

POVZETEK

Pri določevanju ravnotežnih konstant protonacije in/ali konstant stabilnosti kovinskih kompleksov s fitati je ključnega pomena standardizacija oziroma pravilna določitev množine (koncentracije) fitinske kisline. V prvem delu predstavljenega dela, kjer je raziskovanje temeljilo na uporabi potenciometričnih titracij, je bil tako glavni namen ovrednotenje, izboljšava in razvoj zanesljive analize metode za določitev fitinske kisline oziroma fitata. Predstavljen je nov alkalimetrični pristop, ki temelji na razliki dveh izmed dveh do treh ekvivalentnih točk, katerih detekcija zavisi od vrste in koncentracije proti-ionov. Poleg standardizacije je s pomočjo primerjave razlik med posameznimi ekvivalentnimi točkami možna tudi napoved prvotne stopnje protonacije fitata in/ali identifikacija ter razločevanje med različnimi tipi kontaminacije. Vpliv negotovosti pri poznavanju množine fitata na izračun ravnotežnih konstant smo ovrednotili s pomočjo računalniških simulacij (Hyperquad2013), medtem ko smo z analizo titracijskih krivulj napovedali različna vezavna mesta na fitatnem ligandu za kompleksiranje kalcija(II) in železa(III).

V drugem delu je sledila voltametrična karakterizacija železovih(III) fitatov ter preiskava vpliva pH ter molskega razmerja med ligandom in kovino na mehanizem elektrokemijskih reakcij z uporabo polikristalinične zlate elektrode ter viseče živosrebrove elektrode, ki je bila v ta namen uporabljena prvič doslej. Z analizo katodnih in anodnih procesov, ki se v prisotnosti fitata premaknejo v negativno smer, smo ugotovili, da difuzijsko-kontrolirana redukcija Fe(III)-fitatov poteka preko dveh predominantnih zvrsti, katerih distribucija je primarna funkcija pH. Vzrok za veliko razliko med potenciali katodnih procesov ter konstantami stabilnosti izhaja iz inverzije fitata iz ekvatorialne v aksialno konformacijo, ki jo inducirajo Fe(III) ioni. Pri študiju mehanizma redukcije se je izkazalo, da je pri izmenjavi enega elektrona vključen en ekvivalent protona. Ugotovili smo, da gre pri tem za ireverzibilen proces, zato voltametrično-določene konstante stabilnosti ne ustrezajo pravim (termodinamskim) vrednostim. Zaradi adsorpcije intermediatov pride pri uporabi Au elektrode do t. i. »spominskih« efektov, medtem ko nam je z Hg elektrodo, ki zaradi obnovljive površine omogoča dobro ponovljivost rezultatov, uspela določitev difuzijskega koeficienta Fe(III)-fitata, koeficienta prenosa naboja ter konstante hitrosti za izmenjavo elektrona.

Ključne besede: Fitinska kislina, potenciometrična standardizacija, kalcijevi(II) in železovi(III) fitati, ciklična voltometrija, PGE, HMDE, konstante stabilnosti kovinskih kompleksov.