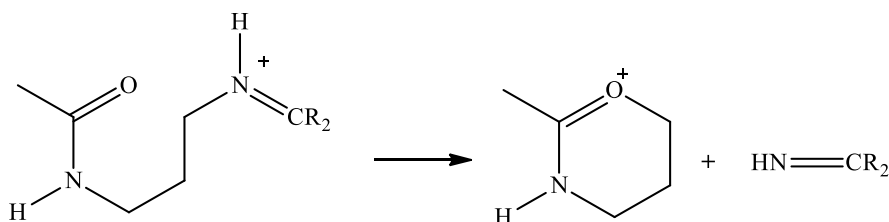


McLafferty je predložio klasifikaciju reakcija kationa s parnim brojem elektrona u četiri skupine:

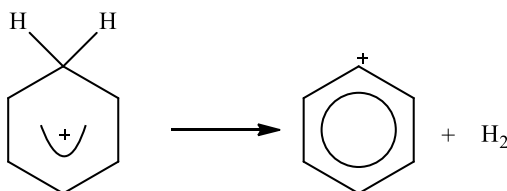
- 1) cijepanje veze uz migraciju naboja



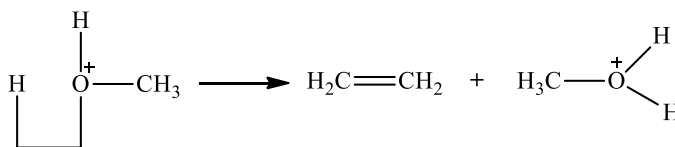
- 2) cijepanje veze uz ciklizaciju i migraciju naboja



- 3) cijepanje dviju veza u cikličkom ionu uz zadržavanje naboja



- 4) cijepanje dviju veza uz pregradnju i zadržavanje naboja



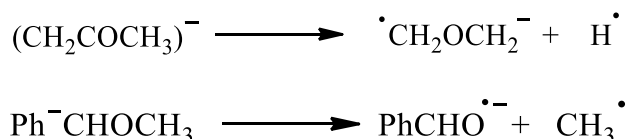
Najčešći su prvi i drugi tip opisanih reakcija. U reakcijama u kojima puca veza između atoma koji nosi naboj i njemu susjednog atoma, dolazi do migracije naboja i eliminacije male molekule. Reakciju olakšava manja bazičnost protoniranog mjesta, a nastanak što stabilnijeg kationa olakšava eliminaciju male molekule. Drugi tip reakcije, cijepanje veze uz ciklizaciju i migraciju naboja, zahtijeva heteroatom na odgovarajućem mjestu u molekuli.<sup>1</sup>

Što je duži alkilni lanac, to je McLaffertyeva pregradnja kationa s parnim brojem elektrona dominantniji proces. Eksperimenti su pokazali da vodik potječe s  $\gamma$ -položaja, prema čemu je pregradnja posljedica 1,5 pomaka preko šesteročlanog intermedijera.<sup>1</sup>

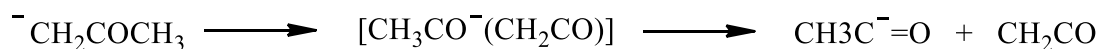
## 2.2.4. Fragmentacija aniona

Upotreba aniona u analizi spektrometrijom masa razvijena je puno kasnije nego upotreba pozitivno nabijenih iona: proizvodnja aniona ionizacijom elektronima puno je manja od prinosa kationa, a komercijalni instrumenti mogli su detektirati samo katione. Međutim, situacija se s vremenom potpuno promijenila razvojem dinoda, koje imaju veliku osjetljivost za detekciju aniona, te razvojem drugih ionizacijskih tehnika koje imaju veliku učinkovitost prilikom proizvodnje aniona. Najčešće u ionskom izvoru nastaju anioni s parnim brojem elektrona ( $EE^-$ ), a za njihovo nastajanje potrebna je prisutnost kiselih skupina u molekuli. Općenito anioni  $EE^-$  imaju manje energije nego kationi  $EE^+$  zbog čega daju manje fragmenata, no pokazalo se da je za neke spojeve, npr. nitroaromatske spojeve i sulfonske kiseline, osjetljivost veća u negativnom načinu rada, nego u pozitivnom.<sup>1</sup>

U reakcijama aniona  $EE^-$  može doći do homolitičkog cijepanja veze, nastanka alkilnih radikala i gubitka jednog ili više radikala  $H^\bullet$ .



Osim toga, često može doći do nastajanja kompleksa aniona i neutralne molekule, nakon čega dolazi do pomicanja naboja, deprotoniranja i eliminacija:

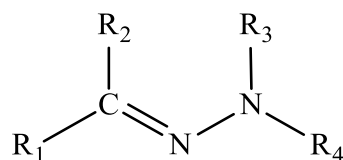


Mogući su različiti mehanizmi pregradnje u negativnom načinu rada, koji potječu od nukleofilne kondenzacije, intramolekulske supstitucije, nastanka kompleksa iona i molekula i dr.<sup>1</sup>

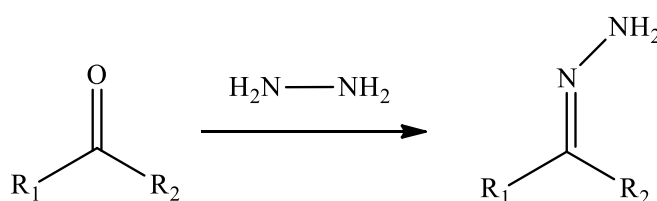
Nastanak aniona s neparnim brojem elektrona ( $OE^{\bullet-}$ ) jako je rijedak. Pokazano je da fragmentacijom anionskih radikala dolazi do kidanja veze u  $\alpha$ -položaju u odnosu na atom koji je s njim u konjugaciji ili u  $\alpha$ -položaju s obzirom na atom koji nosi naboj.<sup>1</sup>

### 2.3. Hidrazoni

Hidrazoni su vrsta organskih spojeva strukture  $R_1R_2C=NNR_3R_4$ :



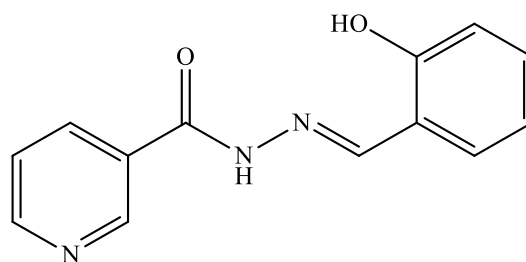
Nastaju reakcijom hidrazina s ketonom ili aldehidom, prilikom čega dolazi do zamjene kisika s  $-NNH_2$  funkcionalnom skupinom:



Hidrazoni imaju dva povezana dušikova atoma različite prirode te ih upravo novonastala azometinska  $C=N$  veza, koja je konjugirana s neveznim elektronskim parom na terminalnom dušikovom atomu karakterizira. Oba hidrazonska dušika su nukleofilni, a hidrazonski ugljikov atom ima i elektrofilni i nukleofilni karakter.

Jednostavno dobivanje i povećana hidrolitička stabilnost slična iminima razlozi su zašto se hidrazoni u posljednje vrijeme sve više primjenjuju, počevši od analitičke kemije za određivanje različitih organskih i anorganskih spojeva, kao ligandi za kompleksiranje iona metala, u organskoj katalizi i u organskoj kemiji za dobivanje lijekova i drugih heterocikličkih spojeva. Pokrivaju široki spektar bioloških aktivnosti, a od posebnog su značaja njihove farmakološke aktivnosti, kao što su antibakterijska, antiupalna i antituberkulozna aktivnost. Dobro kompleksiraju katione prijelaznih metala, pri čemu reagiraju kao multidentantni ligandi.<sup>1,7,8</sup> Koriste se i za *in situ* fluorescencijsko praćenje aktivnosti enzima,<sup>9</sup> a često se koriste metode kemijske pretvorbe drugih spojeva u hidrazone radi bolje detekcije, kao npr. pretvorba ugljikohidrata u hidrazone zbog bolje detekcije spektrometrijom masa ili pretvorba aldehida i ketona u dinitrofenilhidrazone za određivanje karbonilnih spojeva spektroskopskim metodama.<sup>10,11</sup>

## 2.3.1. Aromatski hidrazoni

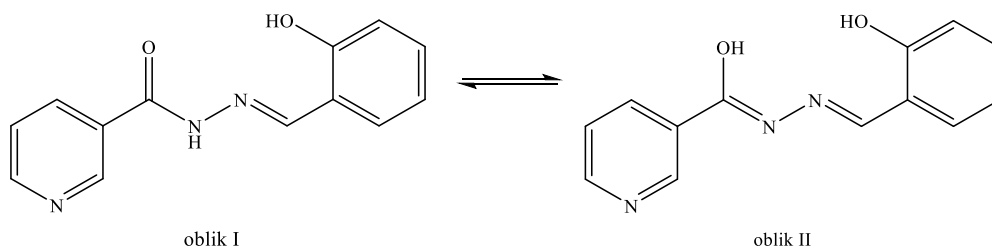


**Slika 2.4.** Struktura aromatskog hidrazona dobivenog iz nikotinohidrazida i salicilaldehida

Aromatski hidrazoni i aroilhidrazoni česta su tema istraživanja zbog svoje raznolike upotrebe. Većina ovih spojeva su biološki aktivni kao antitumorska, antibakterijska i antimikrobna sredstva. Hidrazoni dobiveni iz izonikotinoil hidrazida godinama su se istraživali u svrhu korištenja kao lijekova za tuberkulozu, a pokazali su i odličnu antimalarijsku aktivnost. Mogućnost kompleksiranja iona prijelaznih metala i lantanoida čini ih posebno zanimljivima za spektrofotometrijska i spektrofluorometrijska određivanja navedenih kationa. Osim toga, aroilhidrazoni daju fluorescentne komplekse s aluminijem te su dobri katalizatori u reakcijama katalitičke oksidacije zbog sposobnosti odupiranja oksidaciji<sup>12</sup>.

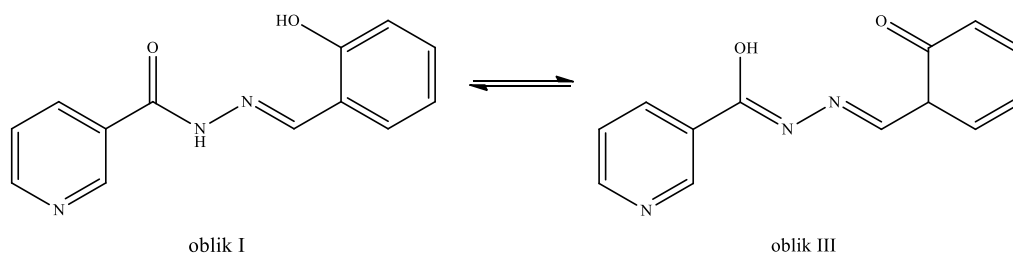
Zanimljivo svojstvo aroilhidrazona je keto-enolna tautomerija dijela molekule koji potječe od hidrazida. Ukoliko postoji hidroksilna skupina smještena u *ortho* položaju prema dvostrukoj vezi C=N moguća je tautomerija i na dijelu molekule koji potječe od aldehida. Ketoaminski tautomer je najstabilniji u otopini i čvrstom stanju zbog stabilizacije intermolekulskim vodikovim vezama i jakim vodikovim vezama aroilhidrazona, no istraživanja su pokazala da kompleksiranje s metalnim kationima pogoduje nastanku enoliminskog tautomera<sup>7</sup>. Spektrometrija masa može se koristiti za proučavanje tautomerne konverzije, a značajnost podataka dobivenih spektrometrijom masa temelji se na činjenici da ionizacija u ionskom izvoru nema utjecaja na tautomernu ravnotežu te da rezultati zaista pokazuju sastav tautomera u plinskoj fazi prije ionizacije<sup>13</sup>.

Istraživanja su pokazala da aromatski hidrazon dobiven iz nikotinske kiseline i salicilaldehida u otopini i čvrstom stanju postoji kao ketoaminski tautomer (slika 2.5., oblik I) zbog  $\pi$ - $p$  konjugacije između  $\pi$ -elektrona iz  $-C=N-$  veze i neveznog elektronskog para iz  $-C=N-N-$  skupine. Međutim, prilikom kompleksiranja s ionima metala može doći do tautomerije amidnog dijela molekule (slika 2.5):



**Slika 2.5.** Keto-enolna tautomerija aromatskog hidrazona dobivenog iz nikotinhidrazida i salicilaldehida

Kako se hidroksilna skupina nalazi u *ortho* položaju u odnosu na azometinsku C=N vezu, moguća je dodatna tautomerija (slika 2.6)<sup>14</sup>:



**Slika 2.6.** Dodatni tautomer aromatskog hidrazona dobivenog iz nikotinhidrazida i salicilaldehida

Ovi spojevi mogu biti u *trans* ili *cis* obliku obzirom na dvostruku vezu. Ukoliko su u *trans* konformaciji, ponašaju se kao unidentatni ligandi koji se vežu za ion metala preko enolatnog kisika. Većinom ovi spojevi koordiniraju metalni ion u *cis* obliku, a pretpostavlja se da je ovaj fenomen posljedica bolje delokalizacije elektrona u kelatnom prstenastom sustavu, što povećava stabilnost koordiniranja s metalnim ionima.<sup>15</sup>



## 2.4. Lantanoidi

Lantanoidi ili lantanidi ( $Ln$ ) su skupina od 15 elemenata, počevši od lantana s atomskim brojem 57, po kojem je cijela skupina dobila naziv, do lutecija s atomskim brojem 71. Pripadaju f-bloku elemenata (4f), a smješteni su odvojeno na dnu periodnog sustava jer pokazuju vrlo slična svojstva, zajedno s 5f skupinom elemenata koji se nazivaju aktinidi.<sup>16</sup>

Lantanoidi su prilično meke reaktivne krute tvari metalnog izgleda, koje tamne ukoliko su izložene zraku. Polako reagiraju s toplom vodom, a s razrijeđenom kiselinom vrlo burno. Imaju relativno visoka tališta i vrelišta. Gustoća raste u periodu, s izuzetkom europija koji ima najmanju gustoću i najveći radijus. Smatra se da ima veći  $Eu^{2+}$  ion i samo dva elektrona u vodljivom pojasu. Sljedeći koji odstupa od niza jest iterbij, čiji veći radijus, je objašnjen na isti način. Osim lantana, iterbija i lutecija koji nemaju nesparenih elektrona u f-ljusci, lantanoidi su vrlo paramagnetični. Gadolinij postaje feromagnetičan ispod 16 °C, a ostali lantanoidi teži od gadolinija postaju feromagnetični pri puno nižim temperaturama.<sup>16</sup>

### 2.4.1. Kompleksi lantanoida

Kompleksi lantanoida imaju vrlo zanimljiva i obećavajuća svojstva primjenjiva u biologiji, biokemiji i medicini. Njihova primjena u kliničkoj dijagnostici značajno raste, a koriste se i u rendgenskim snimanjima i nuklearnoj magnetskoj rezonanci za radiološko snimanje tijela.<sup>16</sup>

Lantanoidi daju stabilne spojeve u oksidacijskom stanju +3. Kemijska svojstva lantanoida uglavnom su određena ionskim radijusom, koji se smanjuje od lantana do lutecija. Lantanoidi(III) daju kompleksne spojeve s velikim brojem liganada.  $Ln(III)$  ioni obično su jake Lewisove kiseline zbog velike gustoće naboja i reagiraju s jakim bazama. Budući da su 4f elektroni prostorno zaklonjeni, miješanje orbitala liganada i metalnih iona postaje beznačajno pa je vezanje liganada i  $Ln(III)$  iona uglavnom elektrostatske prirode. Lantanoidi obično stvaraju komplekse s velikim koordinacijskim brojevima (>6) zbog nedostatka bilo kakvog preferiranog načina vezanja i velikog ionskog radijusa. Zbog toga kompleksi lantanoida ne spadaju ni u jednu vrstu idealnog poliedra. Vrlo važno svojstvo kompleksa lantanoida, odnosno

kelatnog sredstva jest to da mijenja prirodu lantanoidnog iona s kojim je vezan što značajno mijenja bioraspoloživost.<sup>16</sup>

Kompleksi lantanoida(III) i hidrazona je područje od velikog interesa zato što se ovi metalni kompleksi mogu koristiti kao građevni blokovi s kontroliranom molekularnom arhitekturom i prilagodljivim svojstvima. Utvrđeno je da prikladno supstituirani hidrazoni mogu koordinirati metale kako bi se dobili multimetalni četverokutni rešetkasti kompleksi, čija optička, fotofizikalna i magnetska svojstva mogu biti modulirana stupnjem protoniranja liganada.<sup>16,17</sup>

## § 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. Kemikalije

U eksperimentalnom radu korištene su sljedeće kemikalije:

- Lantan(III) nitrat heksahidrat,  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ , čistoća p.a., *Merck, Njemačka*
- Iterbij(III) nitrat heksahidrat,  $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ , čistoća p.a., *Alfa Aesar, SAD*
- Europij(III) nitrat heksahidrat,  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ , čistoća p.a., *Alfa Aesar, SAD*
- *N'*-saliciliden-3-piridinkarbohidrazid (ligand **H<sub>2</sub>L1**)
- *N'*-(2-hidroksi-3-metoksifenilmetiliden)-3-piridinkarbohidrazid (ligand **H<sub>2</sub>L2**)
- *N'*-(2-hidroksi-4-metoksifenilmetiliden)-3-piridinkarbohidrazid (ligand **H<sub>2</sub>L3**)
- Acetonitril,  $\text{CH}_3\text{CN}$ , HPLC grade, *J. T. Baker*
- Metanol,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , HPLC grade, *J. T. Baker*

Aroilhidrazone je sintetizirao dr. sc. Darko Kontrec na Institutu Ruđer Bošković prema metodi opisanoj u radu T. Benkovića i sur.<sup>18</sup>

### 3.2. Instrumenti

Analiza je provedena na spektrometru masa Agilent Technologies 6420 Triple Quadrupole uz direktno uvođenje uzoraka pomoću Agilent 1200 HPLC sustava te uz ESI kao ionizacijski izvor. Otopine uzoraka su uvođene u instrument injektiranjem 5  $\mu\text{L}$  uzoraka uz protok mobilne faze od 0,2  $\text{mL min}^{-1}$ . Spektri su snimljeni uz pozitivnu ionizaciju (ESI+) u području vrijednosti  $m/z$  od 10 do 1000. Potencijal na kapilari je iznosio 4 kV, napon fragmentora 135 V, protok plina ( $\text{N}_2$ ) 0,6  $\text{dm}^3 \text{min}^{-1}$  i temperatura 300 °C. U tandemnoj spektrometriji masa korištene su kolizijske energije u rasponu 20–30 eV. Kao kolizijski plin je korišten dušik.

### 3.3. Priprava otopina

#### 3.3.1. Priprava ishodnih otopina aroilhidrazona i metala

Ishodne otopine aroilhidrazona su pripravljene otapanjem određene količine pojedinih aroilhidrazona u acetonitrilu tako da konačne koncentracije iznose  $1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$  (**H<sub>2</sub>L1**), odnosno  $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  (**H<sub>2</sub>L2** i **H<sub>2</sub>L3**).

Ishodne otopine metala su pripravljene otapanjem određene količine soli metala u acetonitrilu tako da konačne koncentracije iznose  $1,25 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$  (**Yb<sup>3+</sup>**), odnosno  $2,5 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$  (**La<sup>3+</sup>** i **Eu<sup>3+</sup>**).

Koncentracije ishodnih otopina metala i aroilhidrazona su dane u tablici 3.1.

**Tablica 3.1.** Koncentracije ishodnih otopina metala i aroilhidrazona korištenih za pripravu otopina kompleksa.

Otopina	<i>c</i> (ishodna otopina) / mol dm <sup>-3</sup>
La	$2,5 \times 10^{-2}$
Yb	$1,25 \times 10^{-2}$
Eu	$2,5 \times 10^{-2}$
<b>H<sub>2</sub>L1</b>	$1 \times 10^{-2}$
<b>H<sub>2</sub>L2</b>	$1 \times 10^{-3}$
<b>H<sub>2</sub>L3</b>	$1 \times 10^{-3}$

#### 3.3.2. Priprava otopina kompleksa

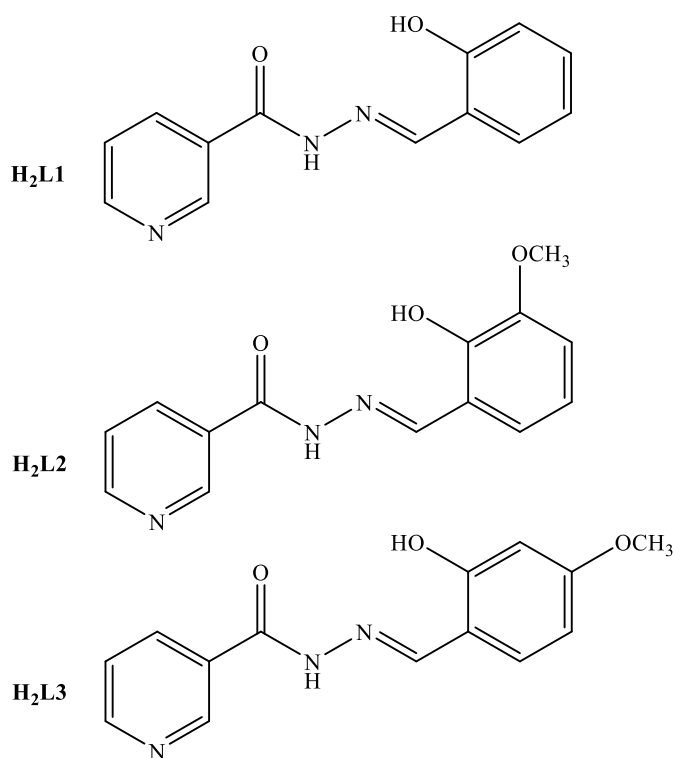
Otopine kompleksa pripravljene su miješanjem otopina metala i aroilhidrazona tako da su konačne koncentracije metala i aroilhidrazona iznosile  $5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  u otapalu sastava 50% metanola i 50% vode (skraćeno MeOH:H<sub>2</sub>O 1:1). Dodatno je pripravljena otopina kompleksa iterbija i liganda **H<sub>2</sub>L3** u acetonitrilu na isti način.

### 3.4. Spektrometrija masa

Analiza otopina kompleksa lantanida i aroilhidrazona provedena je spektrometrijom masa uz ionizaciju elektroraspršenjem u pozitivnom načinu snimanja. Spektri otopina metala i liganada snimljeni su u otapalu MeOH:H<sub>2</sub>O 1:1 odmah nakon pripreme otopina. Također je snimljen spektar otopine iterbija i liganda **H<sub>2</sub>L<sub>3</sub>** u acetonitrilu, gdje je priprava otopine provedena na isti način kao i kod otapala MeOH:H<sub>2</sub>O 1:1. Spektri otopine europija i liganda **H<sub>2</sub>L<sub>2</sub>** snimljeni su, osim odmah po pripremi, i nakon pet dana kako bi se dobile dodatne informacije o kompleksiranju ovog metala i liganda.

## § 4. REZULTATI I RASPRAVA

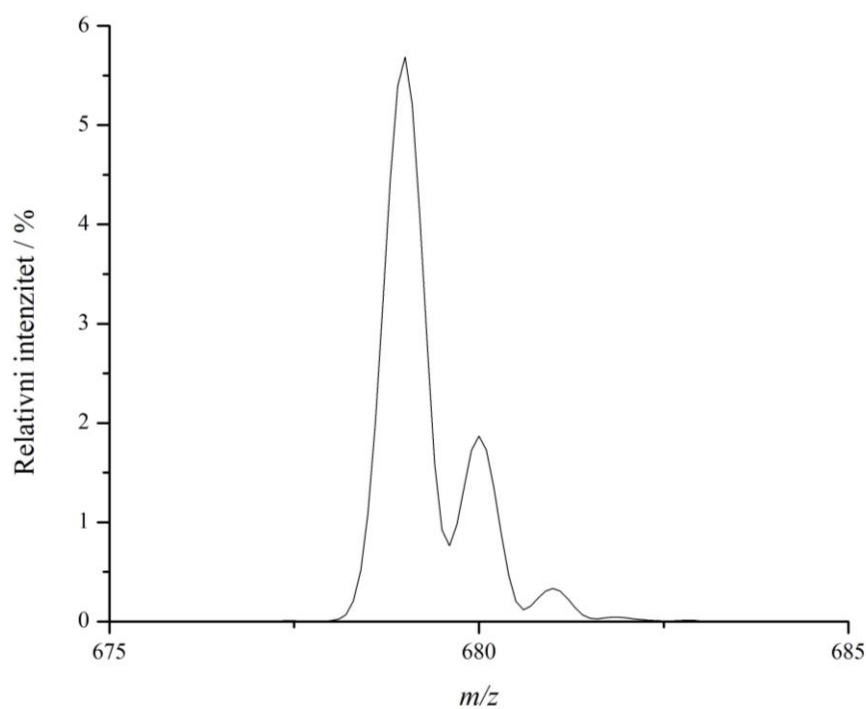
Provedena je detaljna karakterizacija kompleksnih spojeva lantanoida (iterbija, europija i lantana) i aromatskih hidrazona izvedenih iz nikotinske kiseline i salicilaldehida te različito supstituiranih benzaldehida (2-hidroksi-3-metoksi- i 2-hidroksi-4-metoksibenzaldehida) u sustavu otapala metanol/voda te u acetonitrilu. Strukture proučavanih aroilhidrazona prikazane su na shemi 4.1., a izotopna raspodjela lantana, iterbija i europija prikazana je u tablici 4.1. U daljnjem tekstu opisivani su ioni sa najzastupljenijim izotopom metala, iako su u spektrima masa uočeni i analogni signali koji odgovaraju drugim izotopima tog metala (slike 4.1. – 4.3.). Spektri masa snimljeni su uz ionizaciju elektroraspršenjem u pozitivnom načinu rada. Tandemna spektrometrija masa provedena je na određenim pozitivno nabijenim ionima.

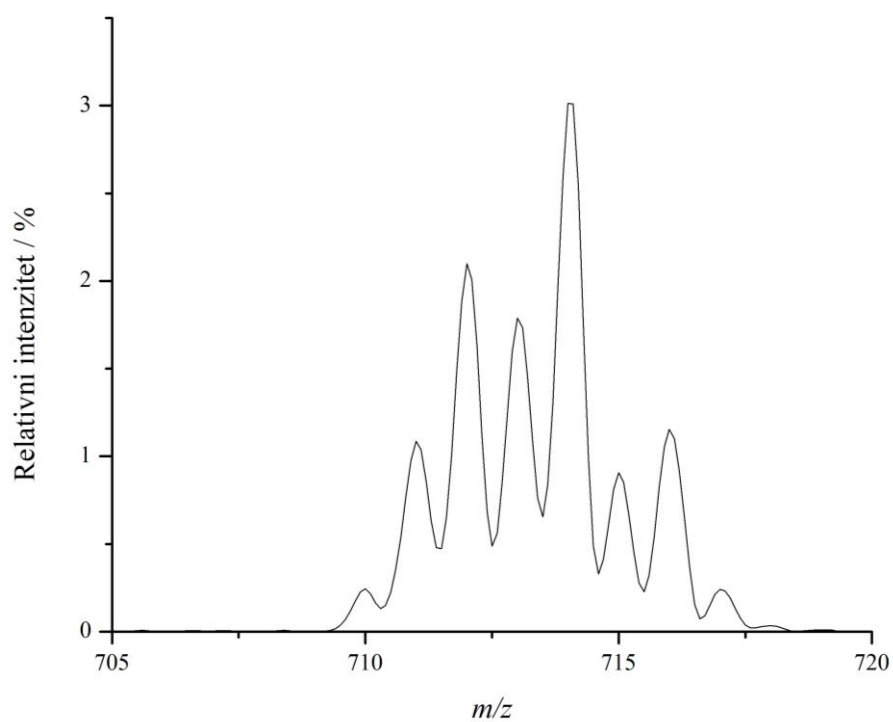


Shema 4.1. Strukture hidrazona

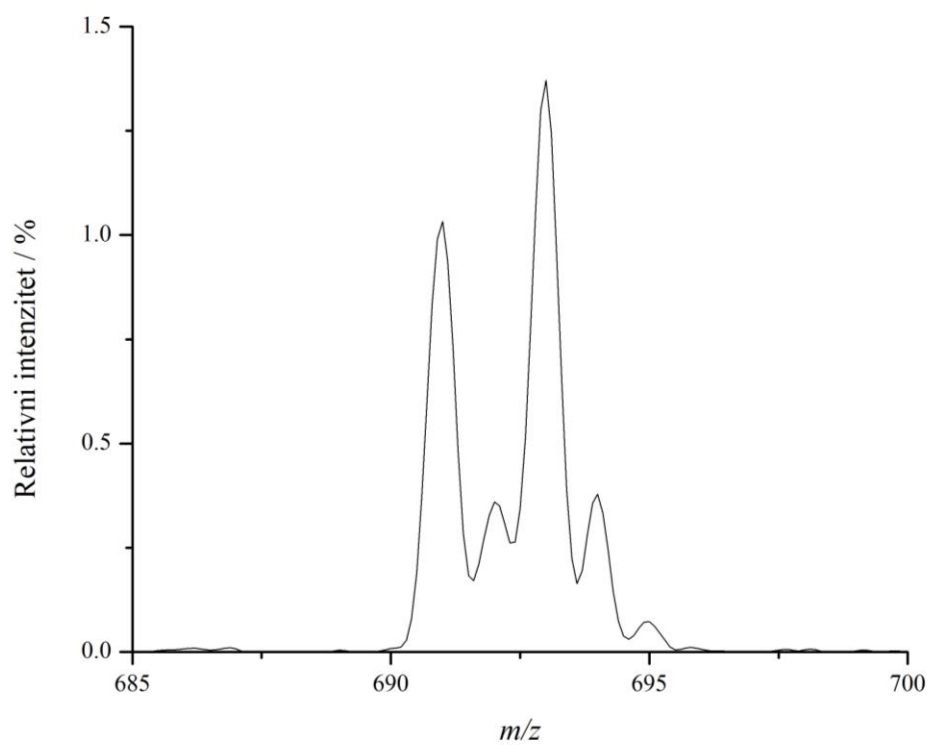
Tablica 4.1. Izotopna raspodjela lantana, iterbija i europija

Kemijski element	Ključni izotopi	Atomska masa izotopa	Zastupljenost/%
Lantan, La	$^{138}\text{La}$	137,907105	0,09
	$^{139}\text{La}$	<b>138,906347</b>	<b>99,91</b>
Iterbij, Yb	$^{168}\text{Yb}$	167,933894	0,13
	$^{170}\text{Yb}$	169,934759	3,15
	$^{171}\text{Yb}$	170,936323	14,3
	$^{172}\text{Yb}$	171,936378	21,9
	$^{173}\text{Yb}$	182,938208	16,12
	$^{174}\text{Yb}$	<b>173,938859</b>	<b>31,8</b>
	$^{176}\text{Yb}$	175,942564	12,7
Europij, Eu	$^{151}\text{Eu}$	150,919702	47,8
	$^{153}\text{Eu}$	<b>152,921225</b>	<b>58,2</b>

Slika 4.1. Uvećani prikaz izotopne raspodjele u molekularnom ionu  $[\text{La}(\text{HL3})_2]^+$



**Slika 4.2.** Uvećani prikaz izotopne raspodjele u molekularnom ionu  $[Yb(HL3)_2]^+$

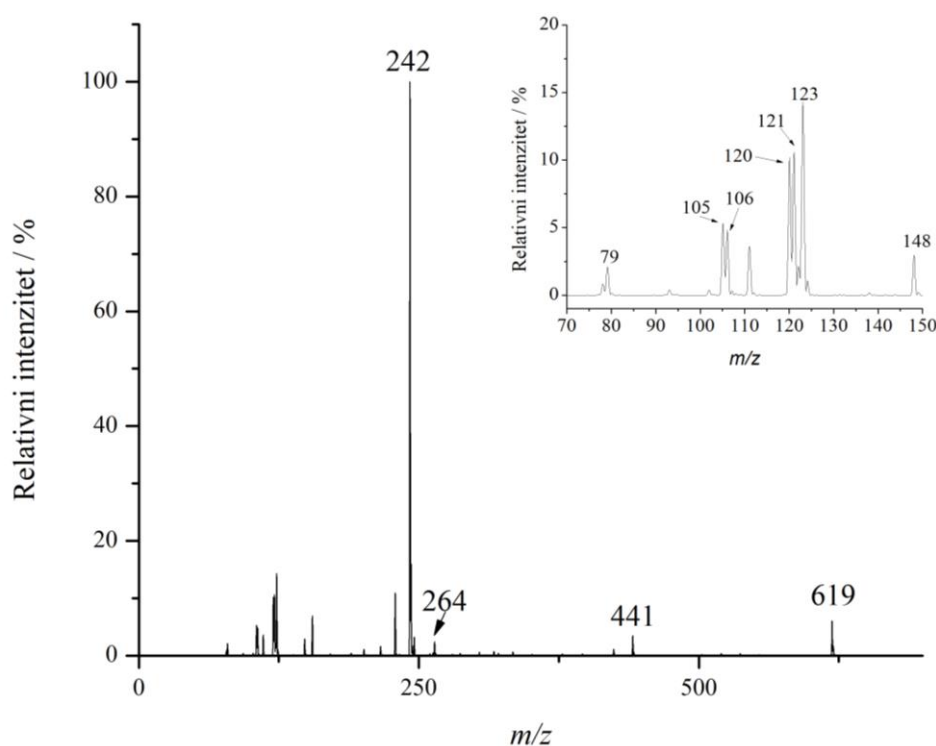


**Slika 4.3.** Uvećani prikaz izotopne raspodjele u molekularnom ionu  $[Eu(HL2)_2]^+$

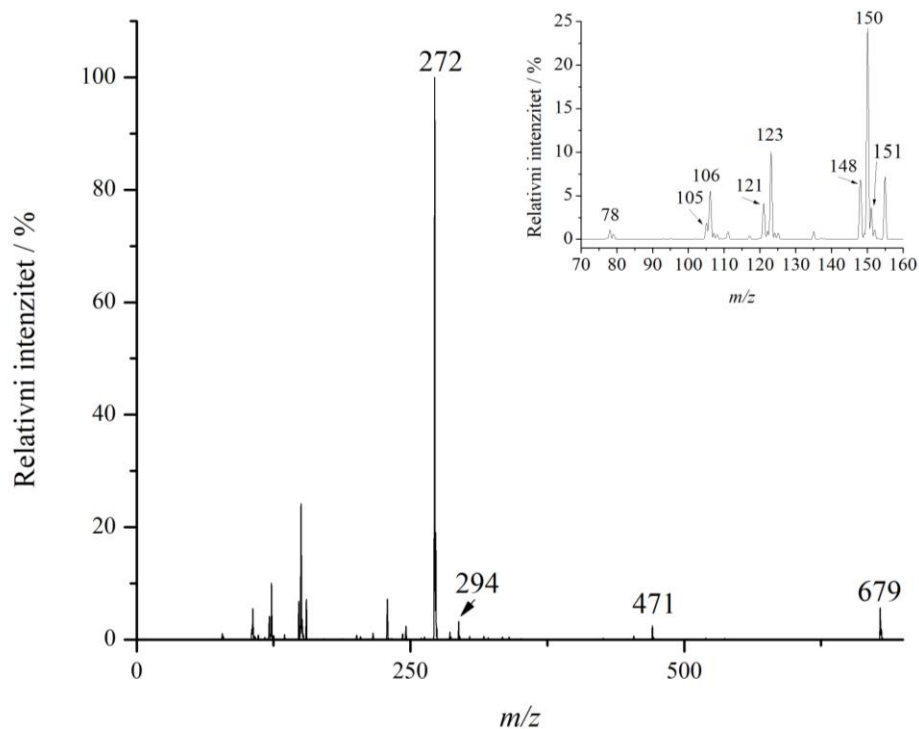


### 4.1. Usporedba spektara masa kompleksa

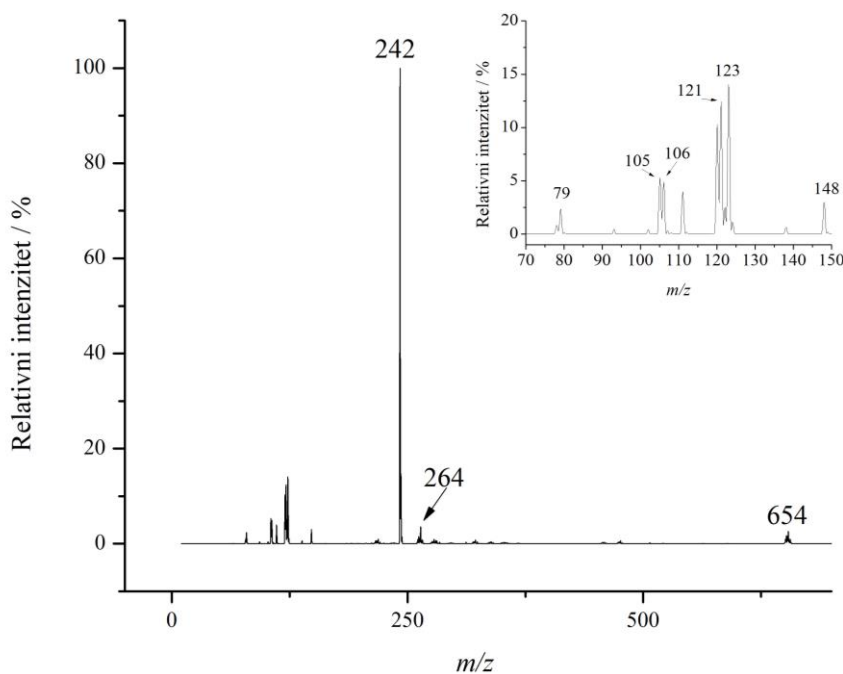
Spektri masa kompleksa lantanoida i aromatskih hidrazona dobivenih ionizacijom uz elektroraspršenje u pozitivnom načinu rada prikazani su na slikama 4.4.–4.7. Spektri pokazuju minimalne razlike, a u svim spektrima uočen je signal molekulskog iona u plinskoj fazi koji je asigniran kompleksu lantanoida s dvama monodeprotoniranim molekulama hidrazona,  $[M(HL)_2]^+$  ( $m/z$  619 za **La-L1**;  $m/z$  679 za **La-L3**;  $m/z$  654 za **Yb-L1**;  $m/z$  714 za **Yb-L3**). Također su prisutni karakteristični signali fragmenata liganda i jednostruko nabijenih adukata liganda s natrijem  $[H_2L+Na]^+$ . U svim spektrima osnovni signal je pri vrijednosti  $m/z$  242, odnosno  $m/z$  272, asigniran kao protonirana molekula liganda,  $[H_2L+H]^+$ , što ukazuje na prisutnost neizreagiranih molekula liganda u otopini ili na disocijaciju kompleksa, odnosno njihovu nestabilnost u plinskoj fazi.



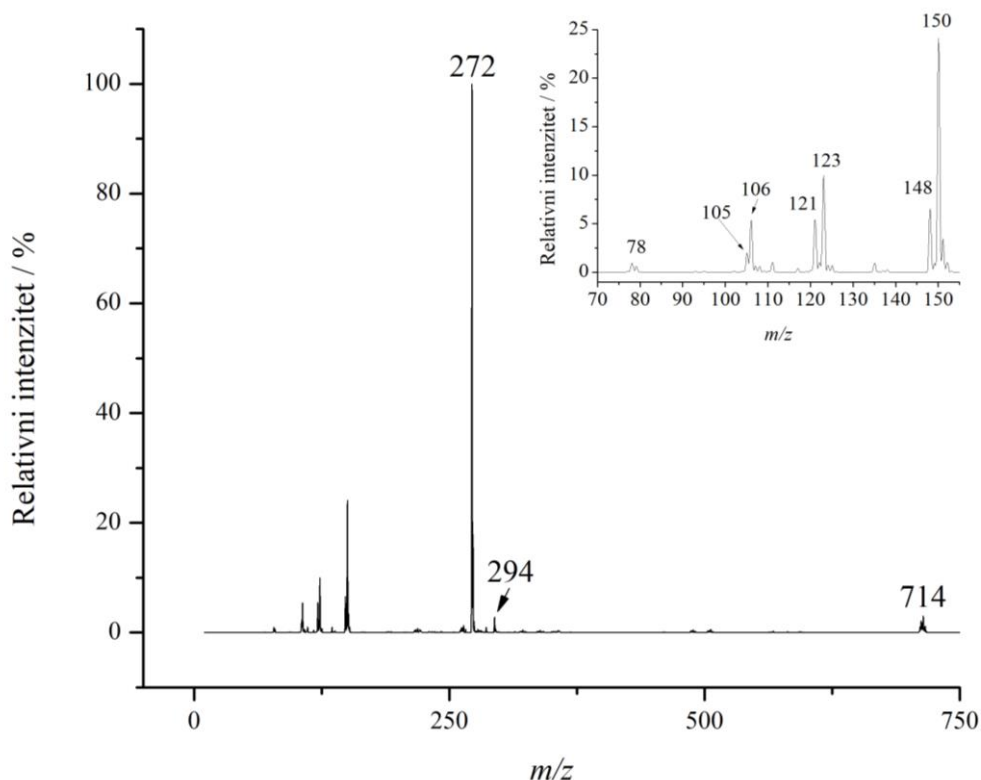
**Slika 4.4.** Spektar masa otopine kompleksa  $La^{3+}$  i **H<sub>2</sub>L1**.  $c(La^{3+}) = c(H_2L1) = 5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ; MeOH:H<sub>2</sub>O 1:1. Umetak: uvećani prikaz dijela spektra od  $m/z$  70 do  $m/z$  150. Napon fragmentora 135 V.



**Slika 4.5.** Spektar masa otopine kompleksa  $\text{La}^{3+}$  i  $\text{H}_2\text{L3}$ .  $c(\text{La}^{3+}) = c(\text{H}_2\text{L3}) = 5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ; MeOH:H<sub>2</sub>O 1:1. Umetak: uvećani prikaz dijela spektra od  $m/z$  70 do  $m/z$  160. Napon fragmentora 135 V.

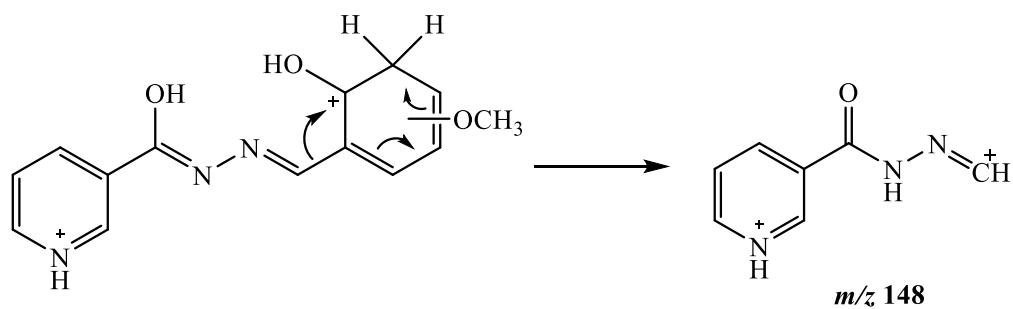


**Slika 4.6.** Spektar masa otopine kompleksa  $\text{Yb}^{3+}$  i  $\text{H}_2\text{L1}$ .  $c(\text{Yb}^{3+}) = c(\text{H}_2\text{L1}) = 5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ; MeOH:H<sub>2</sub>O 1:1. Umetak: uvećani prikaz dijela spektra od  $m/z$  70 do  $m/z$  150. Napon fragmentora 135 V.



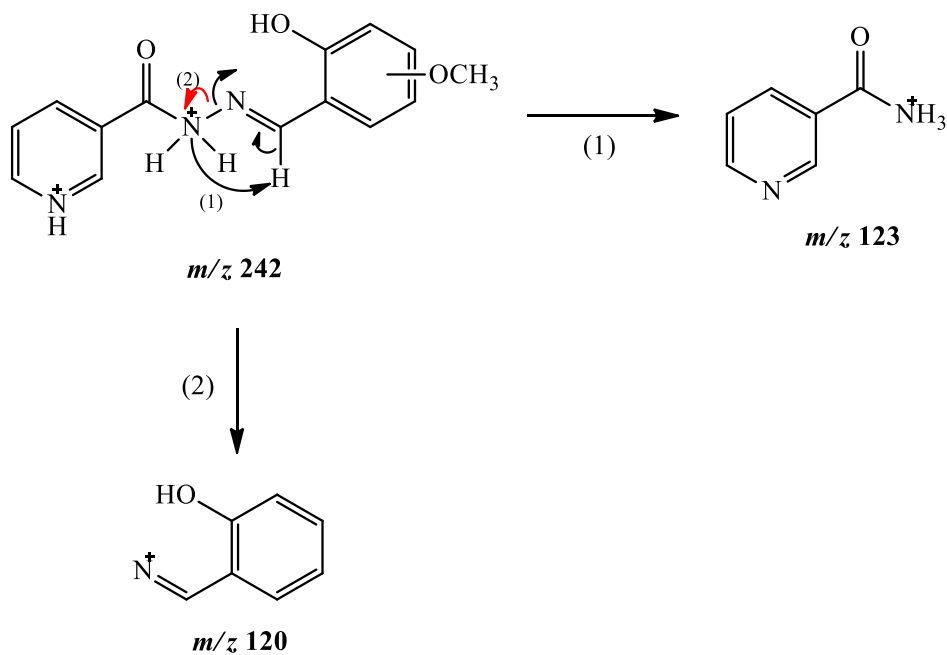
**Slika 4.7.** Spektar masa otopine kompleksa Yb<sup>3+</sup> i H<sub>2</sub>L3.  $c(\text{Yb}^{3+}) = c(\text{H}_2\text{L3}) = 5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ; MeOH:H<sub>2</sub>O 1:1. Umetak: uvećani prikaz dijela spektra od  $m/z$  70 do  $m/z$  150. Napon fragmentora 135 V.

U spektrima masa otopina lantanoida i hidrazona, osim signala kompleksa mogu se uočiti i signali pri  $m/z$  441 i analogni signal pri  $m/z$  471 asignirani aduktima odgovarajućih kompleksa stehiometrijskog omjera metal:ligand 1:1 s HNO<sub>3</sub>. U svim spektrima prisutan je signal fragmentnog ion pri vrijednosti  $m/z$  148, koji brzo fragmentira dalje dajući fragmentne ione manje mase, poput iona vrijednosti  $m/z$  121 i  $m/z$  106. Predloženi mehanizam nastanka iona  $m/z$  148 prikazan je na shemi 4.2. Fragmentacija liganada opisana je u literaturi.<sup>19</sup>



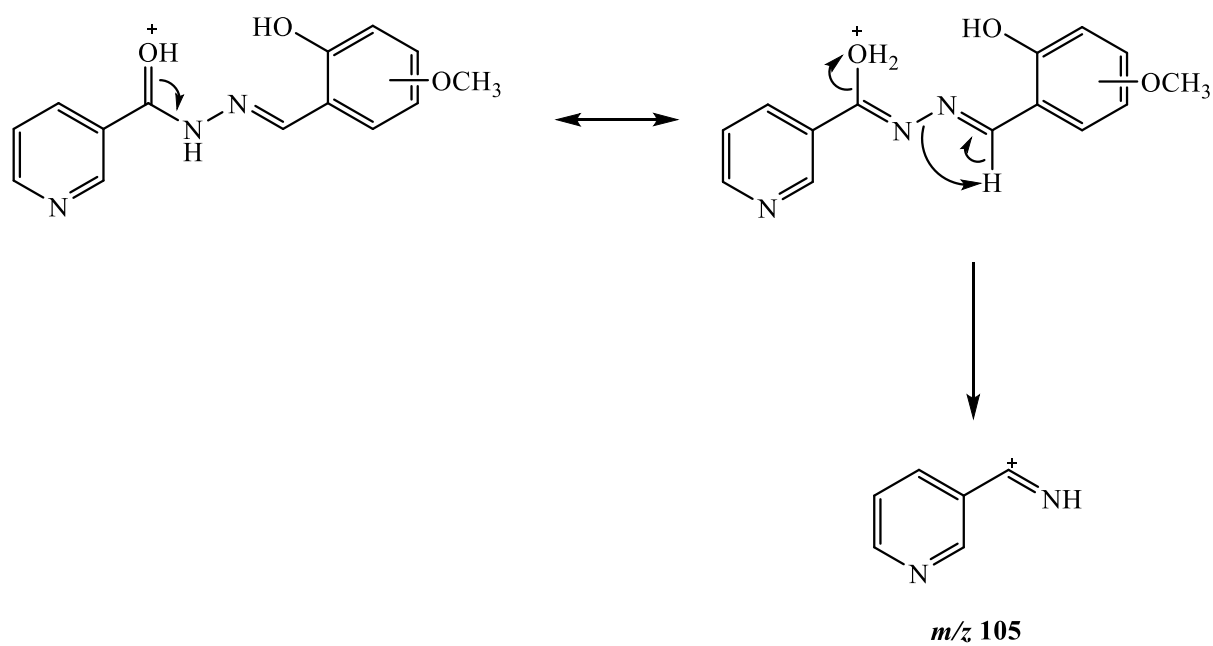
**Shema 4.2.** Predložena struktura i mehanizam nastanka iona  $m/z$  148

Postoje dva moguća načina pucanja veze između dvaju dušikovih atoma, a prikazani su na shemi 4.3. Tako pucanjem veze te prijenosom protona nastaje ion  $m/z$  123, koji je prisutan u značajnijoj mjeri u svim spektrima. Pucanjem veze uz migraciju naboja nastaje ion vrijednosti  $m/z$  120, prisutan samo u spektru spoja **La-L1**.



**Shema 4.3.** Predložene strukture i mehanizam nastanka iona  $m/z$  120 i  $m/z$  123

Osim navedenih, uočen je i signal vrijednosti  $m/z$  105, pripisan ionu koji nastaje kao posljedica protoniranja keto kisika nakon čega slijedi izlazak molekule vode i cijanobenzena (shema 4.4.).



**Shema 4.4.** Predložena struktura i mehanizam nastanka iona  $m/z$  105

Svi ovi fragmenti opisani su u radu D. Stražić i sur. i karakteristični su za proučavane hidrazone.<sup>19</sup>

Tablica 4.2. Asignacija signala u spektrima masa kompleksnih spojeva

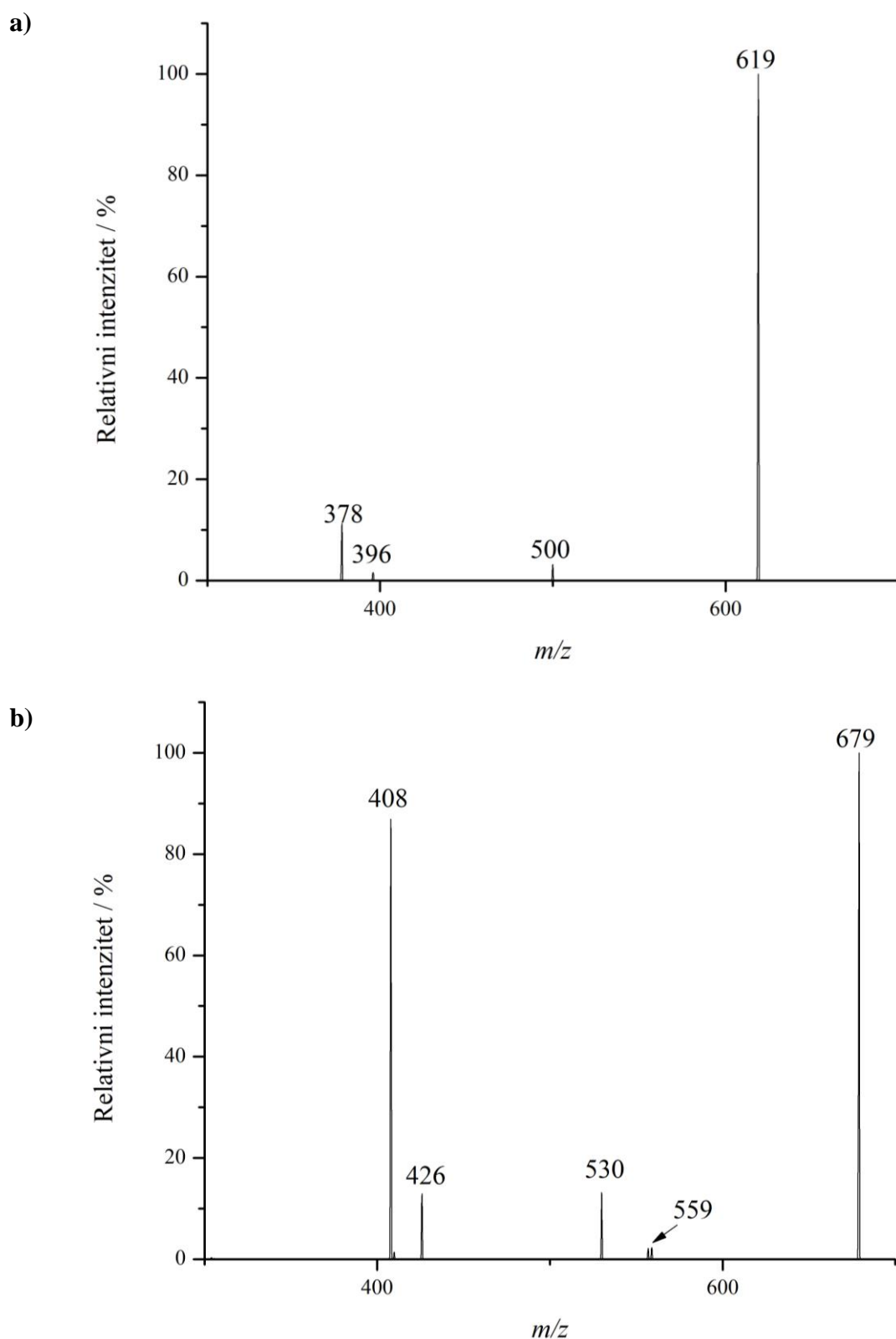
La–H <sub>2</sub> L1			La–H <sub>2</sub> L3			Yb–H <sub>2</sub> L1			Yb–H <sub>2</sub> L3		
<i>m/z</i>	Relativni intenzitet / %	Asignacija	<i>m/z</i>	Relativni intenzitet / %	Asignacija	<i>m/z</i>	Relativni intenzitet / %	Asignacija	<i>m/z</i>	Relativni intenzitet / %	Asignacija
619	5,99	[La(HL) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	679	5,21	[La(HL) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	654	2,59	[Yb(HL) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	714	3,02	[Yb(HL) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
441	3,24	[La(L)(HNO <sub>3</sub> )] <sup>+</sup>	471	2,49	[La(L)(HNO <sub>3</sub> )] <sup>+</sup>	/	/	/	/	/	/
264	2,31	[H <sub>2</sub> L + Na] <sup>+</sup>	294	3,23	[H <sub>2</sub> L + Na] <sup>+</sup>	264	3,54	[H <sub>2</sub> L + Na] <sup>+</sup>	294	2,77	[H <sub>2</sub> L + Na] <sup>+</sup>
<b>242</b>	<b>100</b>	[H <sub>2</sub> L + H] <sup>+</sup>	<b>272</b>	<b>100</b>	[H <sub>2</sub> L + H] <sup>+</sup>	<b>242</b>	<b>100,00</b>	[H <sub>2</sub> L + H] <sup>+</sup>	<b>272</b>	<b>100,00</b>	[H <sub>2</sub> L + H] <sup>+</sup>
/	/	/	151	3,64	[H <sub>2</sub> L–121] <sup>+</sup>	/	/	/	/	/	/
/	/	/	150	23,29	[H <sub>2</sub> L–122] <sup>+</sup>	/	/	/	150	23,95	[H <sub>2</sub> L–122] <sup>+</sup>
148	2,95	[H <sub>2</sub> L–93] <sup>+</sup>	148	6,96	[H <sub>2</sub> L–124] <sup>+</sup>	148	3,00	[H <sub>2</sub> L–124] <sup>+</sup>	148	6,51	[H <sub>2</sub> L–124] <sup>+</sup>
123	14,31	[H <sub>2</sub> L–118] <sup>+</sup>	123	10,04	[H <sub>2</sub> L–149] <sup>+</sup>	123	14,04	[H <sub>2</sub> L–149] <sup>+</sup>	123	9,92	[H <sub>2</sub> L–149] <sup>+</sup>
121	10,58	[H <sub>2</sub> L–120] <sup>+</sup>	121	4,15	[H <sub>2</sub> L–151] <sup>+</sup>	121	12,43	[H <sub>2</sub> L–151] <sup>+</sup>	121	5,40	[H <sub>2</sub> L–151] <sup>+</sup>
120	10,18	[H <sub>2</sub> L–121] <sup>+</sup>	/	/	/	/	/	/	/	/	/
106	4,48	[H <sub>2</sub> L–135] <sup>+</sup>	106	5,04	[H <sub>2</sub> L–166] <sup>+</sup>	106	4,92	[H <sub>2</sub> L–166] <sup>+</sup>	106	5,37	[H <sub>2</sub> L–166] <sup>+</sup>
105	5,33	[H <sub>2</sub> L–136] <sup>+</sup>	105	1,88	[H <sub>2</sub> L–167] <sup>+</sup>	105	5,32	[H <sub>2</sub> L–167] <sup>+</sup>	105	1,97	[H <sub>2</sub> L–167] <sup>+</sup>
79	2,09	[H <sub>2</sub> L–162] <sup>+</sup>	/	/	/	79	2,36	[H <sub>2</sub> L–194] <sup>+</sup>	/	/	/
/	/	/	78	1,08	[H <sub>2</sub> L–194] <sup>+</sup>	/	/	/	78	0,95	[H <sub>2</sub> L–194] <sup>+</sup>

#### 4.1.1. ESI(+) MS/MS analiza molekulskih iona kompleksnih spojeva

Snimljeni su ESI(+) MS/MS spektri masa molekulskih iona vrijednosti  $m/z$  619 [La(**HL1**)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>,  $m/z$  679 [La(**HL3**)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>,  $m/z$  654 [Yb(**HL1**)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> i  $m/z$  715 [Yb(**HL3**)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> i prikazani na slikama 4.8 i 4.9. Osnovni signali u svim spektrima ujedno su i signali molekulskih iona pri  $m/z$  619 (La–**H<sub>2</sub>L1**),  $m/z$  679 (La–**H<sub>2</sub>L3**),  $m/z$  654 (Yb–**H<sub>2</sub>L1**) i  $m/z$  715 (Yb–**H<sub>2</sub>L3**). U svim spektrima uočeni su signali fragmentnih iona [La(**HL**)+N=C(O)pyr]<sup>+</sup>, [La(**HL**)(OH)]<sup>+</sup> i [La(**L**)]<sup>+</sup>, navedeni u tablici 4.2 i prikazanih na shemi 4.5. U ESI(+) MS/MS spektrima molekulskih iona  $m/z$  679 (**La–H<sub>2</sub>L3**) i  $m/z$  715 (**Yb–H<sub>2</sub>L3**), osim navedenih, uočeni su i dodatni signali pri vrijednosti  $m/z$  559 (**La–H<sub>2</sub>L3**) te  $m/z$  595 (**Yb–H<sub>2</sub>L3**), koji se mogu pripisati utjecaju metoksi-skupine na fragmentiranje iona.

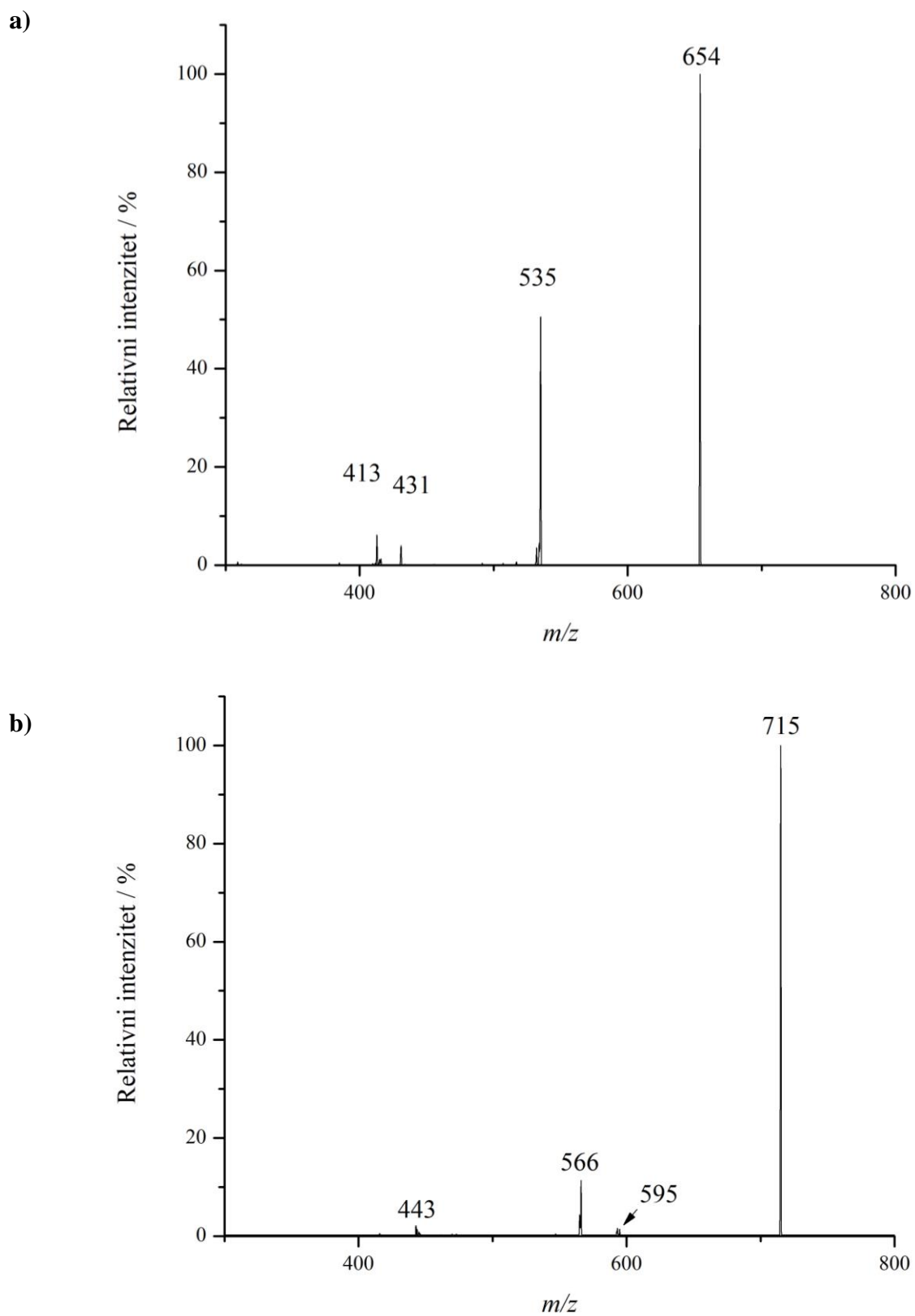
U ESI(+) MS/MS spektru molekuskog iona  $m/z$  619 spoja **La–H<sub>2</sub>L1** intenzitet signala  $m/z$  378 veći je u odnosu na intenzitete signala  $m/z$  500 i  $m/z$  396, što objašnjava stabilnost toga iona, odnosno nestabilnost iona navedenih signala manjih intenziteta, koji se, uz molekulski ion vrijednosti  $m/z$  619, raspadaju na ion vrijednosti  $m/z$  378. Asignacija spektra provedena je u tablici 4.3., a shematski prikaz fragmentiranja molekuskog iona  $m/z$  619 spoja **La–H<sub>2</sub>L1** predložen je na shemi D1.

Analogni signali uočeni su i u ESI(+) MS/MS spektru molekuskog iona spoja **Yb–H<sub>2</sub>L1** vrijednosti  $m/z$  654 (tablica 4.3.), prikazanom na slici 4.9., no s bitnom razlikom u intenzitetu signala iona [La(**HL**)+N=C(O)pyr]<sup>+</sup> (spoj **La–H<sub>2</sub>L1**:  $m/z$  500, spoj **Yb–H<sub>2</sub>L1**:  $m/z$  535). Budući da je manja zastupljenost fragmenata nastalih iz kompleksa s lantanom, moglo bi se zaključiti da su ioni tih kompleksa nestabilniji u plinskoj fazi od onih iterbijevih. Predložena shema fragmentiranja molekuskog iona spoja **Yb–H<sub>2</sub>L1** dana je na shemi D2.



**Slika 4.8.** ESI(+)-MS/MS spektar masa molekuskog iona  $[\text{La}(\text{HL})_2]^+$  ( $m/z$  619) spoja **La-L1** (a) i ( $m/z$  679) **La-L3** (b). Kolizijska energija 20 eV.

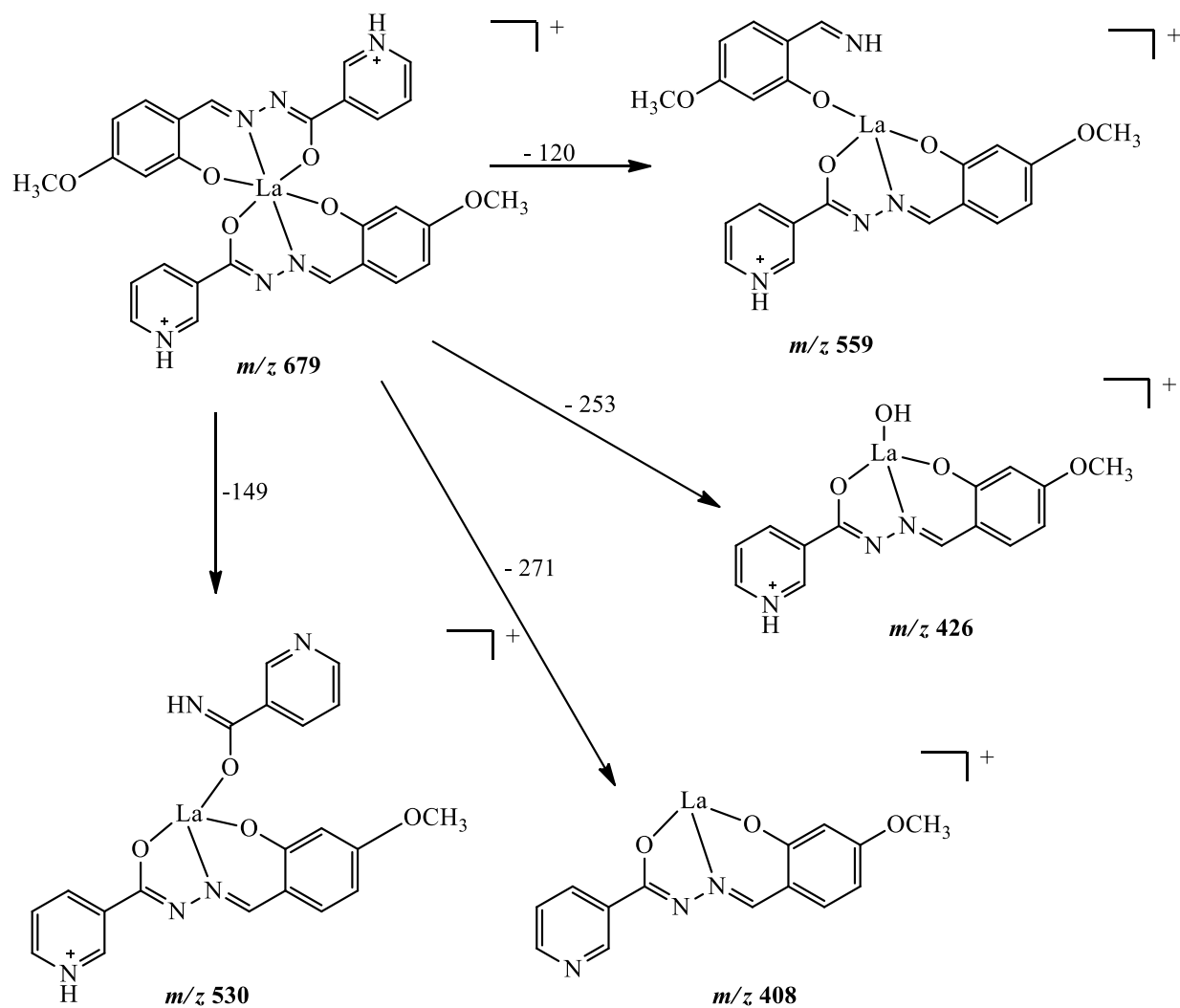




**Slika 4.9.** ESI(+) MS/MS spektar molekuskog iona  $[\text{Yb}(\text{HL})_2]^+$  ( $m/z$  654) spoja **Yb-L1** (a) i ( $m/z$  715) spoja **Yb-L3** (b). Kolizijska energija 30 eV.

**Tablica 4.3.** Asignacija signala u MS/MS spektrima molekularnih iona  $[M(HL)_2]^+$  kompleksa lantanoida

La–H <sub>2</sub> L1			La–H <sub>2</sub> L3			Yb–H <sub>2</sub> L1			Yb–H <sub>2</sub> L3		
<i>m/z</i>	Relativni intenzitet / %	Asignacija	<i>m/z</i>	Relativni intenzitet / %	Asignacija	<i>m/z</i>	Relativni intenzitet / %	Asignacija	<i>m/z</i>	Relativni intenzitet / %	Asignacija
619	100	[La(HL) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	679	100	[La(HL) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	654	100	[Yb(HL) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	715	100	[Yb(HL) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
/	/	/	559	2,29	[La(HL) <sub>2</sub> - 120] <sup>+</sup>	/	/	/	595	1,41	[Yb(HL) <sub>2</sub> - 120] <sup>+</sup>
500	3,20	[La(HL)+ N=C(O)pyr] <sup>+</sup>	530	3,20	[La(HL)+ N=C(O)pyr] <sup>+</sup>	535	50,60	[Yb(HL)+ N=C(O)pyr] <sup>+</sup>	566	11,37	[Yb(HL)+ N=C(O)pyr] <sup>+</sup>
396	1,57	[La(HL)(OH)] <sup>+</sup>	426	1,57	[La(HL)(OH)] <sup>+</sup>	431	4,01	[Yb(HL)(OH)] <sup>+</sup>	/	/	/
378	11,23	[La(L)] <sup>+</sup>	408	11,23	[La(L)] <sup>+</sup>	413	6,15	[Yb(L)] <sup>+</sup>	443	2,20	[Yb(L)] <sup>+</sup>

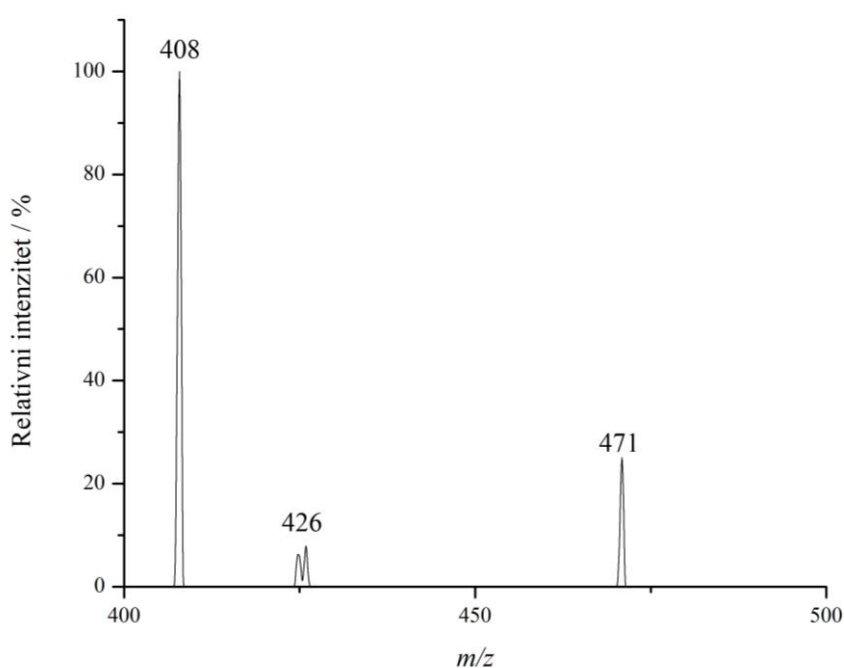


Shema 4.5. Predložena shema fragmentiranja molekuskog iona  $[La(HL3)_2]^+$  ( $m/z$  679).

#### 4.1.2. ESI(+) MS/MS analiza adukata kompleksa s $HNO_3$ , $[M(L)HNO_3]^+$

Snimljeni su ESI(+) MS/MS spektri adukata kompleksa lantana s  $HNO_3$ :  $[LaL1(HNO_3)]^+$  ( $m/z$  441) i  $[LaL3(HNO_3)]^+$  ( $m/z$  471). ESI(+) MS/MS spektar iona  $m/z$  441 spoja  $La^{3+}$  i liganda **H<sub>2</sub>L1** (slika D1) vrlo je sličan ESI(+) MS/MS spektru molekuskog iona  $m/z$  619, ionu kompleksa  $[La(L1)_2]^+$ . Isto vrijedi i za spektar adukta kompleksa sa spojem **H<sub>2</sub>L3**. Može se zaključiti da su adukti nestabilni i lako fragmentiraju do iona  $[La(L)]^+$  neovisno o ligandu.

ESI(+) MS/MS spektar adukta kompleksa lantana i spoja **H<sub>2</sub>L3** s  $HNO_3$  ( $m/z$  471) prikazan je na slici 4.10. Asignacija signala prikazana je u tablici 4.4., a moguće sheme fragmentiranja na shemama D4. i D5.



**Slika 4.10.** ESI(+) MS/MS spektar adukta s  $HNO_3$  ( $m/z$  471) spoja **La-L3**.

**Tablica 4.4.** Asignacija signala u MS/MS spektrima adukta  $[M(L)(HNO_3)]^+$ .

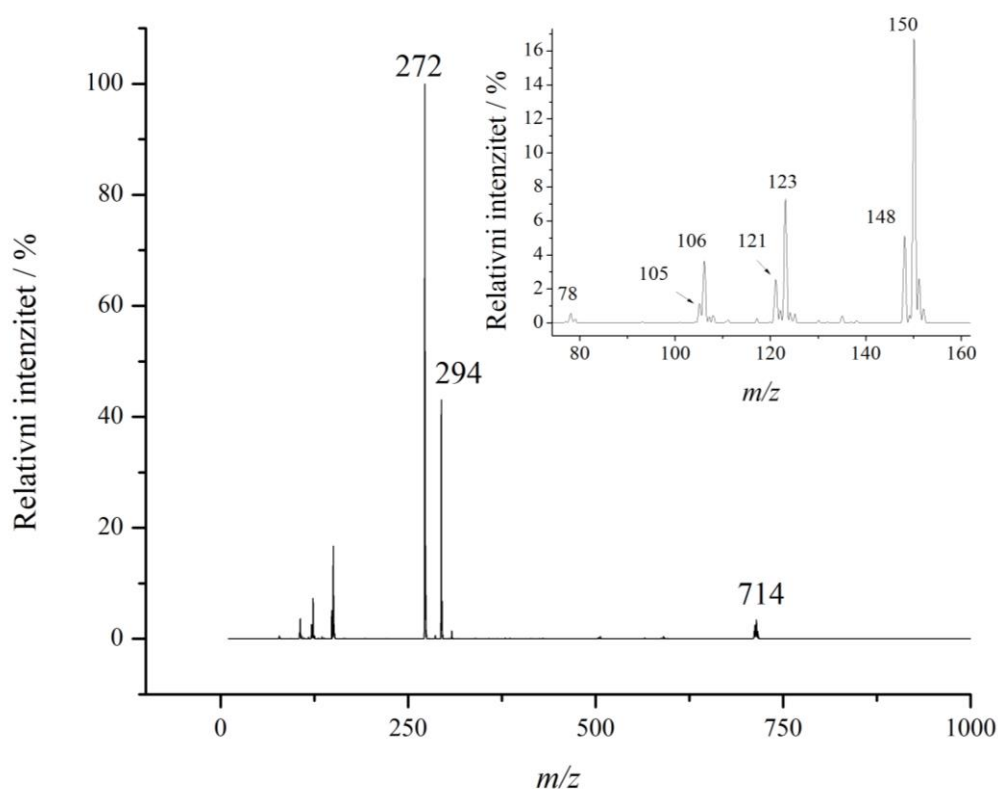
La-H <sub>2</sub> L1			La-H <sub>2</sub> L3		
<i>m/z</i>	Relativni intenzitet / %	Asignacija	<i>m/z</i>	Relativni intenzitet / %	Asignacija
441	14,91	$[La(L)(HNO_3)]^+$	471	25,09	$[La(L)(HNO_3)]^+$
396	4,69	$[La(HL)(OH)]^+$	426	7,91	$[La(HL)(OH)]^+$
378	100	$[La(L)]^+$	408	100	$[La(L)]^+$

## 4.2. Utjecaj otapala na ionizaciju kompleksa iterbija i liganda H<sub>2</sub>L3

Kako bi se istražio utjecaj otapala na ionizaciju analita elektroraspršenjem u pozitivnom načinu rada, snimljeni su spektri masa otopine iterbijeovog nitrata i spoja H<sub>2</sub>L3 u metanolu i acetonitrilu.

Metanol i acetonitril su polarna otapala sličnih svojstava, stoga su razlike u spektrima, kako je i očekivano, bile minimalne. Spektar masa metanolne otopine Yb<sup>3+</sup> i H<sub>2</sub>L3 ranije je prikazan na slici 4.7., a usporedbom sa spektrom acetonitrilne otopine istog sastava (slika 4.11.) može se zaključiti da je razlika u intenzitetima signala u spektrima vrlo mala (~ 1%).

MS spektri kompleksa u različitim otapalima prikazani su u tablici 4.5., a ESI(+) MS/MS spektri molekulskog iona  $m/z$  714 i fragmentnog iona  $m/z$  506 na slikama D2 i D3.



**Slika 4.11.** Spektar masa acetonitrilne otopine Yb<sup>3+</sup> i H<sub>2</sub>L3.  $c(\text{Yb}^{3+}) = c(\text{H}_2\text{L}_3) = 5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  Umetak: uvećani prikaz dijela spektra od  $m/z$  70 do  $m/z$  160. Napon fragmentora 135 V.

Tablica 4.5. MS spektri metanolne i acetonitrilne otopine  $\text{Yb}^{3+}$  i  $\text{H}_2\text{L}_3$ .

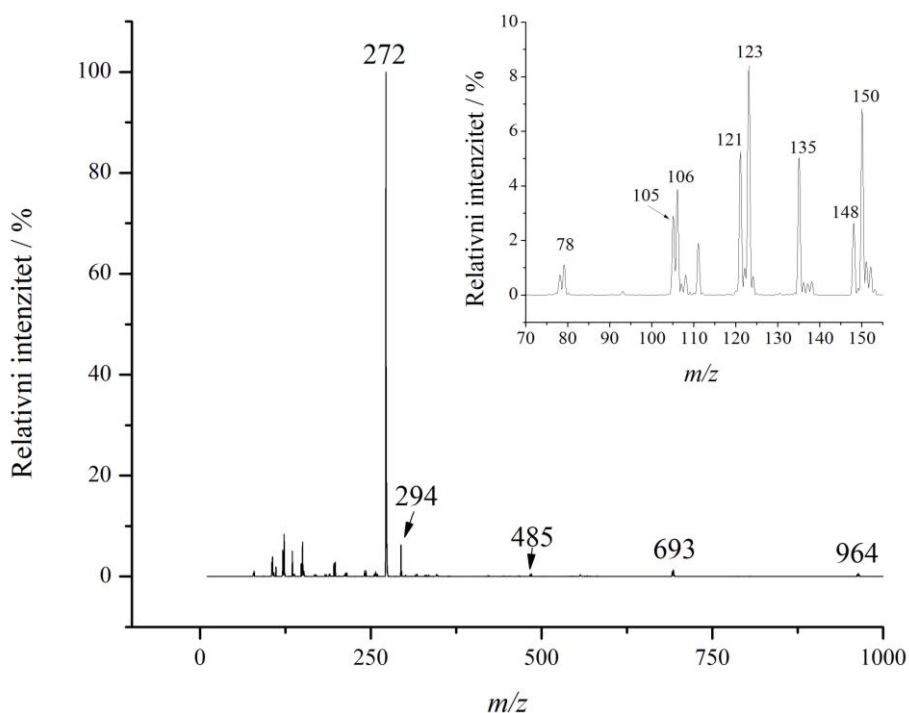
MeOH/H <sub>2</sub> O			ACN		
m/z	Relativni intenzitet / %	Asignacija	m/z	Relativni intenzitet / %	Asignacija
714	3,02	$[\text{Yb}(\text{HL})_2]^+$	714	3,4	$[\text{Yb}(\text{HL})_2]^+$
294	2,77	$[\text{H}_2\text{L}+\text{H}]^++\text{Na}$	294	43,08	$[\text{H}_2\text{L}+\text{H}]^++\text{Na}$
<b>272</b>	<b>100</b>	$[\text{H}_2\text{L} + \text{H}]^+$	<b>272</b>	<b>100</b>	$[\text{H}_2\text{L} + \text{H}]^+$
150	23,95	$[\text{H}_2\text{L}-122]^+$	150	16,73	$[\text{H}_2\text{L}-122]^+$
148	6,51	$[\text{H}_2\text{L}-124]^+$	148	5,12	$[\text{H}_2\text{L}-124]^+$
123	9,92	$[\text{H}_2\text{L}-149]^+$	123	7,32	$[\text{H}_2\text{L}-149]^+$
121	5,40	$[\text{H}_2\text{L}-151]^+$	121	2,57	$[\text{H}_2\text{L}-151]^+$
106	5,37	$[\text{H}_2\text{L}-166]^+$	106	3,66	$[\text{H}_2\text{L}-166]^+$
105	1,97	$[\text{H}_2\text{L}-167]^+$	105	1,13	$[\text{H}_2\text{L}-167]^+$
78	0,95	$[\text{H}_2\text{L}-194]^+$	/	/	/

### 4.3. Utjecaj vremena na stabilnost kompleksa europija i $\text{H}_2\text{L}_2$

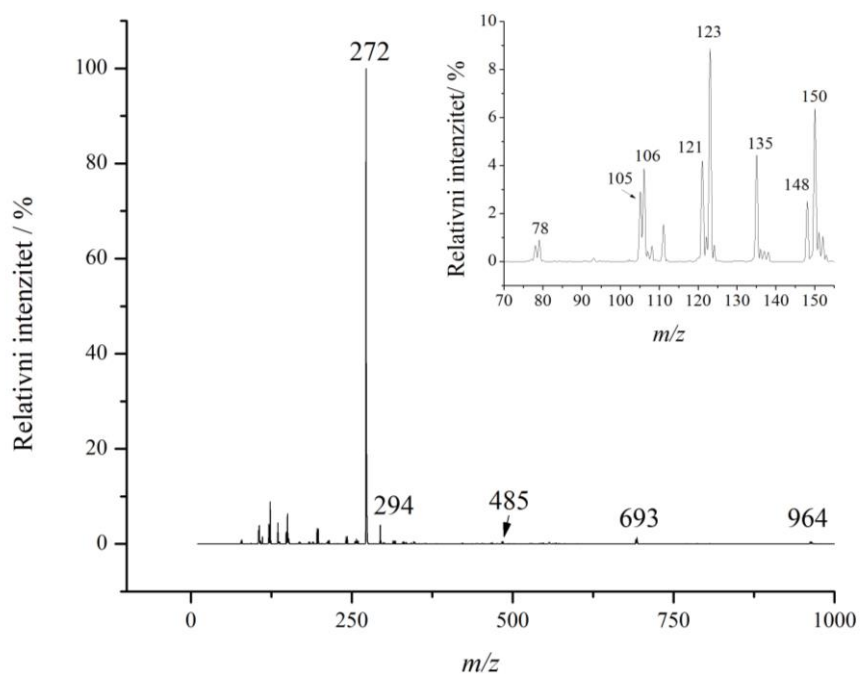
Budući da je spektrofotometrijski uočeno da je kompleksiranje europija ligandom  $\text{H}_2\text{L}_2$  vremenski ovisno, te da ravnoteža nije postignuta ni nakon 15 sati od pripreve otopine kompleksa, pripremljene otopine kompleksa snimljene su odmah po pripravi uzorka i nakon pet dana, kako bi se dobio bolji uvid u kompleksiranje europija spojem  $\text{H}_2\text{L}_2$ . Međutim, nisu uočene značajnije promjene u spektrima masa, ali jedino je u ovom slučaju u spektru masa uočen signal pri visokoj vrijednosti  $m/z$  (964) i pripisan kompleksnom ionu koji osim europija sadrži i tri molekule liganda,  $[\text{Eu}(\text{HL}_2)_2(\text{H}_2\text{L}_2)]^+$ . Signal kompleksnog iona  $[\text{Eu}(\text{HL}_2)_2]^+$  nalazi se pri  $m/z$  693. Rezultati ukazuju na mogućnost postojanja vrsta  $[\text{Eu}(\text{HL}_2)_2(\text{H}_2\text{L}_2)]^+$  i  $[\text{Eu}(\text{HL}_2)_2]^+$  u otopini, te su vrpce i promjene u UV-Vis spektrima možda povezane sa tim ionima, odnosno ravnotežama između ta dva kompleksa. Snimljeni su ESI(+) MS/MS spektri iona  $m/z$  693 (slika D4) i iona  $m/z$  964 (slika D5). U MS/MS spektru iona  $m/z$  964 samo je prisutan signal iona  $m/z$  693, što potvrđuje izrazitu nestabilnost vrste  $[\text{Eu}(\text{HL}_2)_2(\text{H}_2\text{L}_2)]^+$ . Na slici 4.15. prikazana je predložena struktura iona  $[\text{Eu}(\text{HL}_2)_2(\text{H}_2\text{L}_2)]^+$ . Jedna molekula liganda

koordinira kao neutralna molekula, slabije je vezana na metalni ion, zbog čega je kompleksni ion nestabilan te lako fragmentira, odnosno gubi jednu molekulu liganda.

Osim navedenih, uočeni su i ranije navedeni signali koji nastaju fragmentacijom liganda **H<sub>2</sub>L2**, a trebalo bi izdvojiti signal  $m/z$  135 koji nastaje iz keto oblika iona  $m/z$  150, što je specifično za ovaj ligand.



**Slika 4.13.** Spektar masa otopine kompleksa  $\text{Eu}^{3+}$  i **H<sub>2</sub>L2** snimljen odmah po pripravi otopine.  $c(\text{Eu}^{3+}) = c(\text{H}_2\text{L2}) = 5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ; MeOH:H<sub>2</sub>O 1:1. Umetak: uvećani prikaz dijela spektra od  $m/z$  70 do  $m/z$  155. Napon fragmentora 135 V.

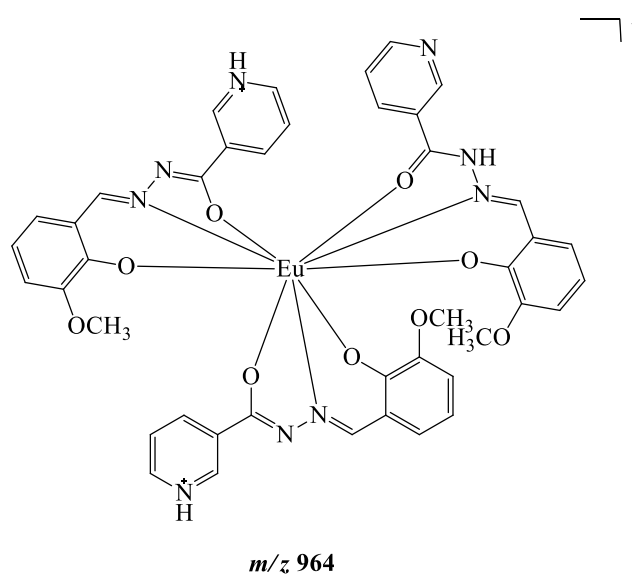


**Slika 4.14.** Spektar masa otopine kompleksa  $\text{Eu}^{3+}$  i  $\text{H}_2\text{L}_2$  snimljen 5 dana nakon pripreve otopine.  $c(\text{Eu}^{3+}) = c(\text{H}_2\text{L}_2) = 5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ; MeOH:H<sub>2</sub>O 1:1. Umetak: uvećani prikaz dijela spektra od  $m/z$  70 do  $m/z$  155. Napon fragmentora 135 V.



**Tablica 4.6.** Spektri masa otopine  $\text{Eu}^{3+}$  i  $\text{H}_2\text{L}_2$  snimljenih odmah po pripremi uzorka te nakon pet dana.

$t = 0$			$t = 5$ dana		
$m/z$	Relativni intenzitet / %	Asignacija	$m/z$	Relativni intenzitet / %	Asignacija
964	0,63	$[\text{Eu}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{L})]^+$	964	0,49	$[\text{Eu}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{L})]^+$
693	1,37	$[\text{Eu}(\text{HL})_2]^+$	693	1,41	$[\text{Eu}(\text{HL})_2]^+$
485	0,54	$[\text{Eu}(\text{L})(\text{HNO}_3)]^+$	485	0,47	$[\text{Eu}(\text{L})(\text{HNO}_3)]^+$
294	6,32	$[\text{H}_2\text{L} + \text{Na}]^+$	294	3,99	$[\text{H}_2\text{L} + \text{Na}]^+$
<b>272</b>	<b>100</b>	$[\text{H}_2\text{L} + \text{H}]^+$	<b>272</b>	<b>100</b>	$[\text{H}_2\text{L} + \text{H}]^+$
150	6,83	$[\text{H}_2\text{L} - 122]^+$	150	6,38	$[\text{H}_2\text{L} - 122]^+$
148	2,64	$[\text{H}_2\text{L} - 124]^+$	148	2,53	$[\text{H}_2\text{L} - 124]^+$
135	5,03	$[\text{H}_2\text{L} - 137]^+$	135	4,52	$[\text{H}_2\text{L} - 137]^+$
123	8,40	$[\text{H}_2\text{L} - 149]^+$	123	8,87	$[\text{H}_2\text{L} - 149]^+$
121	5,25	$[\text{H}_2\text{L} - 151]^+$	121	4,18	$[\text{H}_2\text{L} - 151]^+$
106	5,04	$[\text{H}_2\text{L} - 166]^+$	106	3,88	$[\text{H}_2\text{L} - 166]^+$
105	1,88	$[\text{H}_2\text{L} - 167]^+$	105	2,92	$[\text{H}_2\text{L} - 167]^+$
78	1,08	$[\text{H}_2\text{L} - 194]^+$	78	0,67	$[\text{H}_2\text{L} - 194]^+$

**Slika 4.15.** Predložena struktura iona  $m/z$  964,  $[\text{Eu}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{L})]^+$ .

## § 5. ZAKLJUČAK

Spektrometrijom masa provedena su istraživanja utjecaja supstituenta na kompleksiranje lantana i iterbija s ligandima **H<sub>2</sub>L1** i **H<sub>2</sub>L3**, utjecaj otapala (metanola i acetonitrila) na ionizaciju kompleksa Yb<sup>3+</sup> i spoja **H<sub>2</sub>L3** te utjecaj vremena na kompleksiranje Eu<sup>3+</sup> spojem **H<sub>2</sub>L2**. Snimljeni su spektri masa uz ionizaciju elektroraspršenje u pozitivnom načinu rada. U svim spektrima masa osnovni signali pripisan je protoniranoj molekuli odgovarajućeg liganda. Na temelju spektara zaključeno je da aroilhidrazoni koordiniraju ione metala u stehiometrijskom omjeru M:L 1:2, budući da su u svim spektrima uočeni odgovarajući molekulski signali. Dodatno, u spektru masa otopine europija i liganda **H<sub>2</sub>L2** uočeno je nastajanje kompleksa sastava 1:3.

Usporedbom spektara masa kompleksa lantana i iterbija nije uočena značajnija razlika u intenzitetima signala iona kompleksa, što upućuje na podjednaku stabilnost proučavanih kompleksa. Većina fragmentnih iona liganada (*m/z* 148, *m/z* 123, *m/z* 121, *m/z* 106, *m/z* 105) pripisana je dijelu molekule koja potječe od hidrazida. U spektru masa kompleksa La<sup>3+</sup> i spoja **H<sub>2</sub>L1**, uočen je signal pri *m/z* 120 koji je pripisan dijelu molekule koja potječe od aldehida. Ipak, usporedbom intenziteta signala, može se zaključiti kako je pucanje veze dvaju dušikovih atoma uz prijenos protona dominantan proces u svim ligandima u odnosu na cijepanje veze između dva dušikova atoma uz migraciju naboja.

Usporedbom kompleksa s lantanom i iterbijem uočeno je kako su kompleksi s lantanom skloniji nastajanju adukata s HNO<sub>3</sub>. Tijekom analize dolazi do fragmentacije molekulskog iona i nastanka iona sa stehiometrijskim omjerom metal:ligand 1:1, koji je mnogo reaktivniji u slučaju lantana te stoga nastaju adukti s HNO<sub>3</sub> u većom mjeri nego u slučaju iterbija.

Istraživanjem utjecaja otapala na ionizaciju analita elektroraspršenjem u pozitivnom načinu uočeno je kako nema znatne razlike između intenziteta signala u spektrima masa kompleksa iterbija i spoja **H<sub>2</sub>L3** u metanolu i acetonitrilu. Iznimku čini adukt s natrijem, koji pokazuje znatno veću stabilnost u acetonitrilu nego u metanolu.

Snimanjem spektra masa otopine kompleksa europija i **H<sub>2</sub>L2** odmah po pripravi te nakon pet dana, pokazalo se kako nema značajnog vremenskog utjecaja na stabilnost kompleksa. Treba napomenuti da je u ovom slučaju u spektru masa uz signal koji odgovara ionu [Eu(**HL**)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> prisutan i signal koji odgovara vrsti [Eu(**HL2**)<sub>2</sub>(**H<sub>2</sub>L2**)]<sup>+</sup>. U ESI(+) MS/MS spektru navedenog

iona ( $m/z$  964) uočen je jedino signal pri vrijednosti  $m/z$  693 što ukazuje na izrazitu nestabilnost iona  $[\text{Eu}(\mathbf{HL2})_2(\mathbf{H2L2})]^+$ .

Dobiveni rezultati u skladu su s onima dobivenim spektrofotometrijskim određivanjima. U svim sustavima potvrđeno je nastajanje kompleksnih iona stehiometrije  $\text{Ln}^{3+}$ :ligand 1:2. Za kompleks europija uočene su dvije vrste kompleksa, sastava 1:2 i 1:3, a uspostavljanje ravnoteže između te dvije vrste bi moglo biti odgovorno za promjene u apsorpcijskim spektrima koje su uočene tijekom vremena za otopine lantanoida i liganda **H<sub>2</sub>L2**. Predložene su strukture nastalih kompleksa lantanoida i aroilhidrazona te mogući fragmentacijski putovi kompleksa (sheme D6–D10), no za potpunu identifikaciju potrebno je provesti dodatna mjerenja.

## § 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

APCI	engl. <i>Atmospheric pressure chemical ionization</i> (kemijska ionizacija pri atmosferskom tlaku)
CI	engl. <i>Chemical ionization</i> (kemijska ionizacija)
dc	engl. <i>Direct current</i> (istosmjerni potencijal)
DCI	engl. <i>Desorption chemical ionization</i> (desorpcijska kemijska ionizacija)
EE <sup>-</sup>	engl. <i>Even electrons anion</i> (anion s parnim brojem elektrona)
EE <sup>+</sup>	engl. <i>Even electron cation</i> (kation s parnim brojem elektrona)
EI	engl. <i>Electron ionization</i> (ionizacija elektronima)
ESI	engl. <i>Electrospray ionization</i> (ionizacija elektroraspršenjem)
FAB	engl. <i>Fast atom bombardment</i> (ionizacija brzim atomima)
FD	engl. <i>Field desorption</i> (desorpcija poljem)
FI	engl. <i>Field ionization</i> (ionizacija poljem)
FT-ICR MS	engl. <i>Fourier transform – ion cyclotron resonance mass spectrometry</i> (Fourier-transformirana spektrometrija masa ionsko-ciklotronske rezonancije)
ICR	engl. <i>Ion cyclotron resonance</i> (ionsko-ciklotronska rezonancija)
IR	engl. <i>Infrared</i> (infracrveno)
IT	engl. <i>Ion trap</i> (ionska stupica)
LD	engl. <i>Laser desorption</i> (desorpcija laserom)
m/z	omjer mase i naboja
MALDI	engl. <i>Matrix-assisted laser desorption ionization</i> (matricom potpomognuta ionizacija uz desorpciju laserskim zračenjem)
MS	engl. <i>Mass spectrometry</i> (spektrometrija masa)
MS/MS, MS <sup>n</sup>	engl. <i>Tandem mass spectrometry</i> (tandemna spektrometrija masa)
NIST/EPA/NIH	engl. <i>National Institute of Standards and Technology/Environmental Protection Agency/National Institute of Health</i>
NMR	engl. <i>Nuclear magnetic resonance</i> (nuklearna magnetska rezonanca)
OE <sup>•-</sup>	engl. <i>Odd electrons anion</i> (anion s neparnim brojem elektrona)
OE <sup>•+</sup>	engl. <i>Odd electrons cation</i> (kation s neparnim brojem elektrona)
PD	engl. <i>Plasma desorption</i> (desorpcija plazmom)

---

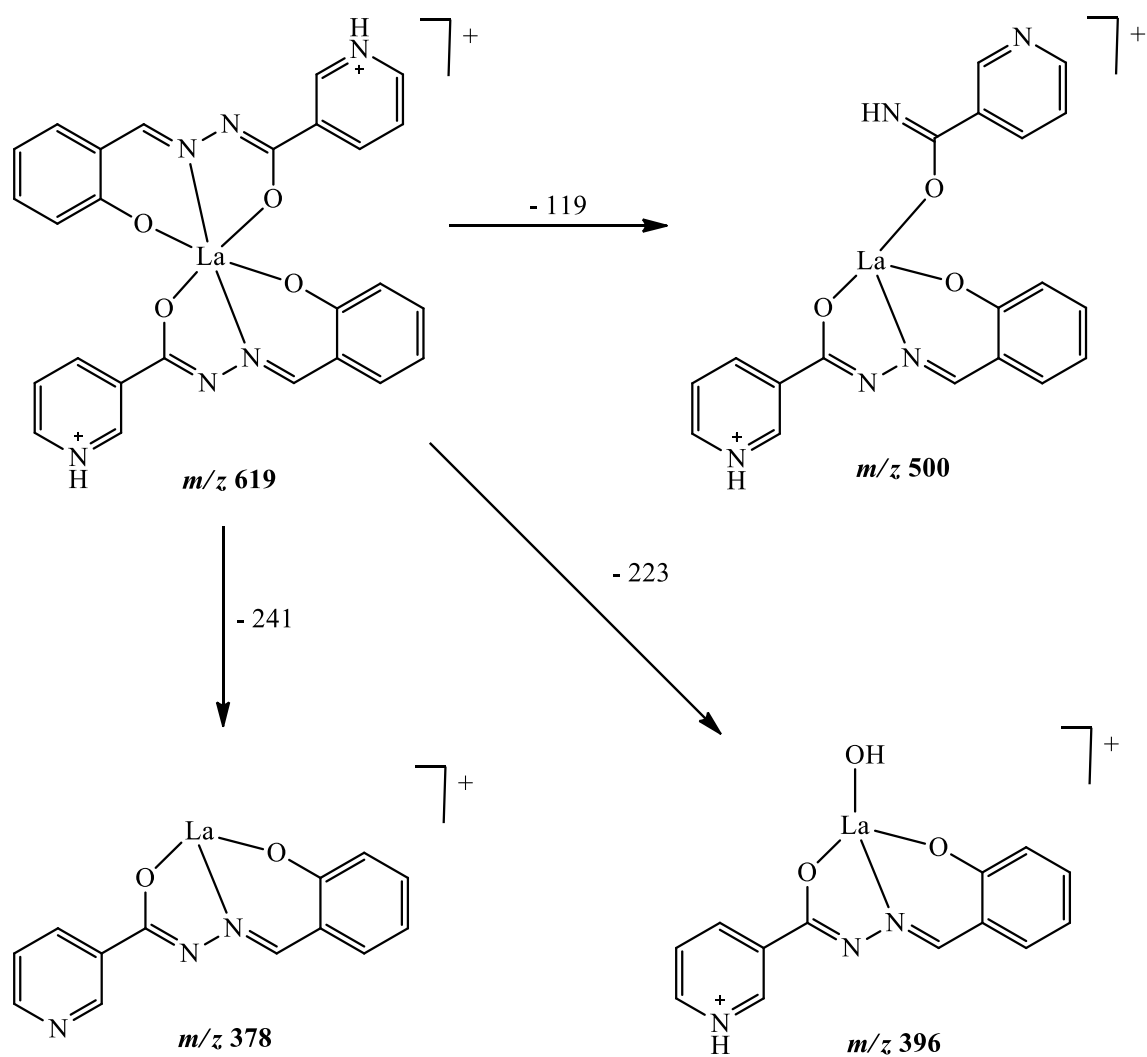
Q	engl. <i>Quadrupole</i> (kvadrupol)
QET	engl. <i>Quasi-equilibrium theory</i> (teorija kvaziravnoteže)
rf	engl. <i>Radio frequency</i> (izmjenični potencijal)
RRKM	engl. <i>Rice, Ramsberger, Kassel, Marcus</i>
SIMS	engl. <i>Secondary ion mass spectrometry</i> (spektrometrija masa sekundarnim ionima)
TOF	engl. <i>Time-of-flight</i> (analizator koji mjeri vrijeme leta)
TSP	engl. <i>Thermospray</i> (termoraspršenje)

## § 7. LITERATURNI IZVORI

1. E. de Hoffmann, V. Stroobant, *Mass spectrometry: Principles and Applications*, 3. izdanje, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2007.
2. J. H. Gross, *Mass spectrometry: a textbook*, 3. izdanje, Springer International Publishing AG, Cham, 2017.
3. N. Galić, *Kem. Ind.* **53** (2004) 117–123.
4. S. Banerjee, S. Mazumdar, *Int. J. Anal. Chem.* **2012** (2012) 1–40.
5. R. Ekman, J. Silberring, A. Westman-Brinkmalm, A. Kraj, *Mass spectrometry: Instrumentation, Interpretation and Applications*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2009.
6. J. W. Honour, *An. Clin. Biochem.* **40** (2003) 628–638.
7. N. M. Hosny, *J. Mol. Struct.* **923** (2009) 98–102.
8. O. Puralimardan, A. C. Chamayou, C. Jainak, H. H. Monfared, *Inorg. Chim. Acta* **360** (2007) 1599–1608.
9. I. P. Ivanov, M. B. Dimitrova, D. N. Tasheva, D. V. Cheshmedzhieva, V. S. Lozanov, S. V. Ilieva, *Tetrahedron* **69** (2013) 712–721.
10. E. Lattova, H. Perreault, *Mass Spectrom. Rev.* (2013) doi: 10.1002/mas.21367.
11. R. J. Elias, V. F. Laurie, S. E. Ebeler, J. W. Wong, A. L. Waterhouse, *Anal. Chim. Acta* **626** (2008) 104–110.
12. R. Brehme, D. Enders, R. Fernandez, J. M. Lassaletta, *Eur. J. Med. Chem.* **2007** (2007) 5629–5660.
13. P. E. Allegretti, M. M. Schiavoni, E. A. Castro, J. J. P. Furlong, *World J. Chem.* **2** (2007) 25–62.
14. N. Galić, B. Perić, B. Kojić-Prodić, Z. Cimerman, *J. Mol. Struct.* **559** (2001) 187–194.
15. P. Kovarikova, K. Vavrova, K. Tomalova, M. Schongut, K. Hruskova, P. Haskova, J. Klimes, *J. Pharm. Biomed. Anal.* **48** (2008) 295–302.
16. S. Cotton, *Lanthanide and Actinide Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2006.
17. B. Moksharagni, K. Hussain Reddy, *Eur. J. Biomed. Pharm. Sci.* **5** (2018) 810–817.

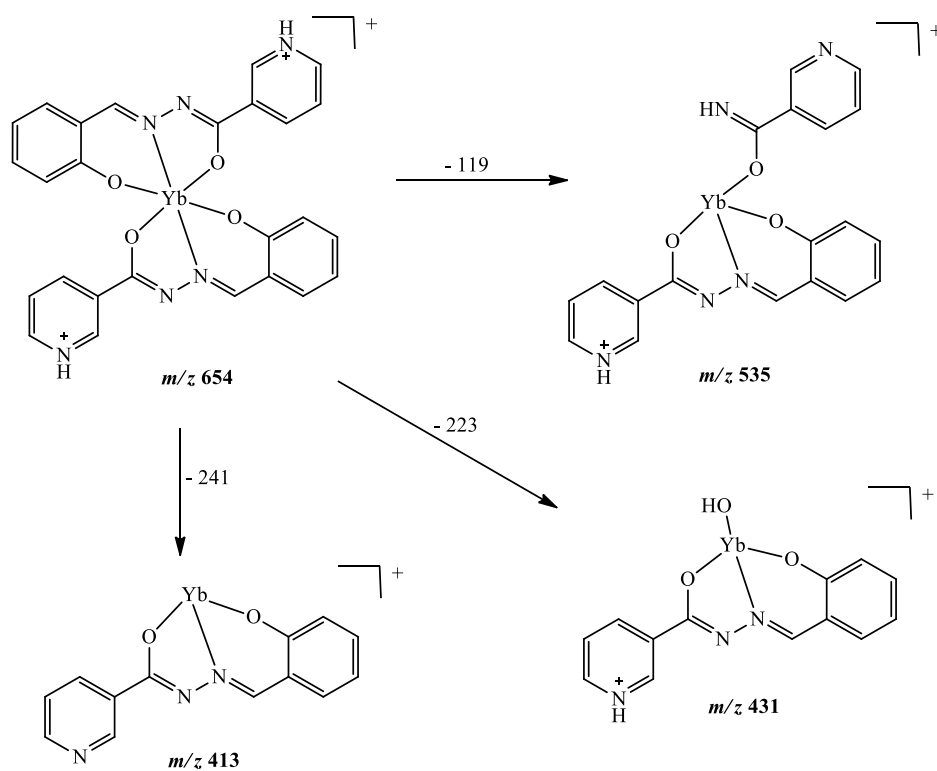
- 
18. T. Benković, D. Kontrec, V. Tomišić, A. Budimir i N. Galić, *J. Solution Chem.* **45** (2016) 1227–1245.
  19. D. Stražić, T. Benković, D. Gembarovski, D. Kontrec, N. Galić, *Int. J. Mass Spectrom.* **371** (2014) 54–64.

## § 8. DODATAK

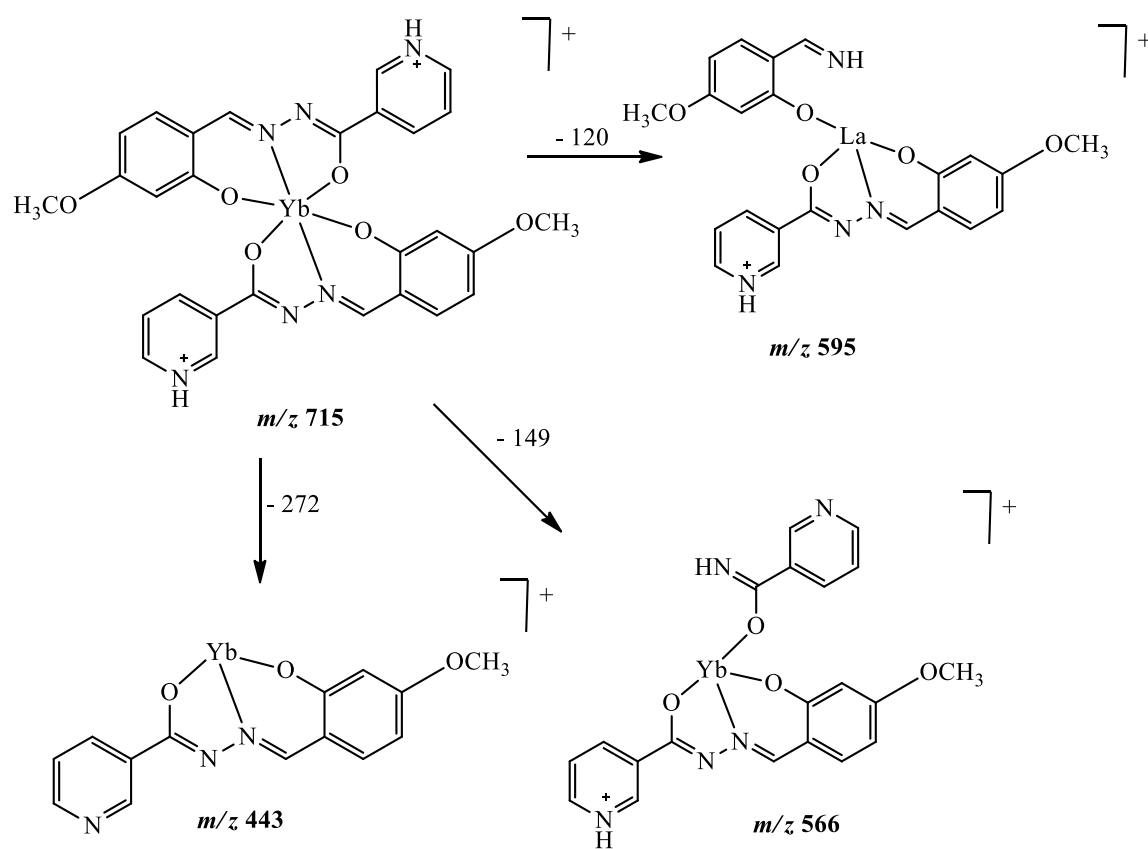


**Shema D1.** Shema fragmentiranja molekuskog iona  $[La(HL1)_2]^+$  ( $m/z$  619).

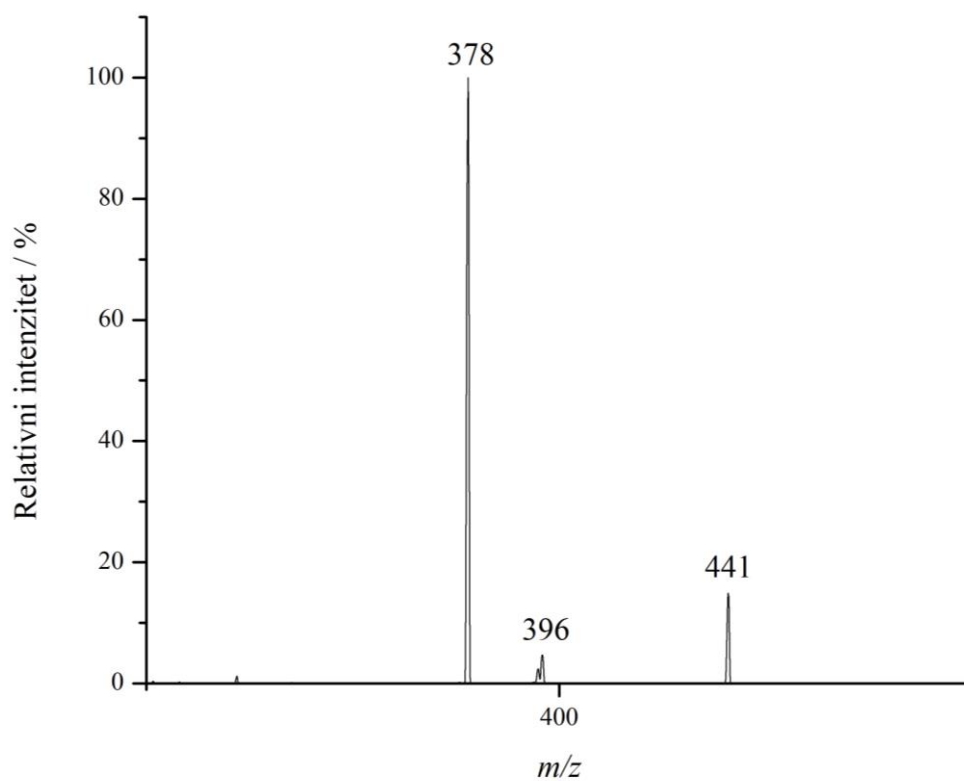




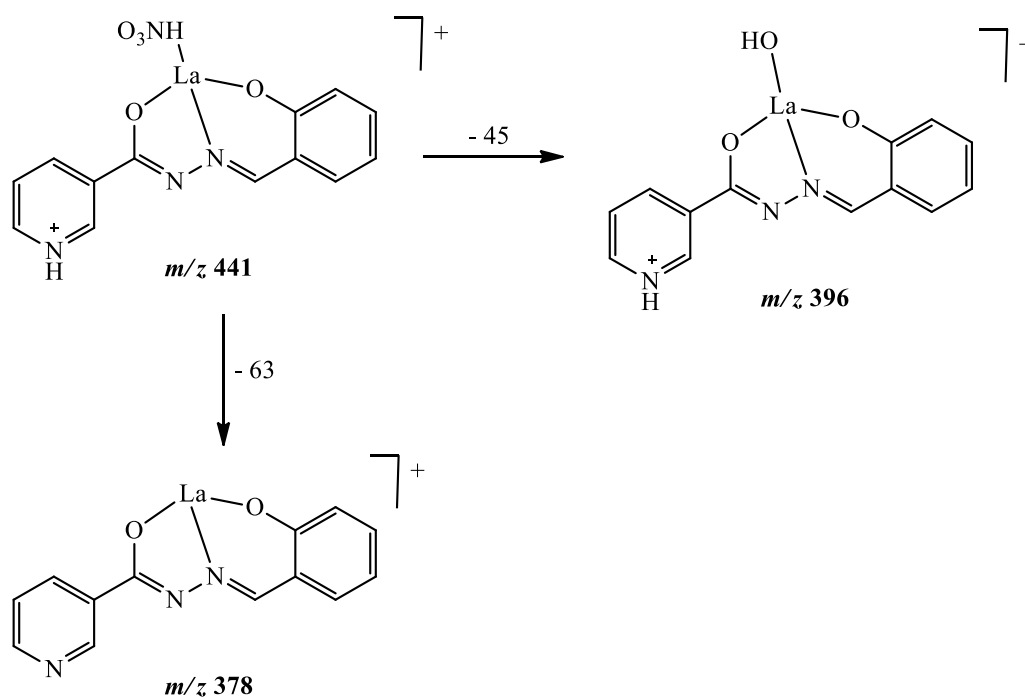
**Shema D2.** Shema fragmentiranja molekuskog iona  $[Yb(HL1)_2]^+$  ( $m/z$  654).



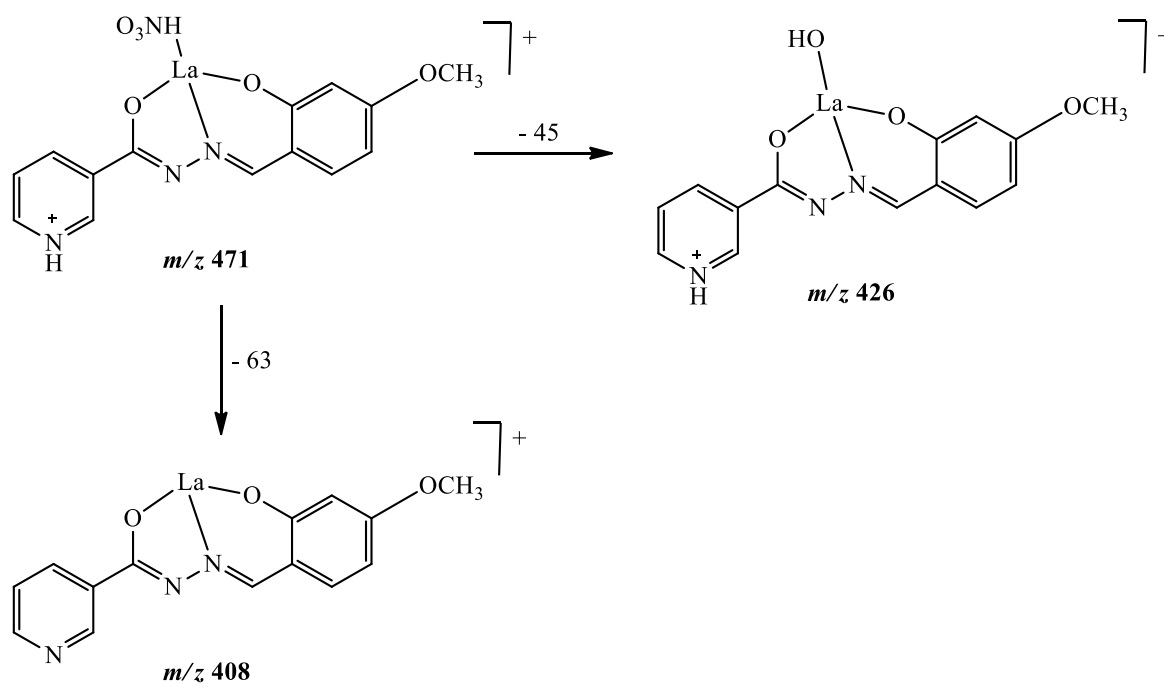
**Shema D3.** Shema fragmentiranja molekuskog iona  $[Yb(HL3)_2]^+$  ( $m/z$  715).



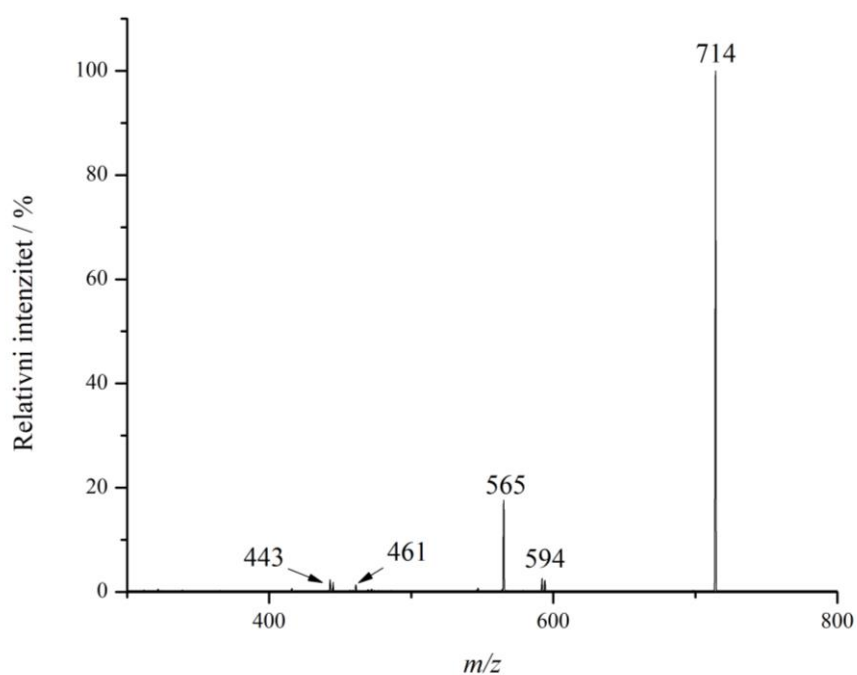
**Slika D1.** ESI(+)-MS/MS spektar adukta  $[\text{La}(\text{L1})(\text{HNO}_3)]^+$  ( $m/z$  441).



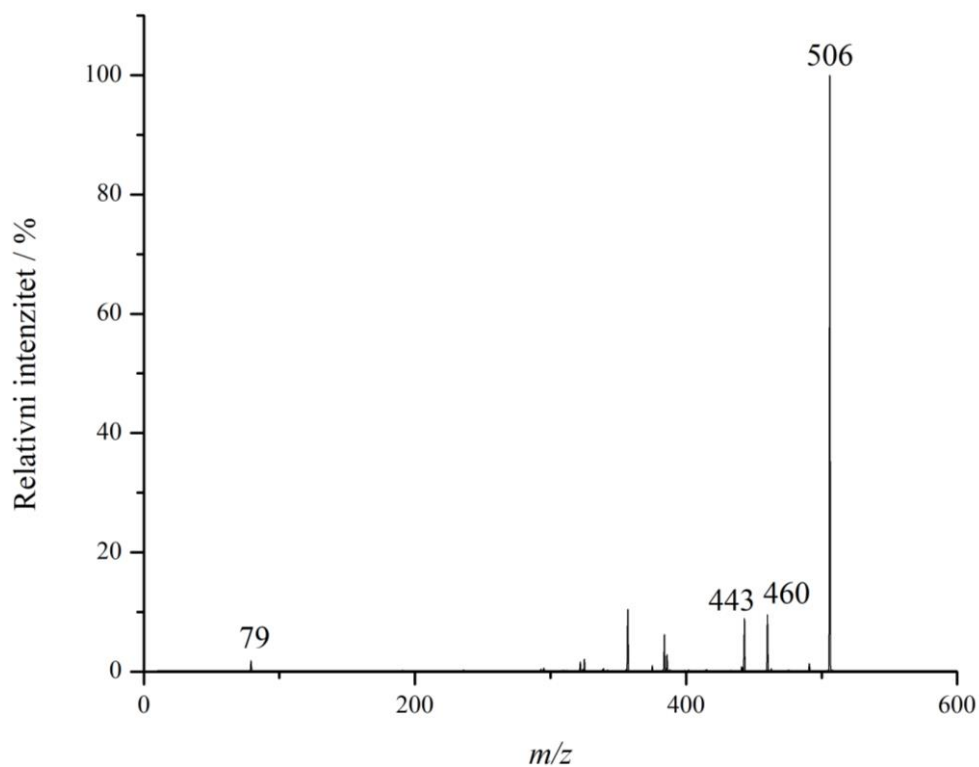
**Shema D4.** Shema fragmentiranja adukta  $[\text{La}(\text{L1})(\text{HNO}_3)]^+$  ( $m/z$  441).



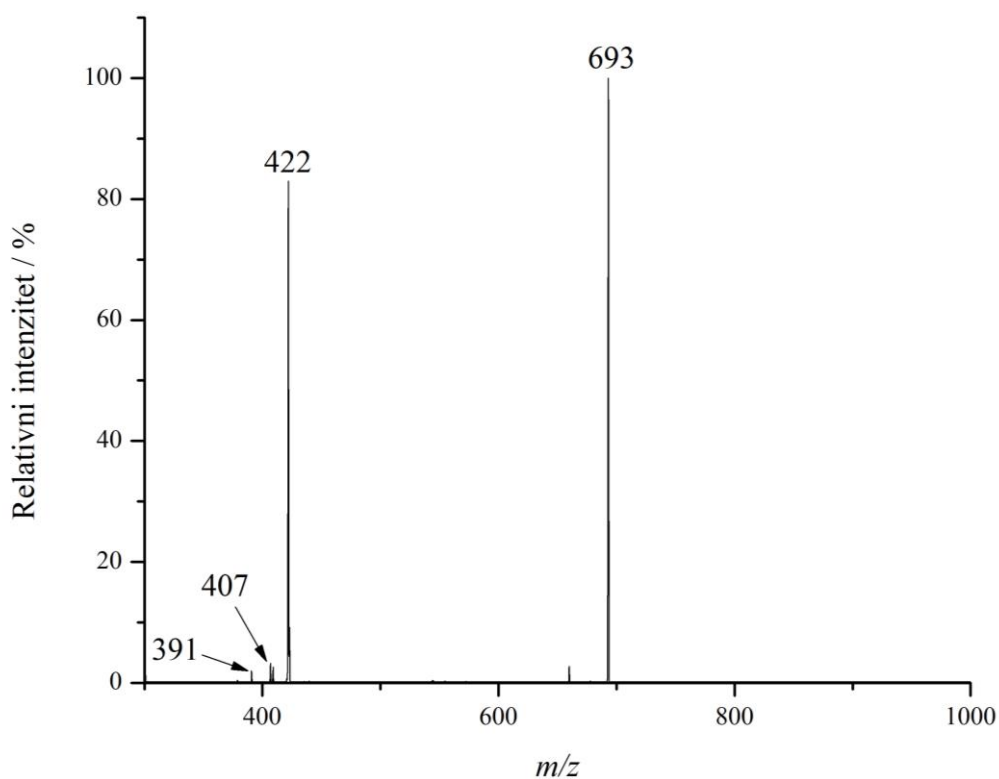
**Shema D5.** Shema fragmentiranja adukta  $[La(L3)(HNO_3)]^+$  ( $m/z$  471).



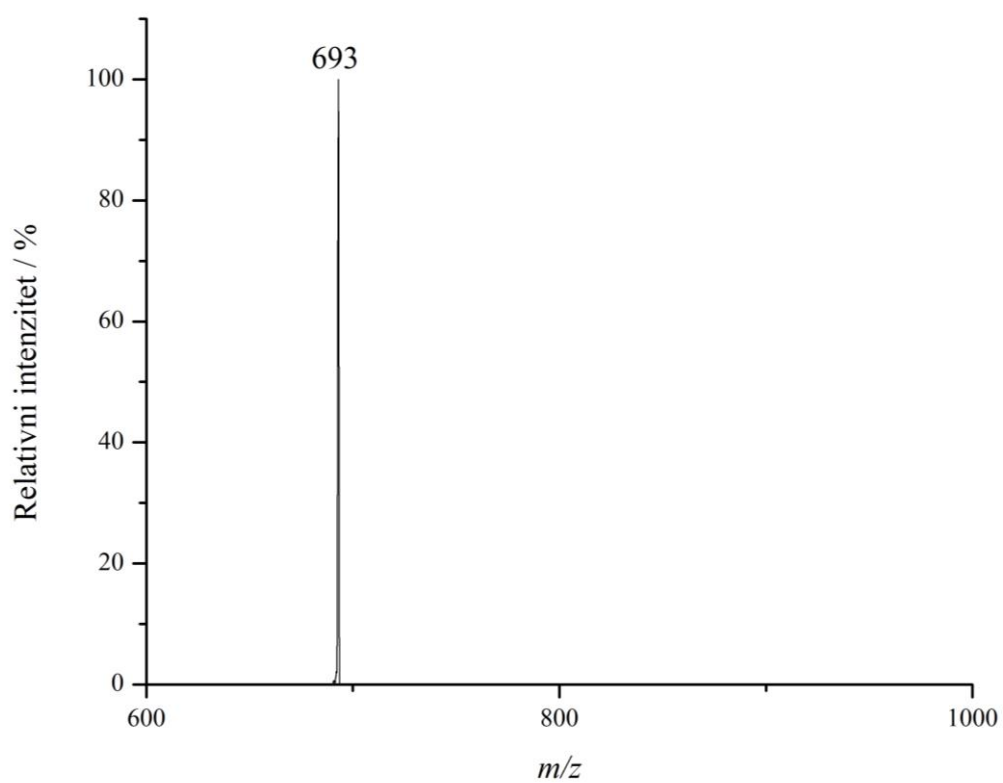
**Slika D2.** ESI(+)-MS/MS spektar molekuskog iona  $[La(L3)_2]^+$  ( $m/z$  714). Kolizijska energija 30 V.



**Slika D3.** ESI(+) MS/MS spektar  $[\text{Yb}(\text{L3})]^+$  ( $m/z$  506) . Kolizijska energija 20 V.

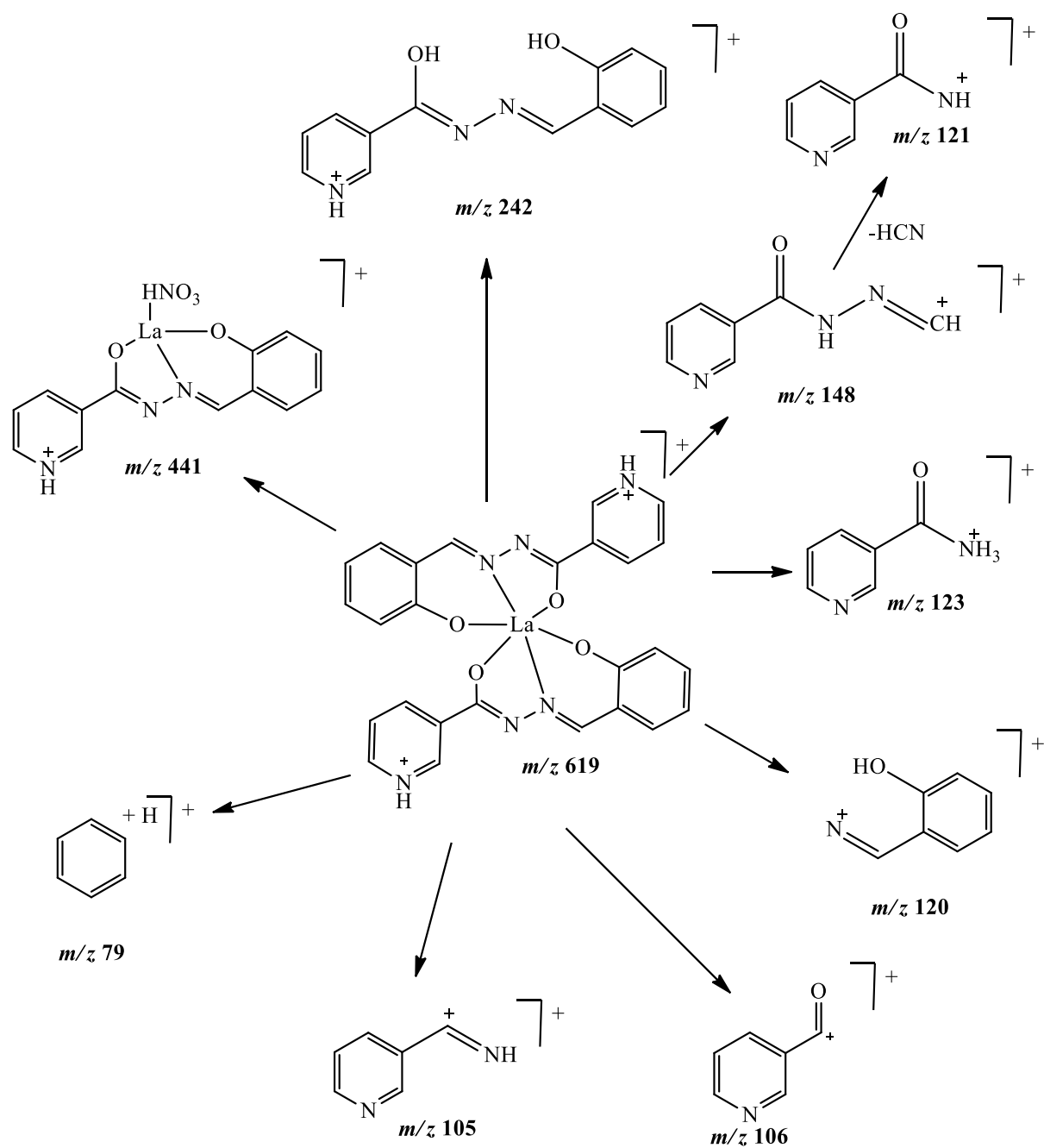


**Slika D4.** ESI(+) MS/MS spektar iona  $[\text{Eu}(\text{HL2})_2]^+$  ( $m/z$  693). Kolizijska energija 30 V.

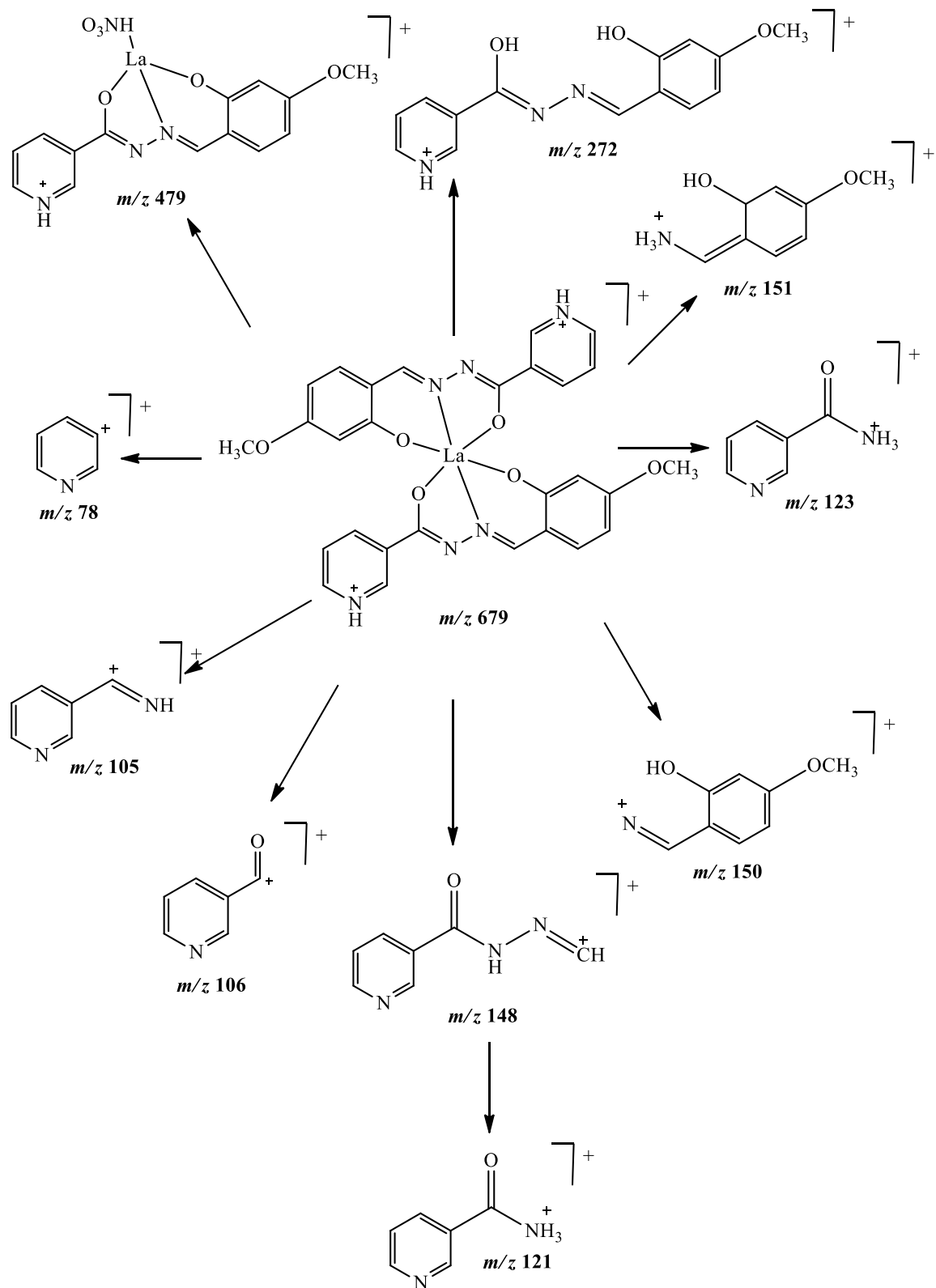


**Slika D5.** ESI(+)-MS/MS spektar iona  $[\text{Eu}(\text{HL2})_2(\text{H}_2\text{L2})]^+$  ( $m/z$  964).

Kolizijska energija 30 V.

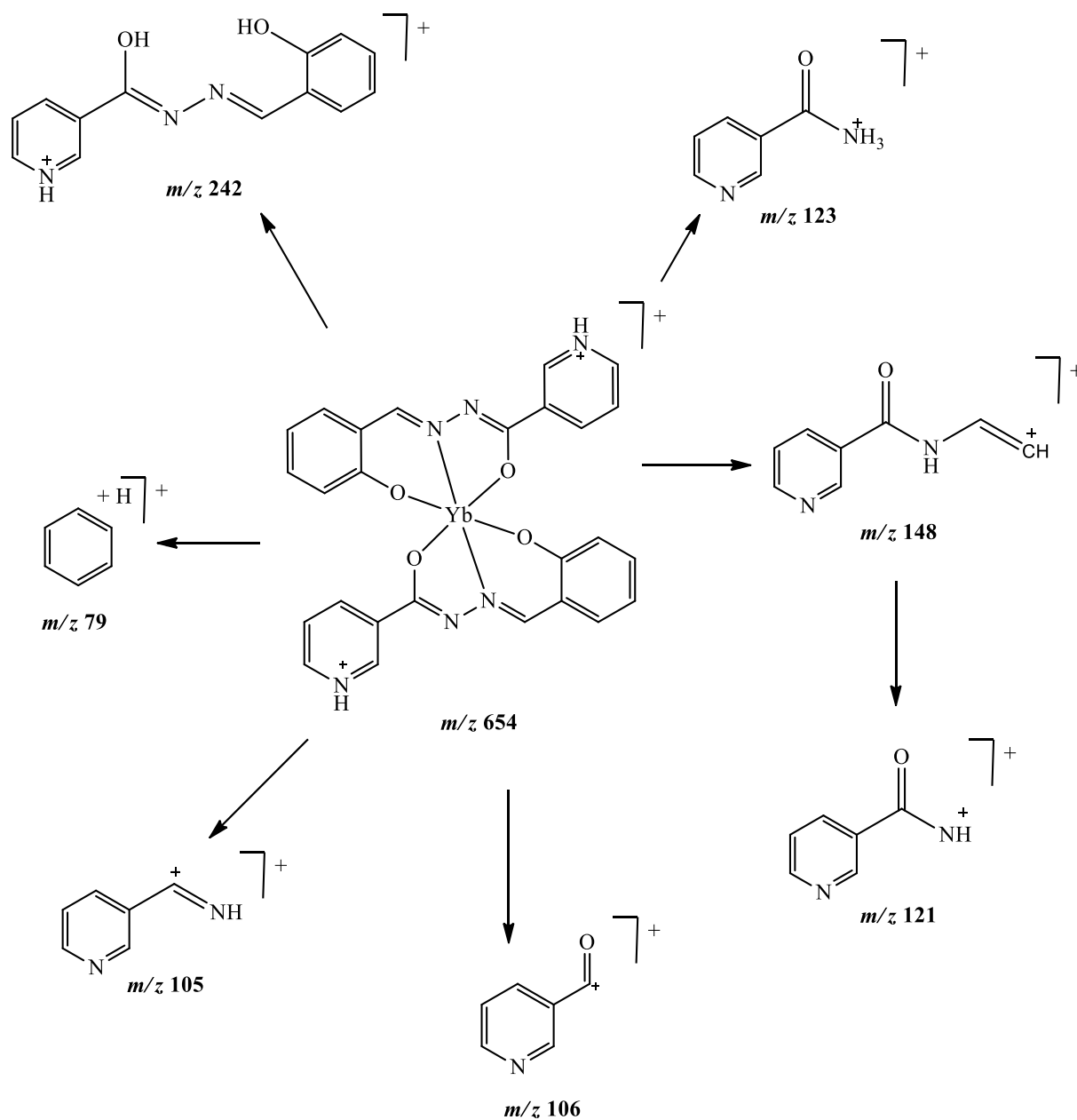


**Shema D6.** Fragmentni ioni nastali fragmentacijom iona  $[La(HL1)_2]^+$  ( $m/z$  619).

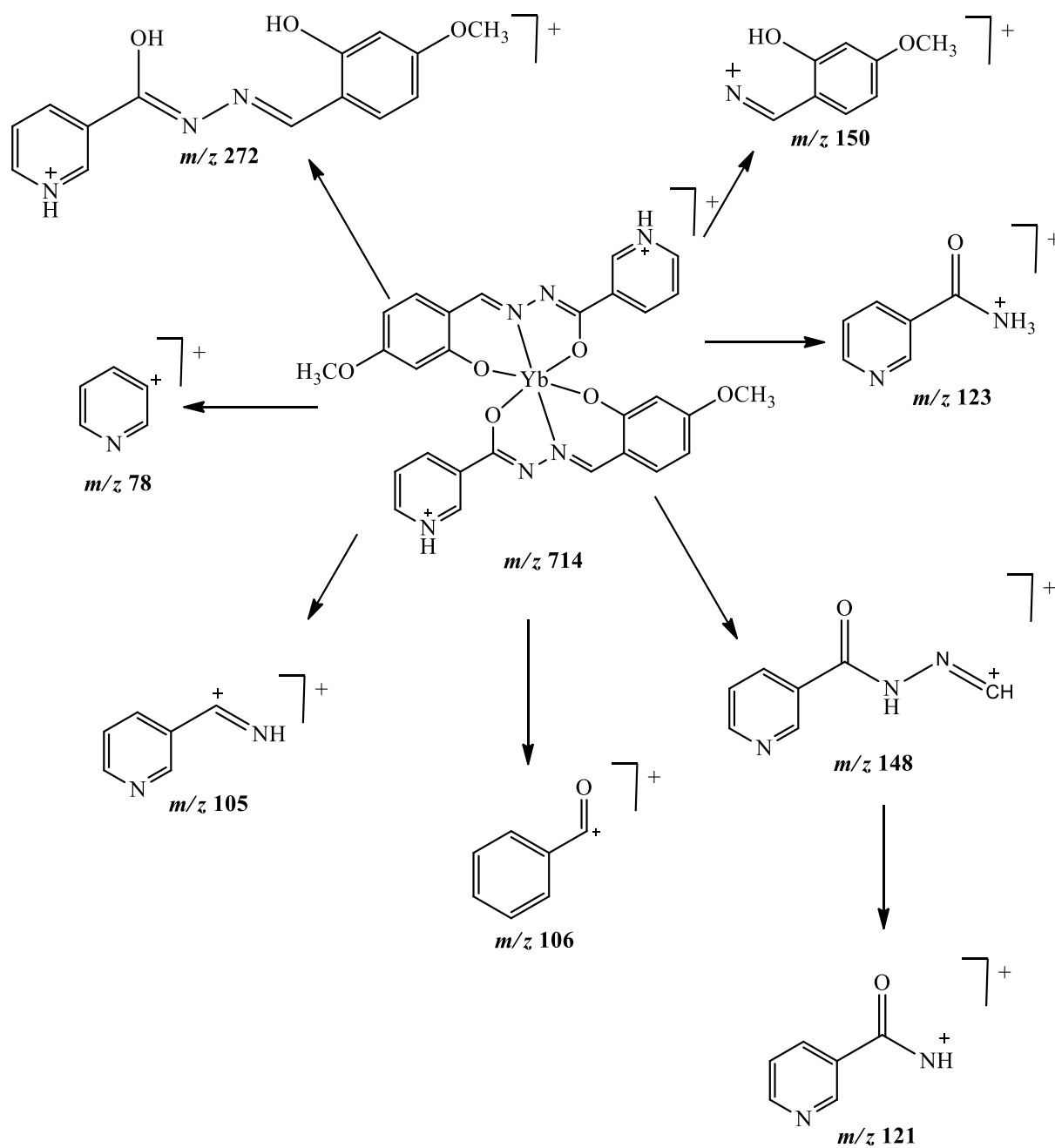


**Shema D7.** Fragmentni ioni nastali fragmentacijom iona  $[La(HL3)_2]^+$  ( $m/z$  619).

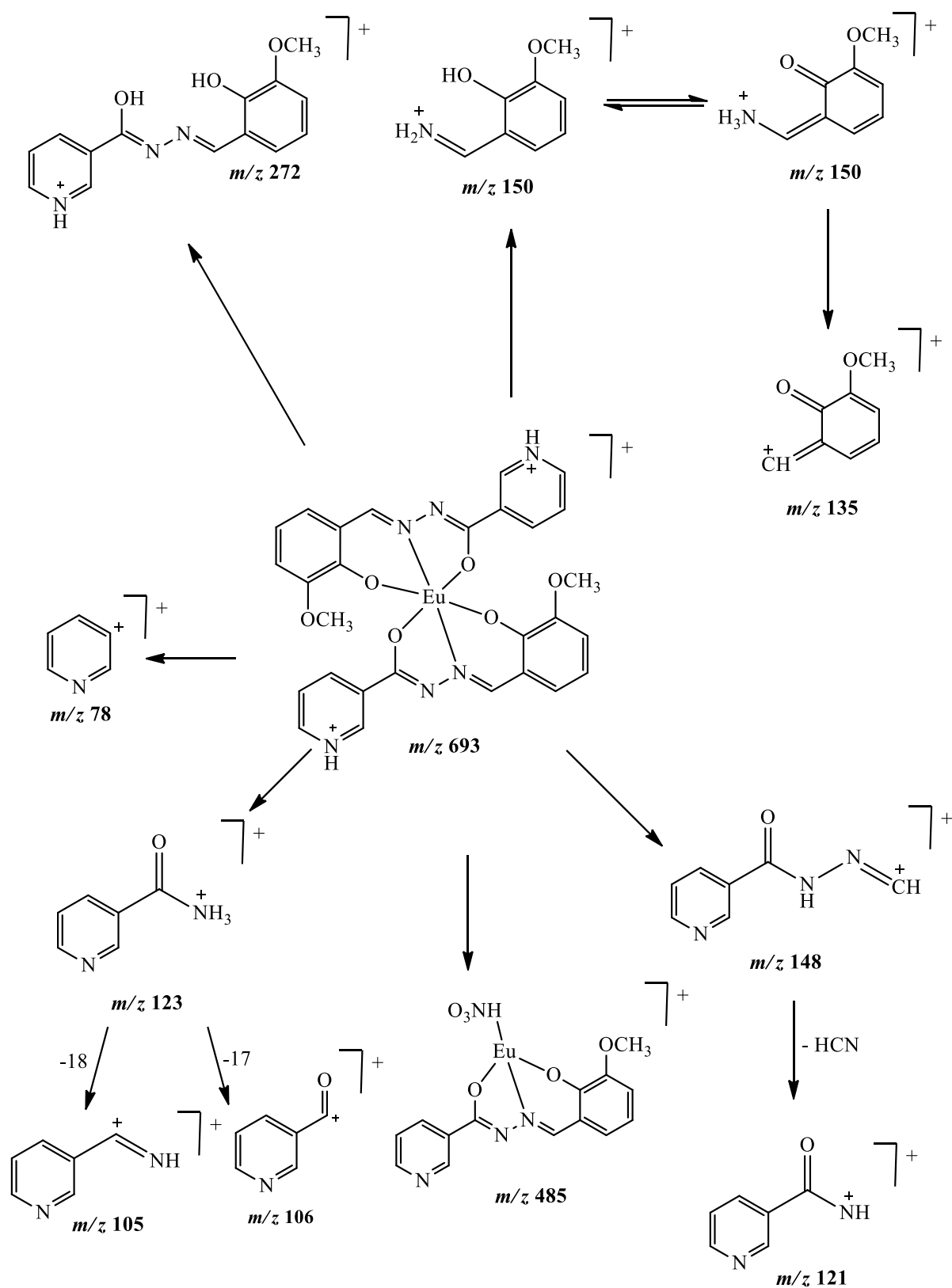




**Shema D8.** Fragmentni ioni nastali fragmentacijom iona  $[Yb(HL1)_2]^+$  ( $m/z$  654).



**Shema D9.** Fragmentni ioni nastali fragmentacijom iona  $[Yb(HL3)_2]^+$  ( $m/z$  714).



Shema D10. Fragmentni ioni nastali fragmentacijom iona  $[\text{Eu}(\text{HL}2)_2]^+$  ( $m/z$  693).

## § 9. ŽIVOTOPIS

### Osobni podatci

Ime i prezime: Snježana Šarić

Datum rođenja: 09. svibnja 1994.

Mjesto rođenja: Vinkovci

### Obrazovanje

- |            |  |
|------------|--|
| 2001–2009  | Osnovna škola Josipa Lovretića, Otok   |
| 2009–2013  | Gimnazija Matije Antuna Reljkovića, Vinkovci   |
| 2013–2016  | Preddiplomski studij kemije, Odjel za kemiju, Sveučilište J. J. Strossmayera, Osijek   |
| 2016–danas | Diplomski studij kemije, smjer: istraživački, grane: analitička i organska kemija, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb |