Sinteza derivata kaliks[4]arena i istraživanje njihova kompleksiranja alkalijskih kationa

Tranfić Bakić, Marina

Doctoral thesis / Disertacija

2015

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:636000

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**



Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb







University of Zagreb
FACULTY OF SCIENCE

Marina Tranfić Bakić

SYNTHESIS OF CALIX[4]ARENE DERIVATIVES WITH FLUORESCENT SUBUNITS AND STUDY OF THEIR COMPLEXATION WITH ALKALI-METAL CATIONS

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2015



Sveučilište u Zagrebu

PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

MARINA TRANFIĆ BAKIĆ

SINTEZA DERIVATA KALIKS[4]ARENA S FLUORESCENTNIM PODJEDINICAMA I ISTRAŽIVANJE NJIHOVA KOMPLEKSIRANJA ALKALIJSKIH KATIONA

DOKTORSKI RAD

Mentori:
dr. sc. Vladislav Tomišić, red. prof.
dr. sc. Leo Frkanec, v. zn. sur.

Zagreb, 2015.



University of Zagreb
FACULTY OF SCIENCE

Marina Tranfić Bakić

SYNTHESIS OF CALIX[4]ARENE DERIVATIVES WITH FLUORESCENT SUBUNITS AND STUDY OF THEIR COMPLEXATION WITH ALKALI-METAL CATIONS

DOCTORAL THESIS

Supervisors:
Dr. Vladislav Tomišić, Prof.
Dr. Leo Frkanec, Sen. Res. Assoc.

Zagreb, 2015

Ova disertacija izrađena je pod vodstvom dr. sc. Vladislava Tomišića i dr. sc. Lea Frkanca, u sklopu doktorskog studija kemije pri Kemijskom odsjeku Prirodoslovno–matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, radi stjecanja zvanja dr. sc. kemije.

... mojoj mami i njenoj snažnoj i ustrajnoj borbi...

Od srca hvala dr. sc. Vladislavu Tomišiću i dr. sc. Leu Frkancu na vodstvu kroz izradu ovog rada i pisanja disertacije, prije svega na pristupačnosti i vremenu i trudu, ugodnoj radnoj atmosferi, mnogobrojnim savjetima i prijedlozima, te zanimljivim diskusijama kojima su obogatili moje znanje.

dr. sc. Marijani Jukić neizmjerno hvala, kako na bezrezervnoj podršci i razumijevanju, tako i na poučnim sugestijama i savjetima.

Hvala i Nikoli Cindru i dr. sc. Tomislavu Portadi koji su sintetizirali ishodni derivat difenilantracena, te time započeli priču o fluorescentnim kaliksarenima. Tomislavu Portadi također hvala na pomoći i sugestijama kojima je dio svog znanja i iskustva u organskom laboratoriju podijelio samnom.

Zahvaljujem i dr. sc. Vesni Sokol i dr. sc. Renatu Tomašu s Kemijsko-Tehnološkog fakulteta Sveučilišta u Splitu, bez čije pomoći i susretljivosti izrada konduktometrijskih mjerenja u sklopu ove disertacije ne bi bila moguća.

Veliko hvala i svim ostalim kolegama u Laboratoriju za supramolekulsku i nukleozidnu kemiju Instituta Ruđer Bošković te kolegama na Zavodu za fizikalnu kemiju Prirodoslovno-matematičkog fakulteta koji su me primili u svoj laboratorij i učinili da se osjećam kao kod kuće. Posebno hvala Gordanu Horvatu i Josipu Požaru prijateljskoj atmosferi i ugodnoj suradnji.

Želim zahvaliti i Miri Bunčić, na tisuću i jednoj sitnici od kojih ni jedna nije prošla neprimijećeno, ugodnim kavicama u trenucima kada je trebalo napraviti pauzu i prijateljskim riječima podrške u trenucima kada su bile najpotrebnije. Također hvala Mariu Ščetaru, Ireni Đapić, Igoru Svibenu i Ivi Franjić koji su također bili ne samo kolege nego pravi prijatelji, što su dijelili samnom veselje zbog uspjeha jednako kao što su me uvijek znali saslušati kada je trebalo. Uz vas je izrada ovog doktorata bila veselija i poučnija. Hvala i Jasni Halambek koja je uvijek bila spremna pomoći i uskočiti, te svim ostalim (kako, nažalost, bivšim tako i sadašnjim) kolegama s Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta.

Veliko i od srca hvala dragim prijateljima Ivi Džebi, Antoniji Tomić, Katji Magdić, Maji i Izidoru Pelajić, Vedranu Đurini, Trpimiru Ivšiću, Željku Babiću, Zoranu Kokanu, Ivani Šljivić i Stjepani Brzaj te svima drugima koji su svo ovo vrijeme bili ugodno i veselo društvo te potpora. Sretna sam što su u moj život ušetali ljudi poput vas i nadam se da ćete se tu zadržati još dugo.

I posljednje, ali nikako manje bitno, najveće hvala mojim roditeljima Vesni i Stjepku, kao i mom najdražem najstrpljivijem Tomi na svoj nesebičnoj ljubavi koju su mi dali. Uvijek ste mi bili podrška i najglasniji navijači, vjetar u mojim jedrima. Vjerujući u mene pogurali ste

me da idem dalje i više kad ni sama nisam mislila da mogu. Hvala što ste bili uz mene na svakom koraku ovog ludog putovanja.

U Zagrebu, travanj 2015.

Marina Tranfić Bakić

SADRŽAJ

SAŽETAK……vii
ABSTRACT……viii
1. UVOD 2
1.1. Cilj i svrha rada 2
2. LITERATURNI PREGLED 5
2.1. Supramolekulska kemija 5
2.2. Kaliksareni 8
2.2.1. Povijest kaliksarena 10
2.2.2. Nomenklatura kaliksarena 12
2.2.3. Konformacije kaliksarena 13
2.2.4. Kaliksareni kao receptori 16
2.2.5. Kaliksarenski fluorescentni senzori 19
2.2.6. Funkcionalizacija kaliksarena 23
2.3. Mikrovalovima potpomognuta sinteza 26
2.3.1. Mikrovalovima potpomognute modifikacije kaliksarena 29
2.4. Termodinamika reakcija kompleksiranja kaliksarena 29
2.4.1. Utjecaj otapala na reakcije kompleksiranja 32
2.4.2. Ionsko sparivanje 36
3. EKSPERIMENTALNI DIO 42
3.1. Sinteza 42
3.1.1. Priprava ishodnih spojeva 43
3.1.1.1. Priprava 2-(kloracetamido)bifenila 43
3.1.1.2. Priprava 6-(klormetil)fenantridina 43
3.1.1.3. Priprava metil-tosilata 44
3.1.1.4. Priprava 2-(2-brometoksi)-9,10-difenilantracena 45
3.1.2. Priprava derivata kaliks[4]arena klasičnom sintezom 46
3.1.2.1. Priprava 5,11,17,23-tetra-*tert*-butil-25,27-(bis(6-fenantridinilmetoksi)-26,28-dihidroksikaliks[4]arena (1) 46

3.1.2.2. Priprava 5,11,17,23-tetra-*tert*-butil-25,26,27,28-tetrakis-(6-fenantridinilmetiloksi)kaliks[4]arena (2) 47
3.1.2.3. Priprava 5,11,17,23-tetra-*tert*-butil-25,27-dihidroksi-26,28-dimetoksikaliks[4]arena 49
3.1.2.4. Priprava 5,11,17,23-tetra-*tert*-butil-25,27-bis(6-fenantridinilmetiloksi)-26,28-dimetoksikaliks[4]arena (3) 50
3.1.2.5. Priprava 5,11,17,23-tetra-*tert*-butil-25-(9,10-difenilantracen-2-iloksietoksi)-26,27,28-trihidroksikaliks[4]arena (4) 51
3.1.2.6. Priprava 5,11,17,23-tetra-*tert*-butil-25-(9,10-difenilantracen-2-iloksietoksi)-26,27,28-tris(etiloksikarbonilmetoksi)kaliks[4]arena (5) 52
3.1.2.7. Priprava 5,11,17,23-tetra-*tert*-butil-25-(9,10-difenilantracen-2-iloksietoksi)-26,27,28-tris(*N*,*N*-dietil-karbamoilmetoksi)kaliks[4]arena (6) 54
3.1.2.8. Priprava 5,11,17,23-tetra-tert-butil-25-(9,10-difenilantracen-2-iloksietoksi)-26,27,28-tris(*N*-etil-karbamoilmetoksi)kaliks[4]arena (7) 55
3.1.3. Priprava derivata kaliks[4]arena mikrovalovima potpomognutom sintezom 56
3.1.3.1. Priprava 5,11,17,23-tetra-tert-butil-25,27-(bis(6-fenantridinilmetoksi)-26,28-dihidroksikaliks[4]arena (1) 56
3.1.3.2. Priprava 5,11,17,23-tetra-*tert*-butil-25-(9,10-difenilantracen-2-iloksietoksi)-26,27,28-trihidroksikaliks[4]arena (4) 57
3.1.3.3. Priprava 5,11,17,23-tetra-*tert*-butil-25-(9,10-difenilantracen-2-iloksietoksi)-26,27,28-tris(etiloksikarbonilmetoksi)kaliks[4]arena (5) 57
3.1.3.4. Priprava 5,11,17,23-tetra-*tert*-butil-25-(9,10-difenilantracen-2-etoksi)-26,27,28-tris(*N*,*N*-dietil-karbamoilmetoksi)kaliks[4]arena (6) 58
3.2. Istraživanje kompleksacijskih svojstava derivata kaliks[4]arena 58
3.2.1. Materijali 58
3.2.2. Konduktometrijske titracije 59
3.2.3. Spektrofotometrijske titracije 60
3.2.1. Fluorimetrijske titracije 60
3.2.2. Potenciometrijske titracije 61
3.2.3. ^{1}H NMR titracije 61
4. REZULTATI I RASPRAVA 63
4.1. Priprava derivata kaliksarena 63
4.2. Svojstva i strukture pripravljenih spojeva 67

4.3. Ionsko sparivanje u otopinama soli alkalijskih kationa u otapalima acetonitril/diklormetan i metanol/diklormetan 69

4.4. Kompleksiranje kationa alkalijskih metala s fenantridinskim derivatima kaliks[4]arena 1, 2 i 3 u smjesi otapala acetonitril/diklormetan 74

4.5. Kompleksiranje kationa alkalijskih metala s ligandima 1, 2 i 3 u smjesi otapala metanol/diklormetan 95

4.6. Kompleksiranje kationa alkalijskih metala s ligandima 4, 5, 6 i 7 u smjesi otapala acetonitril/diklormetan 109

4.7. Kompleksiranje kationa alkalijskih metala s ligandima 4, 5, 6 i 7 u smjesi otapala metanol/diklormetan 127

5. ZAKLJUČAK 136

6. LITERATURNA VRELA 140

7. ŽIVOTOPIS 149

SAŽETAK

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek
Fizičko–kemijski zavod

Doktorska disertacija

SINTEZA DERIVATA KALIKS[4]ARENA S FLUORESCENTNIM PODJEDINICAMA I ISTRAŽIVANJE NJIHOVA KOMPLEKSIRANJA ALKALIJSKIH KATIONA

MARINA TRANFIĆ BAKIĆ
Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Pierottijeva 6, Zagreb
Prirodoslovno-matematički fakultet, Kemijski odsjek, Horvatovac 102a, Zagreb
Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, Zagreb

Sintetizirano je sedam novih fluorescentnih derivata kaliks[4]arena s fenantridinskim (**1**–**3**) i difenilantracenskim (**4**–**7**) supstituentima na donjem obodu kaliksarenskog prstena. Spojevi su pripravljeni "konvencionalnom" organskom i mikrovalovima potpomognutom sintezom te su uspoređena reakcijska vremena i iskorištenja. Okarakterizirani su na temelju podataka dobivenih ^{1}H i ^{13}C NMR, FTIR spektroskopijom, elementnom analizom kao i spektrometrijom masa. Spektrofotometrijskim, fluorimetrijskim, potenciometrijskim i ^{1}H NMR titracijama istraženo je kompleksiranje dobivenih liganada s alkalijskim kationima u smjesama otapala acetonitril/diklormetan i metanol/diklormetan (φ = 0,5). Pri tome su određene konstante stabilnosti odgovarajućih kompleksa stehiometrije 1:1 (kation:ligand). Istraženo je i nastajanje ionskih parova u istim smjesama otapala, budući da ono također utječe na proces kompleksiranja. Kao što je očekivano s obzirom na izbor supstituenata, svi ligandi vežu alkalijske katione uz smanjenje afiniteta prema metalnim ionima s porastom njihova radiusa. Opaženo je da otapalo znatno utječe na stabilnost kompleksa, pri čemu je afinitet liganada prema kationima znatno veći u smjesi diklormetana s acetonitrilom nego onoj s metanolom. Može se zaključiti da bi pripravljeni kaliksarenski derivati mogli poslužiti kao osjetljivi fluorimetrijski senzori za alkalijske katione.

(159 stranica, 127 slika, 5 shema, 10 tablica, 144 literaturna navoda, izvornik na hrvatskom jeziku)

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici, Horvatovac 102A, Zagreb i Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb.

Ključne riječi: alkalijski kationi/ fluorescencija/ fluorimetrijska titracij / kaliksaren / kompleksiranje/ konstanta stabilnosti/ NMR/ potenciometrijska titracija/ spektrofotometrijska titracija/ solvatacija/

Mentori: dr. sc. Vladislav Tomišić, red. prof., i dr. sc. Leo Frkanec, v. zn. sur.

Ocjenjitelji: dr. sc. Marina Cindrić, red. prof.
dr. sc. Vladislav Tomišić, red. prof.
dr. sc. Leo Frkanec, v. zn. sur.
dr. sc. Marijana Jukić, doc.
dr. sc. Snežana Miljanić, izv. prof.

Rad prihvaćen: na sjednici Vijeća KO PMF 4. ožujka 2015.

ABSTRACT

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry
Laboratory of Physical Chemistry

PhD Thesis

SYNTHESIS OF CALIX[4]ARENE DERIVATIVES WITH FLUORESCENT SUBUNITS AND STUDY OF THEIR COMPLEXATION WITH ALKALI-METAL CATIONS

MARINA TRANFIĆ BAKIĆ
Faculty of Food Technology and Biotechnology, Pierottijeva 6, Zagreb
Faculty of Science, Department of Chemistry, Horvatovac 102a, Zagreb
Ruđer Bošković Institute, Bijenička cesta 54, Zagreb

In the framework of this work seven fluorescent calix[4]arene derivatives with phenanthridine (**1**–**3**) and diphenylanthracene (**4**–**7**) substituents at the lower calixarene rim were synthesized. Compounds were prepared by "conventional" organic synthesis as well as by microwave-assisted synthesis, and the reaction times and yields were compared. The compounds were characterized by means of FTIR, ^{1}H and ^{13}C NMR spectroscopies, elemental analysis as well as by mass spectrometry. The complexation of these ligands with alkali-metal cations was studied by spectrophotometric, fluorimetric, potentiometric, and NMR titrations in acetonitrile/dichloromethane and methanol/dichloromethane solvent mixtures (φ = 0.5). The stability constants of the corresponding 1:1 (cation:ligand) complexes were determined. Ion association in these solvent mixtures was also investigated because this phenomenon can considerably affect the complexation process. The ligands were proven to bind the alkali-metal cations rather strongly with lowering of their binding abilities with the increase of the cation radius. It was found that solvent considerably affected the stability of the complexes, whereby the ligands showed significantly higher affinities for cations in acetonitrile than in methanol/dichloromethane mixture. It could be concluded that the prepared calixarene ligands could serve as sensitive fluorimetric sensors for alkali-metal cations.

(159 pages, 127 figures, 5 schemes, 10 tables, 144 references, original in Croatian)

Thesis deposited in Central Chemical Library, Horvatovac 102A, Zagreb, Croatia and National and University Library, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb, Croatia.

Keywords: alkali metal cations/ calixarenes/ complexation/ fluorescence/ fluorimetric titration/ NMR/ potentiometric titration/ solvation/ spectrophotometric titration/ stability constant/

Supervisors: Dr. Vladislav Tomišić, Prof., and Dr. Leo Frkanec, Sen. Res. Assoc.

Reviewers: Dr. Marina Cindrić, Prof.
Dr. Vladislav Tomišić, Prof.
Dr. Leo Frkanec, Sen. Res. Assoc.
Dr. Marijana Jukić, Asst. Prof.
Dr. Snežana Miljanić, Assoc. Prof.

Thesis accepted: March 4, 2015

1. UVOD

1. UVOD

Derivati kaliksarena među najraširenijim su sintetskim makrocikličkim molekulama domaćinima u spuramolekulskoj kemiji. Njihovo trodimenzionalno vezno mjesto može se modificirati relativno lakom funkcionalizacijom, bilo gornjeg bilo donjeg oboda kako bi se pripravio receptor željenih svojstava.[1] Ovisno o supstituentima na gornjem i donjem obodu te o veličini njihove makrocikličke šupljine, kaliksareni mogu reverzibilno vezati različite ione i neutralne molekule.[2–4] Upravo su inkluzijska svojstva kaliksarena temelj njihovih brojnih primjena.[5,6]

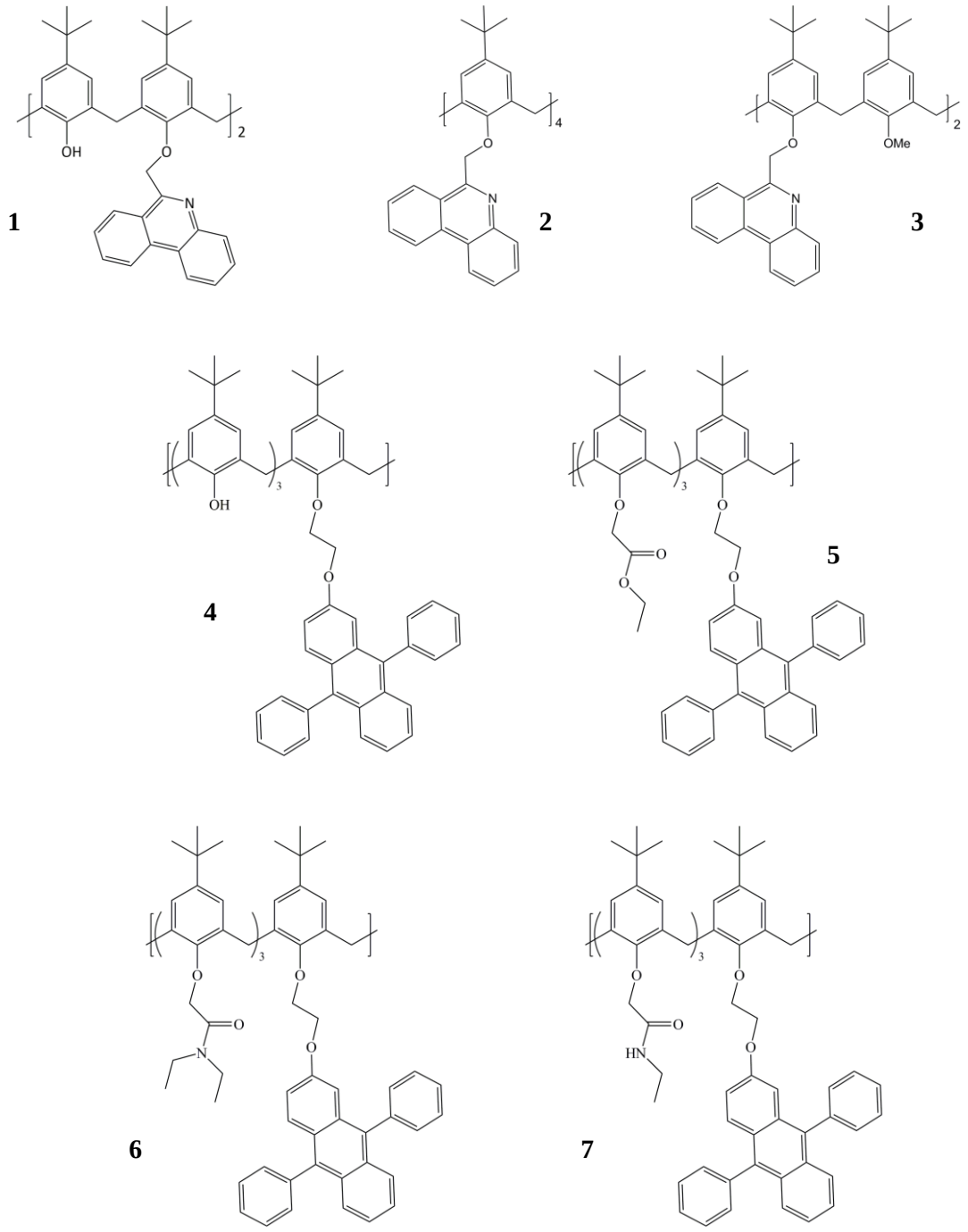
Na proces stvaranja kompleksa kaliksaren-kation u otopini znatno utječe solvatacija reaktanata i nastalog kompleksa.[7–13] Osim toga, u nevodenim otopinama ionsko sparivanje kako slobodnog tako i kompleksiranog kationa s anionom može poprilično utjecati na ravnotežu reakcije vezanja kationa.[7,14]

Kao što je ranije spomenuto, jedinstvena topologija kaliksarena nudi širok raspon mogućnosti njihova molekulskog dizajna, što ih čini savršenim platformama za senzore. Uvođenjem fluorescentnih supstituenata poput antracena, naftalena, pirena, dansila ili triptofana u strukturu kaliksarena, moguće je prirediti visokoosjetljive senzore za niz kemijskih vrsta što je posljednjih godina privuklo znatnu pozornost.[1,15–18]

1.1. Cilj i svrha rada

Cilj ovog istraživanja je pripraviti derivate kaliks[4]arena koji će dobro vezati alkalijske katione i pri tome dati fluorescencijski odgovor. Fenantridin i difenilantracen dobro su poznati s obzirom na svoja fluorescencijska svojstva.[19–23] Stoga su pri dizajnu fluorescencijskih senzora upravo oni odabrani za supstituente na donjem obodu kaliksarena. Priređeni spojevi (čije su strukture prikazane na Slici 1) s alkalijskim kationima tvore komplekse stehiometrije 1:1 i mogli bi poslužiti kao fluorimetrijski senzori za te katione. Stoga su određene (ili procijenjene) konstante stabilnosti za komplekse kationa alkalijskih metala s derivatima kaliks[4]arena u dva sustava otapala: acetonitril/diklormetan i metanol/diklormetan te su doneseni zaključci o afinitetima i selektivnosti pripravljenih spojeva prema ispitivanim kationima. Reakcije su praćene spektrofotometrijskim, fluorimetrijskim, potenciometrijskim i NMR titracijama te su određene termodinamičke stabilnosti kompleksa. Kako bi se dobio detaljan uvid u faktore koji

utječu na proces kompleksiranja, istraženo je i nastajanje ionskih asocijata u korištenim sustavima otapala, budući da i ono može imati nezanemariv utjecaj na proces kompleksiranja. Pokazano je da je utjecaj otapala na istraživane reakcije znatan, kako zbog efekta solvatacije reaktanata i produkata tako i zbog ovisnosti ionske asocijacije o prirodi otapala.



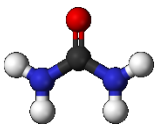
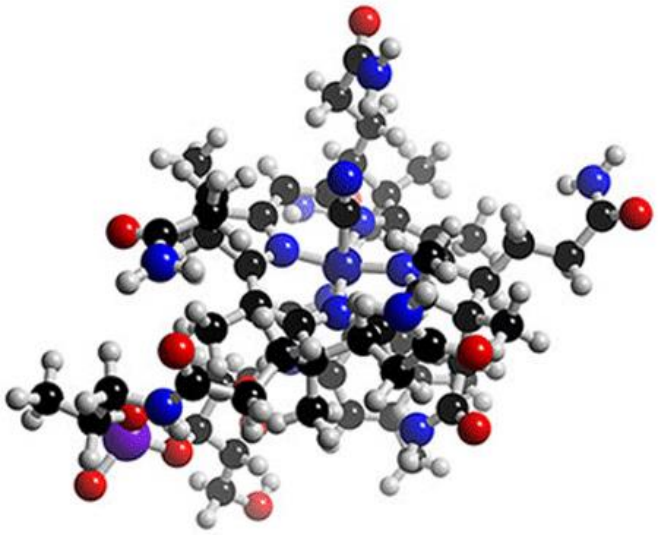
Slika 1. Pripravljeni derivati kaliks[4]arena.

2.LITERATURNI PREGLED

2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Supramolekulska kemija

Začetkom organske kemije smatra se sinteza uree[24] (Slika 2a) Friedricha Wöhlera 1828. godine. U sljedećih 150 godina, organska kemija razvijala se konstruirajući sve složenije molekule stvaranjem i razaranjem kovalentnih veza među atomima – od najjednostavnijih reakcija do sintetskih puteva koji kombinirajući selektivnost i učinkovitost omogućuju dizajn izrazito složenih molekula. Jedno od takvih ostvarenja svakako je sinteza vitamina B12 kroz čak 69 sintetskih koraka Roberta B. Woodwarda[25] (Slika 2b) koji je za svoj rad na sintezi složenih organskih molekula dobio Nobelovu nagradu 1965. godine. Moglo bi se reći da je time kemija ovladala kovalentnim intramolekulskim vezama.

a)  **b)** 

Slika 2. Urea **(a)** i vitamin B **(b)**.

Međutim, molekule se mogu međusobnom interakcijom putem nekovalentnih intermolekulskih veza organizirati u još složenije sustave uz izrazitu selektivnost i učinkovitost. Pritom su međumolekulske interakcije (van der Waalsove i elektrostatske interakcije, vodikove veze, itd.) temelj vrlo specifičnog prepoznavanja, vezanja, regulacije i sl., a primjeri takvih interakcija bezbrojni su u biološkim sustavima: vezanje supstrata na enzim i enzimske reakcije, stvaranje multiproteinskih kompleksa, translacija i transkripcija genetskog koda, itd. Dizajn

sintetskih molekula koje bi sudjelovale u sličnim procesima stoga zahtijeva poznavanje energijskih i stereokemijskih svojstava intermolekulskih nekovalentnih veza unutar definirane molekulske arhitekture. Dakle, nasuprot molekulskoj kemiji otvora se novo područje, tj. supramolekulska kemija, čiji je cilj ovladati nekovalentnim intermolekulskim vezama.[26]

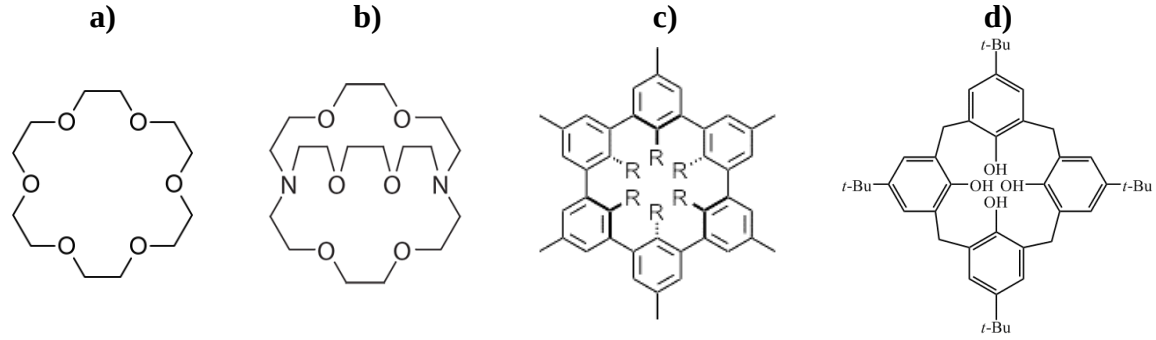
Još 1930-tih skovan je izraz *Übermoleküle* (supermolekula) kojim se opisivala kemijska vrsta nastala asocijacijom koordinacijski zasićenih jedinica, poput primjerice dimera octene kiseline.[27] Jedan od začetnika supramolekulske kemije, C. J. Pedersen, 1960–tih sintetizirao je krunaste etere,[28] prstenaste organske spojeve, koji su prvi put pokazali prepoznavanje i selektivno vezanje pojedinih iona što je rezultiralo stabilnim strukturama. D. J. Cram proširio je Pedersenovu ideju te dizajnirao i sintetizirao niz spojeva koji su princip domaćin-gost pokazivali u trodimenzionalnom prostoru oponašajući enzime.[29] Često bi koristio kalotne modele (tzv. Cory-Pauling-Kolton ili CPK modele) da predvidi eventualno vezanje supstrata, što bi kasnije eksperimentalno potvrđivao. Njihovim istraživanjima pridružio se i J.-M. Lehn sintezom kriptanada[30–33] – kavezastih molekula koje u svoj kavez mogu zatvoriti određene molekule tvoreći komplekse. Ova istraživanja temelj su kemije domaćin–gost (engl. *Host-Guest Chemistry*) u smislu molekulskog prepoznavanja i stvaranja kompleksa. Za svoj rad, kojim je obilježen začetak supramolekulske kemije, Lehn, Pedersen i Cram 1987. godine podijelili su Nobelovu nagradu za kemiju. Daljnji razvoj supramolekulske kemije rezultirao je sintezom još složenijih struktura poput mehanički međuzaključanih molekulskih arhitektura (engl. *Mechanically Interlocked Molecular Architectures*) i izrazito sofisticiranim upravljanjem intermolekulskim interakcijama u molekulskim strojevima (engl. *Molecular Machines*).[34] Osim toga, postoji cijeli niz istraživanja koja se bave samoorganizacijom i samoudruživanjem te vode prema programiranim supramolekulskim procesima.[35]

Supramolekulske vrste karakterizira prostorna organizacija njihovih komponenti, arhitektura tj. superstruktura, priroda intermolekulskih veza koje drže te komponente zajedno. Imaju dobro definirana strukturna, konformacijska, termodinamička, kinetička i dinamička svojstva. Mogu se razlikovati različiti tipovi interakcija s obzirom na jakost, usmjerenost, ovisnost o udaljenosti i kutovimâ: koordinacija metalnog kationa, elektrostatske sile, vodikove veze, van der Waalsove interakcije, donor-akceptor interakcije, itd.

Glavna skupina supramolekulskih domaćina su makrociklički ligandi jer imaju šupljine koje mogu (u potpunosti) okružiti molekulu gosta. Dok IUPAC makrocikle definira kao „*cikličke makromolekule ili makromolekulski ciklički dio makromolekule*“,[36] u

supramolekulskoj kemiji makrociklički ligandi se definiraju kao polidentatni ligandi čiji su donorski atomi ili uključeni u cikličku okosnicu ili su vezani za nju.[37] Pri tome, makrociklički ligand treba sadržavati barem tri donorska atoma, a makrociklički prsten sastojati se od najmanje devet atoma.[37] Najvažniji predstavnici ovih spojeva su (Slika 3):

- krunasti eteri (Pedersen, 1967. godine),
- kriptandi (Lehn, 1973. godine),
- sferandi (Cram, 1974. godine),
- kaliksareni (Guche, 1975. godine).



Slika 3. Makrociklički ligandi: **a)** krunasti eter, **b)** kriptand, **c)** sferand, **d)** kaliksaren.

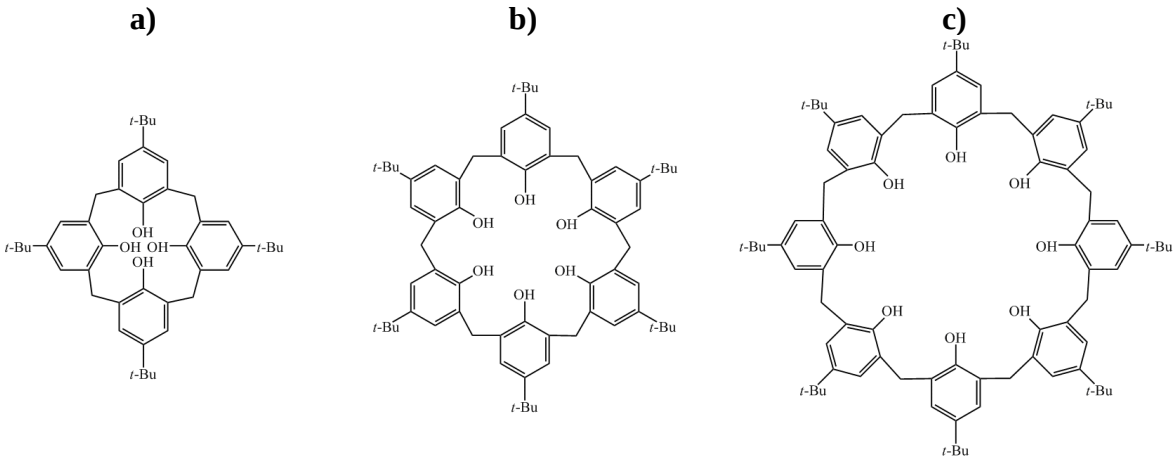
Makrocikli se općenito sintetiziraju iz manjih, najčešće linearnih molekula, bilo intermolekulskom reakcijom, gdje se dvije ili više molekula spaja u prsten, bilo intramolekulskom reakcijom, gdje jedna molekula reagira sa samom sobom kako bi nastao prsten. Sama reakcija ciklizacije vrlo je slična reakciji polimerizacije pa treba poduzeti mjere da do te nusreakcije ne dođe. To najčešće uključuje sintetske metode poput korištenja visokih razrjeđenja ili tzv. „efekta predloška“ (engl. *Template Effect*).

Makrociklički spojevi često selektivno prepoznaju i vežu katione metala. Međutim, razvojem supramolekulske kemije, područje zanimanja proširilo se i na receptore koji prepoznaju anione te nabijene i nenabijene organske, anorganske i biokemijske supstrate. Kompleksi makrocikličkih liganada susreću se i u nizu fundamentalnih bioloških sustava (važni su primjerice u fotosintezi i u transportu kisika), što je dodatno potaklo istraživanja na području supramolekulske kemije s ciljem modeliranja i oponašanja bioloških makrocikličkih receptora. Makrociklički kompleksi često pokazuju tzv. makrociklički efekt. Naime, stabilnost kompleksa makrocikličkih liganada veća je u odnosu na stabilnost kompleksa analognih lančanih

(necikličkih) liganada. Jedan od prvih primjera makorcikličkog efekta opisan u literaturi odnosi se na tetraaminske komplekse bakra(II), pri čemu je konstanta stabilnosti kompleksa s cikličkim ligandom čak 10 000 puta veća od one za kompleks s necikličkim tetraaminom.[38]

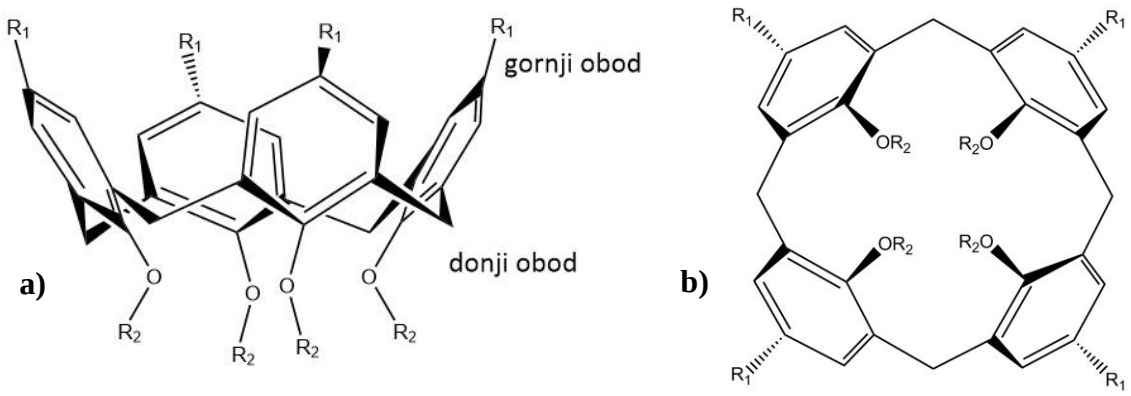
2.2. Kaliksareni

Među najraširenijim sintetskim molekulama domaćinima u supramolekulskoj kemiji su uz krunaste etere i kaliksareni - makrociklički oligomeri koji se sastoje od fenolnih podjedinica međusobno povezanih metilenskim mostovima. Broj fenolnih podjedinica u kaliksarenu može biti od 4 pa čak do 20, međutim najčešći su tetrameri, te heksameri i oktameri[4] (Slika 4).



Slika 4. Predstavnici kaliksarena: **a)** *p–tert–*butilkaliks[4]aren,
b) *p–tert–*butilkaliks[6]aren,
c) *p–tert–*butilkaliks[8]aren.

Strukturu kaliksarena karakterizira široki gornji i uski donji obod te makrociklička šupljina u koju se mogu vezati ioni ili neutralne molekule (Slika 5). Vezanje molekule gosta odvija se nekovalentnim interakcijama, kao što su elektrostatske interakcije, van der Waalsove i vodikove veze, prijenos naboja, π-π interakcije, …[39,40] Stabilnost tako nastalih kompleksa jako ovisi o podudarnosti veličine gosta s promjerom šupljine kaliksarenskog receptora, odnosno njihovoj prostornoj kompatibilnosti - kod kaliks[4]arena volumenu šupljine najbolje odgovaraju manji ioni (Li^+, Na^+, Ca^{2+}, …), dok heksameri i oktameri pokazuju veći afinitet prema kationima većeg radiusa (Rb^+, Cs^+, …).



Slika 5. Kaliksarenska šupljina: **a)** bočni pogled, **b)** pogled kroz prsten.

Vezno mjesto kaliksarena može se relativno lakom funkcionalizacijom modificirati kako bi se dizajnirao receptor željenih svojstava.[41] Tako primjerice kaliksareni čiji supstituenti sadrže karbonilnu skupinu (ketoni, esteri, amidi) pokazuju velik afinitet za vezanje kationa alkalijskih i zemnoalkalijskih metala. Nesupstituirani kaliksareni imaju znatno manji afinitet prema ionima u odnosu na kaliksarene koji na atomima kisika donjeg oboda imaju vezane supstituente. Zbog toga je zanimljiva priprava derivata kaliksarena s raznim supstituentima na donjem obodu makrocikličkog prstena. Pri tome vezno mjesto osim fenolnih (sada eterskih) atoma kisika tvore i karbonilni/esterski/amidni kisikovi atomi. Nadalje, na proces stvaranja kompleksa kaliksaren-kation i njegovu stabilnost u otopini utječe solvatacija svih sudionika reakcije. U procesu vezanja važnu ulogu svakako imaju i „gustoća naboja" (omjer naboja i radijusa) kationa, konformacijske promjene liganda prilikom vezanja kationa, ali i drugi čimbenici.

Kaliksareni su našli niz primjena, od kojih se većina temelji na njihovim receptorskim svojstvima. Tako se modificirani kaliksareni koriste kao senzori za metalne ione, ali i organske i anorganske ionske i nenabijene vrste. Od elektrokemijskih senzora kao primjer može se izdvojiti komercijalno dostupan tetraetilni ester kaliksarena selektivan za Na^+ koji se koristi za određivanje Na^+ u krvi.[42] Konstruirani su i kaliksarenski elektrokemijski senzori za druge alkalijske katione, ali i za katione teških metala.[6] Važno mjesto kaliksareni su našli i među optičkim senzorima. Zanimljivi su primjeri kaliksarena supstituiranog nitrofenilazofenolom koji se koristi kao optički senzor za detekciju plinovitog amonijaka u uzorcima ribe[43] i di-naftilprolinolnog derivata kaliksarena kojim se kroz gašenje emisije fluorescencije u metanolu mogu razlikovati enantiomeri fenilglicinola.[44] Nadalje, za oponašanje enzima u biološkim sustavima u smislu selektivnog vezanja supstrata, koriste se kaliksareni kao sintetske molekule

domaćini.[45,46] Jedan od prvih primjera mimike enzima bila je kataliza hidriranja 1-benzil-1,4-dihidronikotinamida pomoću *p*-sulfanotokaliks[6]arena pri čemu on oponaša djelovanje gliceraldehid fosfat dehidrogenaze.[47] Također, niz je primjera u kojima derivati kaliksarena odnosno njihovi kompleksi s kationima metala djeluju kao katalizatori: reakcije nastajanja veze ugljik–ugljik poput aldolne kondenzacije, reakcije katalitičke polimerizacije i dr.[48] U tim procesima kaliksaren kao okosnica drži metalni ion i supstrat u točno određenom položaju jedan u odnosu na drugi što je ključno za uspjeh katalitičkog procesa. Osim toga, kaliksarenski tetraesteri vezani na silikagel zahvaljujući svojoj kromatografskoj selektivnosti pokazali su se dobrim stacionarnim fazama pri odjeljivanju estera aminokiselina i alkalijskih kationa.[6] Nisu manje važna ni upotreba kao ekstrakcijskih sredstava, primjerice za uklanjanje teških metala iz otopina.[49]

Treba napomenuti i da je izdano nekoliko stotina patenata za niz praktičnih primjena molekula temeljenih na kaliksarenima, pri čemu do izražaja pogotovo dolazi njihova primjena u sustavima u kojima središnju ulogu igra selektivno kompleksiranje. Između ostalih, to uključuje njihovu primjenu kao fotografskih tonera, boja za kosu, aditiva za dizelska goriva, temperaturnih senzora, antioksidansa, antibakterijskih sredstava i niz drugih.[4]

2.2.1. Povijest kaliksarena

Kemija kaliksarena započinje krajem XIX. stoljeća kada je A. von Baeyer proveo reakciju fenola, formaldehida i jake kiseline iz koje je dobio crni katranasti produkt.[50] Analitičke metode dostupne u to vrijeme nisu omogućavale karakterizaciju dobivenog produkta te je Baeyer napustio započeto istraživanje. Trideset godina kasnije, sasvim slučajno, u pokušaju da stvori umjetni lak koji bi bio otporan na vatru, L. Baekeland otkrio je da zagrijavanje Bayerovog smolastog produkta daje krtu krutinu koja se može nebrojeno puta oblikovati – dobio je prvu sintetsku plastiku. Baekeland je proces patentirao 1909. godine[51] i polimerni produkt, koji je kasnije ušao u industrijsku proizvodnju i našao cijeli niz primjena, nazvao Bakelit.

Proces dobivanja Bakelita inspirirao je niz istraživanja kako bi se shvatila njegova kemijska podloga. Među prvima koje je zaintrigirala problematika kemije nastajanja fenol-formaldehidnih smola bili su A. Zinke i njegov doktorand E. Ziegler. Iako su dvostupanjsku kondenzaciju *p-tert*-butilfenola i formaldehida objavili još 1941. godine,[52] tada dobivenom spoju nisu uspjeli odrediti strukturu. Međutim, 1944. godine Zinke i Ziegler dobiveni su

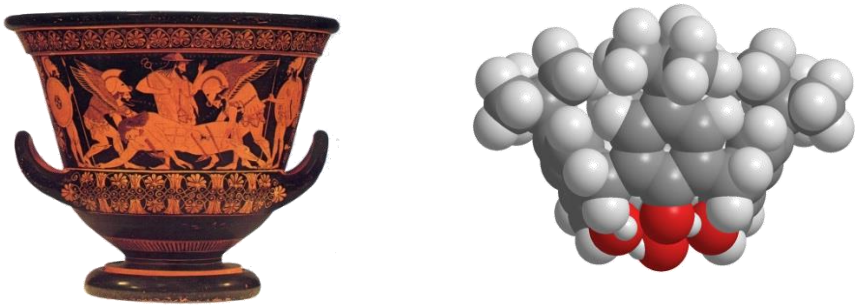
kristalični produkt opisali kao ciklički tetramer te je prvi put objavljena struktura kaliksarena.[53,54] U istom razdoblju, Zinkeov kolega iz studentskih dana i vrsni kemičar, H. Hönel, radio je na istraživanjima u industriji plastike i premaza. Hönel je zamolio svog prijatelja da bude konzultant za tvrtku u kojoj je radio za područje fenol-formaldehidnih smola. Zinke to nije mogao odbiti te su on i njegov asistent Zeigler ušli u ovu suradnju započevši istraživanje koje će se nastaviti slijedećih 20-ak godina iz kojeg će izaći velik broj znanstvenih publikacija.

Početkom 1950-tih godina, u istraživanje kaliksarena uključuje se i J. Cornforth. U to vrijeme, on se bavio sintezom potencijalnih tuberkulostatika i to oksietiliranih fenola, kako linearnih fenol-formaldehid oligomera, tako i Zinkeovih cikličkih produkata. Cornforthovo je istraživanje pokazalo da je ono što su Zinke i Ziegler okarakterizirali kao ciklotetramer ustvari smjesa spojeva. Cornforth je 1952. godine objavio vrlo detaljan rad[55] u kojem je ponovio dvije Zinke–Zeiglerove sinteze te iz svake izolirao po dva spoja (jedan visoke i jedan niske temperature tališta). Na temelju kristalografskih podataka i krioskopski određenih molekulskih masa Cornforth je zaključio da se radi o dijastereoizomerima dobivenim rotacijom oko metilenskih mostova (poglavlje 2.2.3). Sredinom 1970-tih istraživanju kaliksarena pridružio se, u potrazi za sintetskim molekulama koje bi mogle djelovati kao mimetici enzima, D. Gutsche. On je sa suradnicima identificirao dvije glavne komponente Zinkeovog produkta kao ciklički tetramer i ciklički oktamer, te izolirao još jednu komponentu - ciklički heksamer. Time je dokazao da do razlike u temperaturama tališta Cornforthovih spojeva nije došlo zbog različitih stereoizomera već da spoj s nižim talištem posjeduje tetramernu, a onaj s višim oktamernu cikličku strukturu. Gutscheova je grupa u slijedećih desetak godina publicirala niz radova vezanih uz sintezu *p-tert*-kaliks[4]arena[56,57] te su pokazali da veličina dobivenog makrocikla ovisi o primijenjenim reakcijskim uvjetima. Gutscheovo istraživanje kaliksarena dalje se nastavilo u smjeru njihova ponašanja kao molekulskih košara (engl. *Molecular Baskets*), s ciljem konstrukcije receptora koji bi imao takve funkcionalne skupine koje bi na specifični način interagirale s molekulom supstrata i vezale je.

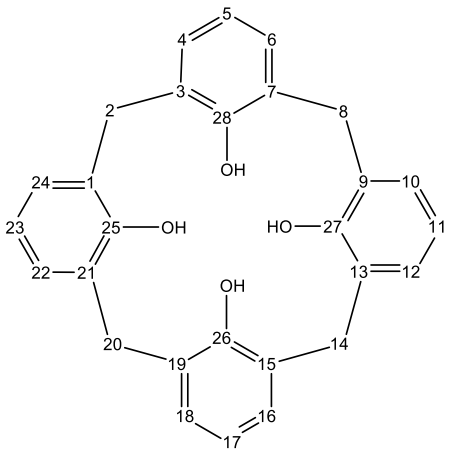
Do danas su kaliksareni, zahvaljujući svojoj karakterističnoj strukturi i širokim mogućnostima njihove modifikacije, zauzeli važno mjesto u kemiji domaćin–gost, inspirirali brojna istraživanja te našli čitav niz primjena.

2.2.2. Nomenklatura kaliksarena

Iako povijest kaliksarena seže još od kraja XIX. stoljeća, ti spojevi dugi niz godina nisu imali općeprihvaćeno ime, te su nazivani opisno – ciklički tetramer fenola, makrociklički fenol, ciklički tetrakondenzat alkilfenola i formaldehida, itd. Prema IUPAC-ovoj nomenklaturi najjednostavniji kaliks[4]aren nazvao bi se pentaciklo-[19.3.1.1^{3,7}1^{9,13}1^{15,19}]-oktakoza-1(25), 3,5, 7(28), 9,11,13(27),-15,17,19(26),21, 23-dodekaen 25, 26, 27,28-tetrolom, što je poprilično nepraktično. Trivijalno ime „kaliksaren“ Gutche je dodijelio ovoj skupini spojeva 1978. godine jer su ga svojim oblikom podsjećale na grčku vazu *calix crater* (Slika 6), dok nastavak *–aren* upućuje na uključenost aromatskih prstenova u makrocikličku okosnicu. U ime se dodaje i broj u uglatim zagradama koji označuje broj fenolnih podjedinica u prstenu. Kao prefiks dodaje se ime fenolnog derivata koji je korišten kao ishodna supstanca u pripravi, na primjer *p-tert*-butilkaliks[4]aren. Usvojena je i konvencija o numeriranju atoma kako je prikazano na Slici 7.[56]



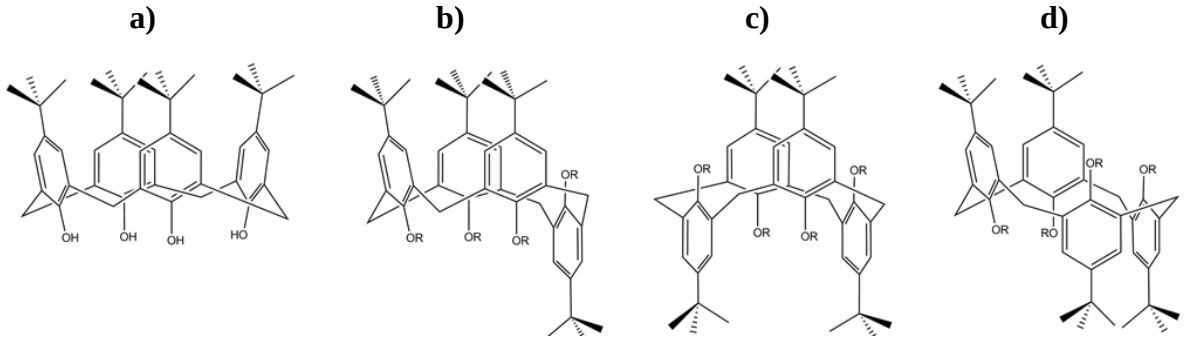
Slika 6. *Calix crater* vaza i kalotni model molekule kaliksarena.



Slika 7. Numeriranje ugljikovih atoma u kaliks[4]arenu.

2.2.3. Konformacije kaliksarena

Kada je Cornforth 1950-tih godina ponovio Zinkeovu sintezu tetramernog produkta, iz dobivene reakcijske smjese izolirao je dva različita spoja. Prihvaćajući Zinkeovu pretpostavku da su oba dobivena produkta ciklički tetrameri, zaključio je da je razlika u talištu posljedica nekoliko mogućih orijentacija fenolnih OH–skupina u odnosu na ravninu središnjeg kaliksarenskog prstena definiranu C-atomima metilenskih mostova, odnosno da se radi o dijastereoizomerima,[58] te postulirao da kaliksaren može postojati u četiri različita diskretna oblika (Slika 8): *stožac*, *djelomičan stožac*, *1,3-naizmjeničan stožac*, *1,2-naizmjeničan stožac*.

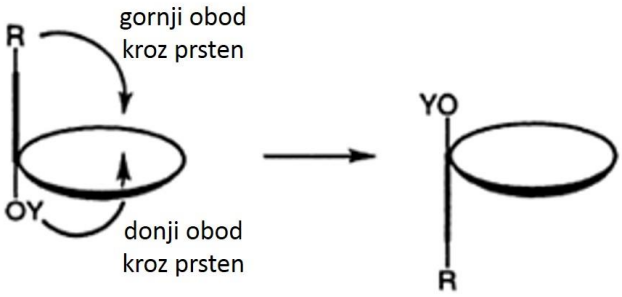


Slika 8. Konformacije kaliks[4]arena: **a)** *stožac*, **b)** *djelomičan stožac*, **c)** *1,3-naizmjeničan stožac*, **d)** *1,2- naizmjeničan stožac*.

Cornforthov zaključak o postojanju konformera potvrdio je rad H. Kämmerera 1970-tih[59,60] koji je sa svojim suradnicima proveo niz istraživanja temperaturne ovisnosti ^{1}H NMR spektara *p-tert*-butilkaliks[4]arena. Dok pri sobnoj temperaturi metilne skupine koje povezuju fenolne podjedinice kaliksarena u ^{1}H NMR spektru pokazuju odvojene signale za aksijalne i ekvatorijalne protone (par dubleta s konstantom sprezanja od 12 do 14 Hz koja je karakteristična za geminalne protone), pri višim temperaturama javlja se samo jedan oštri singlet za oba protona metilenskog mosta. To se može protumačiti kao rezultat brzog prijelaza cikličkog tetramera iz jedne konformacije u drugu gotovo potpuno slobodnom rotacijom oko Ar–CH_2–Ar σ-veze pri čemu ekvatorijalni protoni postaju aksijalni i obrnuto, a što se u NMR spektru opaža kao jedan prosječan signal. Dakle, za razliku od Cornforthove pretpostavke, pokazalo se da su kaliksareni u otopini pri sobnoj temperaturi konformacijski fleksibilne molekule. Međutim, sve do danas publicirane kristalne strukture kaliks[4]arena sa slobodnim

OH–skupinama pokazuju da takvi kaliksareni zauzimaju konformaciju *stošca*. Razlog tome je stabilizacija upravo te konformacije intramolekulskim vodikovim vezama između hidroksilnih skupina.[61–66] To je ujedno i razlog utjecaja polarnosti otapala na stabilizaciju konformacije *stošca*. Naime, u polarnim su otapalima intramolekulske vodikove veze slabije pa su i promjene konformacije lakše nego u nepolarnim otapalima.

Osim vodikovih veza, na konformaciju kaliksarena velik utjecaj imaju i veličina i priroda supstituenta na donjem obodu. Naime, dva su moguća načina kako dolazi do inverzije konformacija kaliksarena: prolaskom gornjeg oboda kroz kaliksarenski prsten ili prolaskom donjeg oboda kroz kaliksarenski prsten (Slika 9). Kod kaliks[4]arena prolaz gornjeg oboda kroz prsten toliko je otežan da čak ni kaliksareni koji nemaju supstituente na gornjem obodu mijenjaju konformacije isključivo prolaskom donjeg oboda kroz prsten.[67]

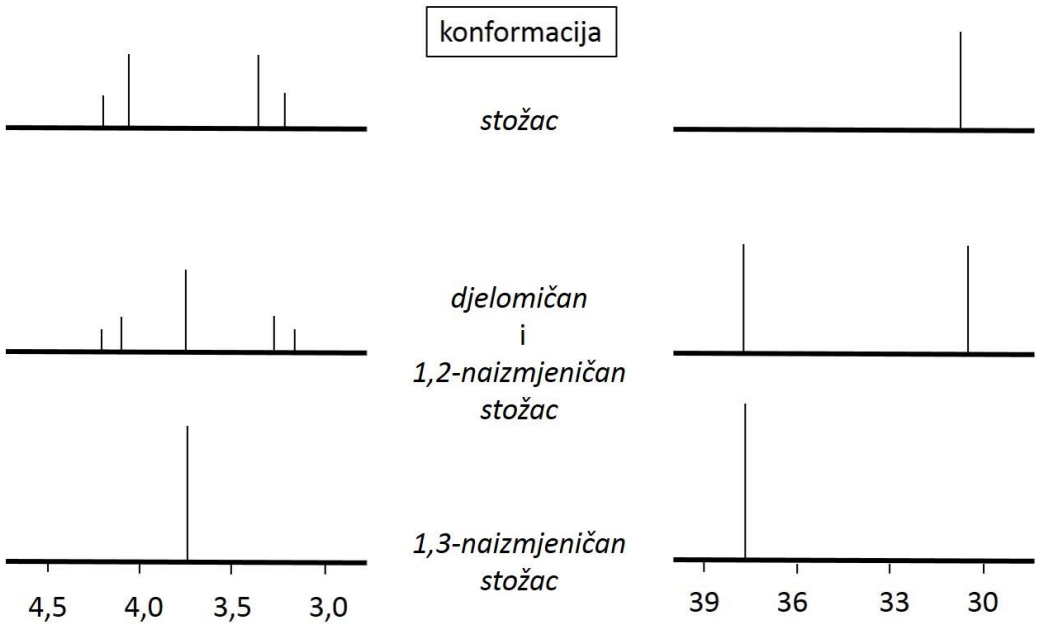


Slika 9. Shematski prikaz puta konformacijske inverzije kaliksarena.

Eksperimenti u kojima su na donji obod kaliksarena vezane skupine različitih veličina kako bi se ispitale mobilnosti dobivenih derivata kaliksarena[68–71] pokazali su da su tetrametilni i tetraetilni eteri kaliksarena iznenađujuće fleksibilni i podliježu konformacijskim interkonverzijama, dok su *n*-propilni i veći eteri čak i pri visokim temperaturama konformacijski rigidni. Dakle, supstitucijom fenolnih vodika kaliksarena većim skupinama, može se (povećanjem barijere za rotaciju oko metilenskih mostova) struktura kaliksarena „zamrznuti“ u konformaciji *stošca*. Osim toga, nastanku konformacije *stošca* pogoduje i korištenje efekta predloška u sintezi. Uvođenje predloška u sintezi svojevrsni je tip katalize pri čemu predložak stabilizira jedan od međuprodukata i na taj način dramatično povećava nastanak jednog produkta. Kod kaliksarena kao predložak najčešće djeluju metalni ioni prisutni u reakcijskoj smjesi.[40] Tako primjerice reakcija *p-tert*-butilkaliks[4]arena s etil bromacetatom

u acetonu u prisustvu Na_2CO_3 daje 100 % stožastog konformera, dok se u prisustvu Cs_2CO_3 kvantitativno dobije konformer *djelomičnog stošca*.[72]

Iako je najsigurnija metoda karakterizacije konformera rentgenska strukturna analiza, često nije moguće prirediti kristale koji odgovaraju zahtjevima te metode. Stoga se u ovom slučaju vrlo korisnom metodom pokazala spektroskopija NMR. Naime, svaka od četiri izomerne konformacija kaliks[4]arena ima karakteristične signale koji odgovaraju metilenskim mostovima u ^{1}H i ^{13}C NMR spektrima (Slika 10) što omogućuje lako određivanje strukture. Tako primjerice ^{1}H NMR spektar kaliksarena u konformaciji *stošca* karakteriziraju singleti za hidroksilne, aromatske i *tert*-butilne protone. Četiri metilne skupine također su ekvivalentne, za razliku od dva protona u svakom metilenskom mostu koji u konformaciji *stošca* nisu ekvivalentni i u spektru se opažaju kao par dubleta. Kod *1,3-naizmjenične* konformacije, protonima metilenskih mostova odgovara singlet u ^{1}H NMR spektru u širem temperaturnom području. Osim toga, budući da različiti konformeri imaju i različite stupnjeve simetrije, i NMR signali ostalih protona (primjerice arilnih ili protona *p*-supstituenata) također daju važne informacije kod određivanja konformacije. Općenito, konformeri s višom simetrijom (*stožac* i *1,3-naizmjeničan stožac*) imaju znatno jednostavnije ^{1}H NMR spektre.



Slika 10. Karakteristični ^{1}H i ^{13}C NMR signali metilenskih mostova za različite konformacije kaliks[4]arena.

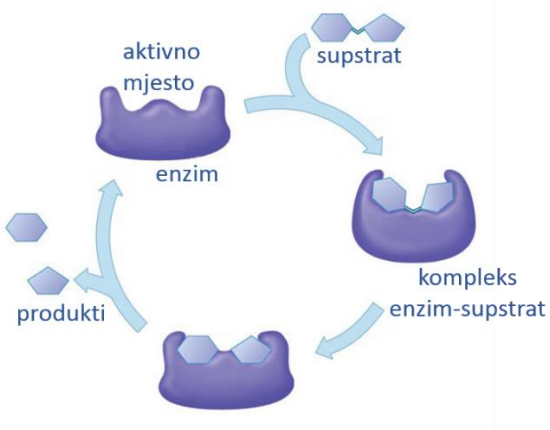
Treba napomenuti da i supstituenti na gornjem obodu mogu utjecati na geometriju molekule kaliksarena. Tako primjerice, uvođenje nekih skupina u *p*-položaju dovodi do deformacije konformacije *stošca*, pa govorimo o spljoštenom (engl. *Flattened-cone*)[73] odnosno izduženom *stošcu* (engl. *Pinched-cone*).[74] Stupanj spljoštenosti *stošca* odražava se u razlici kemijskih pomaka signala u ^{1}H NMR spektrima koji odgovaraju aksijalnim i ekvatorijalnim protonima, $\Delta\delta_{ax\text{-}eq}$. Što je ta razlika bliža onoj kaliksarena u savršenoj konformaciji *stošca* ($\Delta\delta_{ax\text{-}eq}$ = 0,90 ppm) to je manja deformacija.[75]

Uvođenje različitih funkcionalnih skupina na donjem obodu kaliksarenskog prstena, osim funkcije „zamrzavanja“ konformacije kaliksarena, otvara mogućnosti kemijskog dizajna kako bi se dobila molekula točno određenih svojstava.

2.2.4. Kaliksareni kao receptori

Jedno od najvažnijih svojstava kaliksarena je upravo njihova sposobnost da reverzibilno vežu male molekule ili ione, odnosno da djeluju kao receptori. Supramolekulska kemija razvila se u prvom redu s ciljem oponašanja bioloških ionofora (makrociklički receptori) pa je pripravljen niz sintetskih spojeva koji selektivno prepoznaju i vežu katione metala.

Još od početka XX. stoljeća proučavaju se interakcije molekula gosta i bioloških receptora, enzima, u smislu prepoznavanja i stvaranja kompleksa. Još je 1894. godine E. H. Fischer predstavio svoj model ključa i brave (engl. *Lock and Key Model*) za opis interakcije enzima sa supstratom[76] (Slika 11), za što je 1902. godine dobio Nobelovu nagradu. Prema tom konceptu, molekulsko prepoznavanje odražava komplementarnost geometrije supstrata i aktivnog mjesta enzima, pa oni specifično reagiraju samo s jednim ili tek nekoliko vrlo sličnih spojeva. Naime, aktivno mjesto enzima organizirano je tako da se supstrat savršeno prostorno uklapa u njega, dok je vezanje drugih molekula neodgovarajućeg oblika onemogućeno. D. E. Koshland 1958. godine proširuje Fischerovu ideju modelom induciranog pristajanja (engl. *Induced Fit Model*) prema kojem supstrat i enzim prvotno nisu u potpunosti kompatibilni, međutim prva slaba interakcija supstrata i aktivnog mjesta enzima izaziva konformacijske promjene u samom enzimu koje dovode do jačeg vezanja.[77,78]



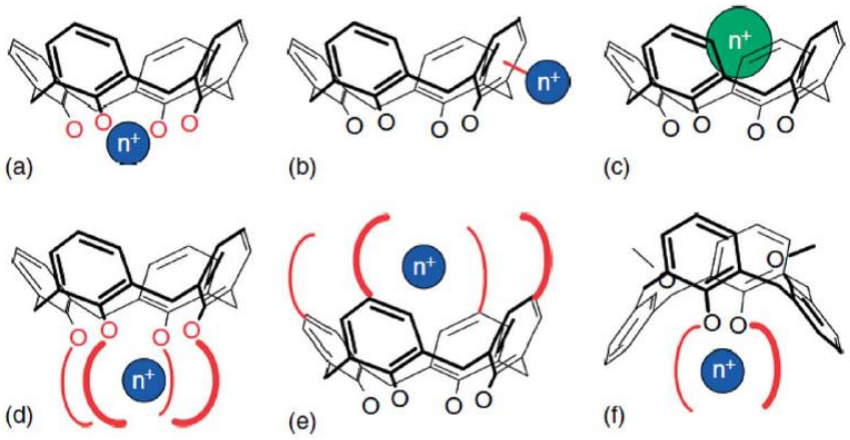
Slika 11. Ilustracija Fischerova modela ključa i brave.

1960-tih godina intenzivira se istraživanje jednostavnijih organskih spojeva koji bi imitirali ponašanje prirodnih spojeva u smislu molekulskog prepoznavanja, što predstavlja začetak supramolekulske kemije tj. kemije domaćin-gost. Upravo je molekulsko prepoznavanje, odnosno način na koji određene molekule odabiru asocijaciju sa specifičnim partnerima na određeni način, središte interesa supramolekulske kemije. Da bi molekule asocirale na predodređeni način nužno je uspostaviti specifičnu komplementarnost između molekule domaćina i molekule gosta korištenjem dobro definiranih trodimenzionalnih struktura.

Asocijacija molekule gosta i molekule domaćina uključuje komplementarno uređenje veznih mjesta i na jednoj i na drugoj molekuli. Kovalentne veze koje se kidaju i stvaraju pri sintezi imaju energiju od oko 360 kJ mol^{-1} za tipičnu C–C vezu, dok su interakcije koje sudjeluju u asocijaciji u supramolekulskoj kemiji najčešće energije manje od 50 kJ mol^{-1}, pa su obično nužna višestruka vezna mjesta kako bi se dobio stabilan kompleks. Supramolekulske komplekse na okupu drže sile poput vodikovih veza (od 4 do 120 kJ mol^{-1}), π–π interakcija (do 50 kJ mol^{-1}), kation–π interakcija (od 5 do 80 kJ mol^{-1}), van der Waalsovih privlačnih sila (do 5 kJ mol^{-1}), hidrofobnih efekata, interakcija prijenosa naboja, … Osim njih, i elektrostatske interakcije naboj–dipol (od 50 do 200 kJ mol^{-1}), dipol–dipol (od 5 do 50 kJ mol^{-1}) i dipol–inducirani dipol pojedinačno su slabe, ali mogu zajedničkim djelovanjem rezultirati ukupno jakim i specifičnim vezanjem.[79] Dakle, akumulacija više pojedinačno slabih nekovalentnih interakcija koja vodi do jakog vezanja temelj je supramolekulske kemije.

Na sličan su način upravo nekovalentne interakcije odgovorne za djelovanje kaliksarena kao receptora, bilo da vežu kationske, anionske ili neutralne supstrate. Za razliku od

organometalnih veza (Slika 12a i 12b) koje ne pokazuju selektivnost, vezanje u endo-šupljini i vezanje putem veznih skupina (Slika 12c–12f) je selektivno i rezultat je molekulskog prepoznavanja.



Slika 12. Vrste veza kaliksarena s kationom: **a)** organometalna na donjem obodu, **b)** exo–π-organometalna, **c)** u endo-šupljini, **d)** na donjem obodu sa sudjelovanjem veznih skupina, **e)** na gornjem obodu sa sudjelovanjem veznih skupina, **f)** na donjem obodu sa sudjelovanjem interakcija kation–π-sustav.[39]

Svakako treba napomenuti da su poznati i primjeri kompleksa kaliksarena s kationima stehiometrije 1:2 odnosno 2:1, međutim daleko najčešći kod kaliksarena su kompleksi stehiometrije 1:1.[80] Ipak, dodatna se pažnja treba posvetiti mogućem postojanju nekoliko kompleksa različitih stehiometrija, te su u tom smislu nužna preliminarna ispitivanja.

Općenito, termodinamička stabilnost makrocikličkih kompleksa jako ovisi o podudarnosti veličine gosta s promjerom šupljine receptora, tj. o međusobnoj prostornoj komplementarnosti. Pri prepoznavanju supstrata važnu ulogu imaju broj, udaljenost, orijentacija i vrsta funkcionalnih skupina u veznom mjestu te „gustoća naboja" (omjer naboja i radijusa) gosta. Osim nekovalentnih interakcija koje doprinose stabilizaciji supramolekulskih kompleksa, na njihovu stabilnost znatno utječu i solvatacija molekula domaćina i gosta te samog kompleksa (kompeticija otapala i donorskih atoma liganda za koordinacijska mjesta kationa), ali i konformacijske promjene liganda prilikom vezanja i drugi čimbenici. Nadalje, tvrdi kisikovi atomi bolje interagiraju s tvrdim ionima alkalijksih metala, a meki sumporovi ili dušikovi atomi s mekim ionima prijelaznih metala. U tom smislu karakteristike ionofora, tj.

topologija liganda i broj i priroda kompleksirajućih heteroatoma ili skupina trebaju odgovarati karakteristikama kationa, tj. ionskom radijusu, „gustoći naboja“, koordinacijskom broju, intrinsičkoj prirodi (tvrdoća kationa metala, priroda i struktura organskih kationa, itd.).

U prepoznavanju iona, selektivnost je od velike važnosti; karakteristike ionofora (liganda), odnosno broj i priroda kompleksirajućih heteroatoma ili skupina trebaju odgovarati karakteristikama kationa tj. njegovom ionskom radijusu, „gustoći naboja“, koordinacijskom broju, itd.[81] Upravo stoga, pri dizajnu kaliksarenskog liganda potrebno je voditi računa ne samo o prirodi veznih skupina ugrađenih u kaliksarensku okosnicu već i o njihovom stereokemijskom rasporedu kojeg određuje konformacija i veličina kaliksarena. Što se tiče kompleksiranja kationa, za njih su se najpogodnijima pokazali esterski, amidni, ketonski, kiselinski te aminski derivati kaliksarena.

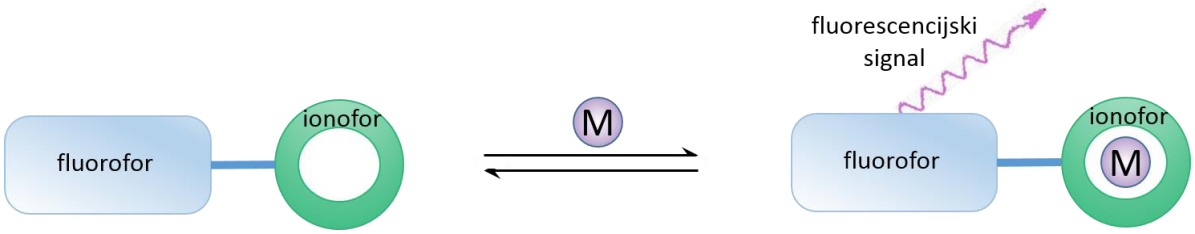
Termodinamički podaci koji se odnose na makrocikličke ligande najčešće se odnose na takve kompleksacijske procese, te su najčešće ograničeni na konstante stabilnosti nastalih kompleksa (dakle, i standardne Gibssove energije kompleksiranja).

2.2.5. Kaliksarenski fluorescentni senzori[1,81,82]

Učinkoviti kemosenzor mora objedinjavati svojstva selektivnog molekulskog prepoznavanja s javljanjem vrlo osjetljivog fizikalnog signala. Budući da su tehnike temeljene na fluorescenciji vrlo osjetljive, brze, selektivne te vrlo raznolike, senzori temeljeni na fluorescenciji vrlo su rašireni. Iako već postoji širok izbor fluorescentnih molekulskih senzora određenih primjena i mnogo ih je komercijalno dostupno, ipak još uvijek postoji potreba za poboljšanjem selektivnosti i osjetljivosti te minimiziranjem perturbacija u mikrookolišu koji se analizira.

Fluorimetrijski kationski senzor mora uključivati dvije komponente: fluorofor (signalni dio) i ionofor (selektivno prepoznavanje i vezanje supstrata), koji mogu biti dvije odvojene vrste ili kovalentno vezane u jednu molekulu, bilo direktno, bilo putem razdjelnika (engl. *Spacer*). Fluorofor djeluje kao prijenosnik signala – informaciju o prisustvu analita prevodi u optički signal koji je odraz promjena njegovih fotofizikalnih karakteristika: vezanjem analita, fluorescencija se može gasiti ili pojačavati (Slika 13). Dizajn ovakvih senzora zahtjeva posebnu brigu kako bi se zadovoljili kriteriji afiniteta i selektivnosti (prema načelima supramolekulske kemije). Promjene u fotofizikalnim svojstvima fluorofora pri interakciji s vezanim analitom

posljedica su perturbacije fluorofora procesima kao što su fotoinducirani prijenos elektrona (engl. *Photoinduced Electron Transfer*, PET), fotoinducirani prijenos naboja (engl. *Photoinduced Charge Transfer*, PCT), Försterov rezonantni prijenos energije (engl. *Förster Resonance Energy Transfer*, FRET), nastajanje ili nestajanje ekscimera ili ekcipleksa, itd. Kod ovih mehanizama gašenje fluorescencije u kompeticiji je s emisijom i to su tzv. dinamička gašenja fluorescencije.



Slika 13. Ilustracija principa rada fluorescentnog kationskog senzora.

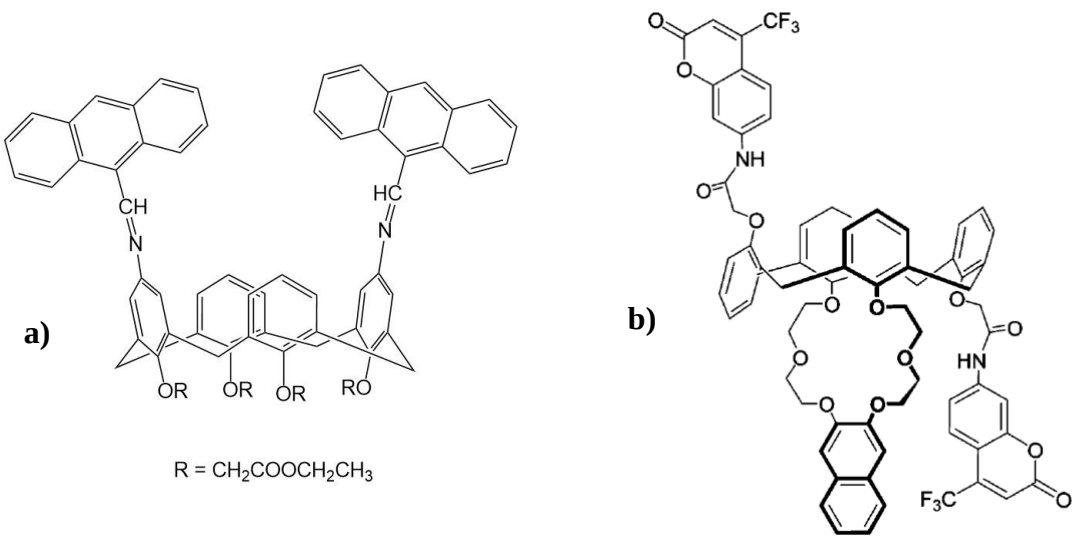
Fluorimetrijske su tehnike osjetljivije od fotometrijskih, što je potaklo proučavanje mnogih flourogenih kelirajućih reagensa. Otkriće krunastih etera i kriptanada krajem 1960-tih godina otvorilo je nove mogućnosti za kationsko prepoznavanje uz poboljšanu selektivnost, posebice za alkalijske ione za koje je nedostajalo selektivnih kelatora. Nekoliko godina kasnije javlja se ideja da se ti ionofori povežu s kromoforima ili fluoroforima kako bi nastali kromoionofori i fluoroionofluori. S tog stajališta, zbog specifičnog oblika molekula kaliksarena, vrlo je zanimljiva funkcionalizacija donjeg i/ili gornjeg oboda kaliksarenskog prstena fluorescentnim supstituentima.

Kao što je prethodno spomenuto, stabilnost kompleksa ovisi o mnoštvu faktora: prirodi kationa, prirodi otapala, temperaturi, ionskoj jakosti i u nekim slučajevima o pH. U prepoznavanju iona, selektivnost (tj. preferencijalno kompleksiranje određenog kationa u prisustvu drugih kationa) od presudne je važnosti. Nadalje, veza između ionofora i fluorofora vrlo je važan aspekt dizajna senzora, imajući na umu potragu za najvećom perturbacijom fotofizikalnih svojstava fluorofora vezanjem kationa. Ionofor može biti vezan na fluorofor putem razdjelnika, ali često pojedini atomi ili skupine koje sudjeluju u kompleksiranju pripadaju upravo fluoroforu. Stoga je selektivnost vezanja često rezultat čitave strukture. U strukturu fluoroionofora može biti uključeno više od jednog ionofora i/ili više od jednog fluorofora. Specifični oblik molekula kaliksarena i mogućnost njihova molekulskog dizajna

kako bi pokazali tražena svojstva čine kaliksarene vrlo zanimljivim molekulama domaćinima, posebice za selektivno vezanje kationa. Upravo stoga, kaliksareni se mogu vrlo efikasno koristiti kao kemosenzori. Brojni primjeri ilustriraju nevjerojatnu raznolikost fluoroionofora, a time i kaliksarenskih kemosenzora, dizajniranih za prepoznavanje kationa.[1,16]

H. Liu i sur. pripravili su kaliksarenski fluorescentni senzor temeljen na PET-u, selektivan za Ca^{2+} (Slika 14a).[17,83] Taj spoj sam ne fluorescira jer intramolekulski prijenos elektrona iz nepodijeljenog elektronskog para na iminskom (CH=N) dušikovom atomu na fotopobuđeni antracen gasi njegovu tipičnu fluorescenciju. Kada elektroni iz tog nepodijeljenog para sudjeluju u koordinaciji Ca^{2+}, oksidacijski potencijal amidne skupine znatno se povećava čime se onemogućava proces prijenosa elektrona. Posljedica toga je pojava fluorescencije, pa se vezanje Ca^{2+} može detektirati kao pojava intenzivnog emisijskog spektra antracena.

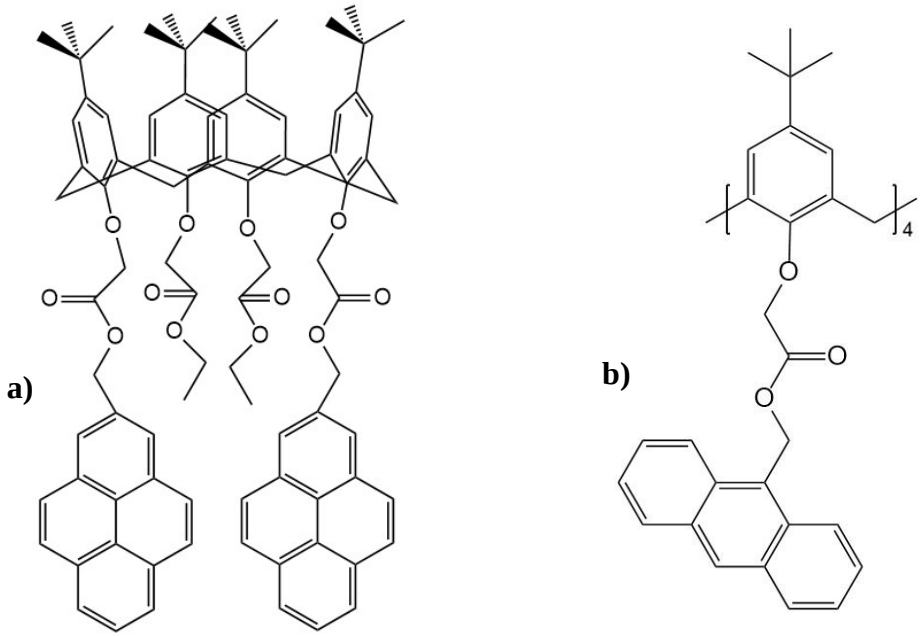
FRET fluorescencijski senzor za Cs^+ dizajnirali su M. H. Lee i sur. (Slika 14b).[84] Taj derivat kaliksarena sadrži dva kumarina i ima konformaciju 1,3-naizmjeničnog *stošca*, dok je naftalen na kaliksaren vezan preko krunastog etera koji efikasno veže Cs^+. Takav spoj ima strukturne karakteristike koje omogućuju FRET s pobuđenog donora (naftalena) na obližnji acceptor (kumarin). Pritom vezanje Cs^+ dovodi do pojačanja emisije kumarina budući da kompleksiranje uzrokuje potiskivanje PET–a s kisikovih atoma krunastog etera na naftalen. Zbog toga spektralno poklapanje između emisije naftalena i apsorpcije kumarina postaje veće, što se očituje pojačanjem fluorescencije.



Slika 14. Primjeri fluorescentnih kaliksarenskih senzora temeljenih na: **a)** PET–u (selektivan za Ca^{2+})[17,83] **b)** FRET–u (selektivan za Cs^+).[84]

Jedan od zanimljivih primjera derivata kaliksarena koji djeluje kao fluorescentni senzor je disupstituirani pirenski derivat kaliks[4]arena koji se pokazao selektivnim za Na^+ (Slika 15a).[85] T. Jin i T. Koyamaa priredili su taj derivat i ispitali njegova kompleksacijska svojstva i promjene u njegovoj fluorescenciji koje se javljaju uslijed kompleksiranja. Naime, u slobodom ligandu dvije pirenske podjedinice tvore intramolekulski ekscimer, dok dodatak Na^+ iona zbog preorijentacije karbonilnih skupina uslijed kompleksiranja povećava međusobnu udaljenost pirena, odnosno razara ekscimer. Stoga fluorescencijski spektar liganda pokazuje dualnu emisiju (odvojene vrpce koje odgovaraju emisiji ekscimera i monomera), a prisustvo Na^+ uzrokuje gašenje ekscimerne vrpce i pojačanje intenziteta fluorescencije monomerne vrpce.

Slično su D. Diamond i sur. pripravili fluorescentne derivate kaliksarena na način da su kombinirali specifičnu sposobnosti tetraestera kaliks[4]arena da kompleksiraju alkalijske katione s fotofizičkim svojstvima antracena kao učinkovitog fluorofora (Slika 15b).[86] Njihovo je istraživanje pokazalo drastično smanjenje intenziteta fluorescencije pri kompleksiranju Li^+ i Na^+ dok je dodatak K^+ imao suprotan efekt. Opaženo smanjenje inenziteta fluorescencije pripisano je interakciji antracenskih podjedinica kada se međusobno približe uslijed stvaranja kompleksa.



Slika 15. Primjer fluorescentnih kaliksarenskih senzora temeljenih na: **a)** stvaranju ekscimera (selektivan za Na^+)[85] **b)** FRET-u (selektivan za Cs^+).[86]

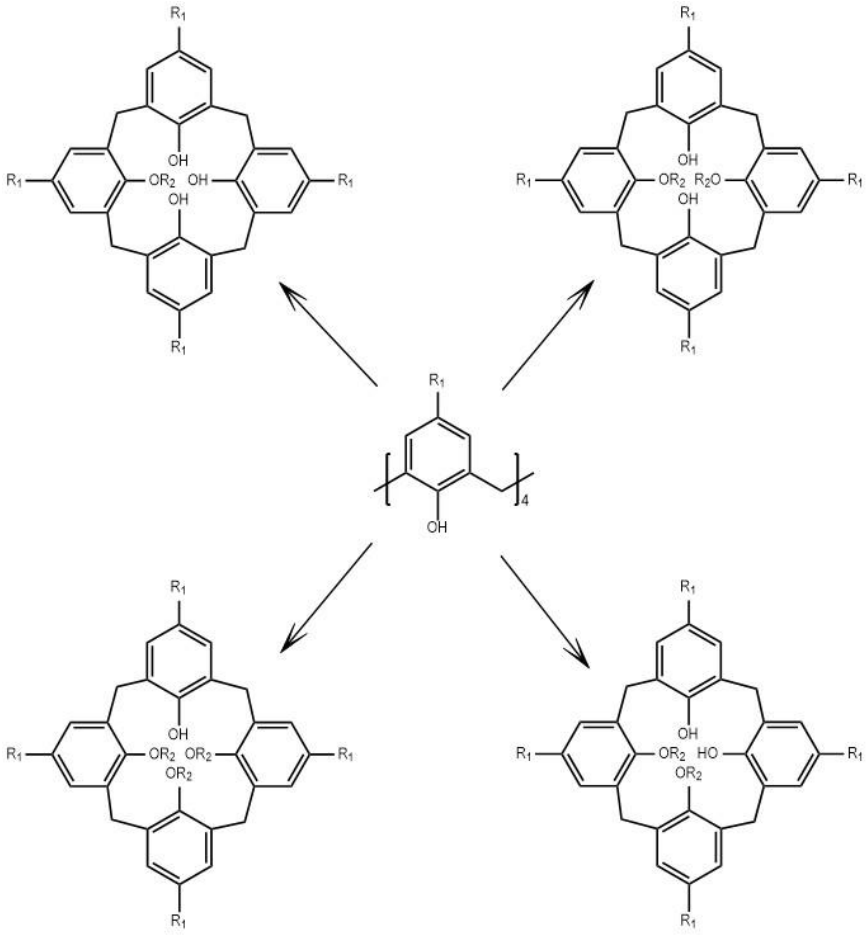
2.2.6. Funkcionalizacija kaliksarena

Kemijska modifikacija kaliksarena, osim što omogućuje kontrolu konformacije, uvođenjem dodatnih funkcionalnih skupina omogućuje i sintezu novih molekula domaćina. Dva su najvažnija načina modifikacije kaliksarena:

1) uvođenjem supstituenata na donjem obodu supstitucijom fenolnih hidroksilnih skupina
2) elektrofilnom supstitucijom u *p*-položaju u odnosu na fenolnu hidroksilnu skupinu (funkcionalizacija na gornjem obodu).[2]

O-alkilacija i *O*-acilacija svih OH–skupina kaliks[4]arena monofunkcionalnim reagensima daje tetraeterske, odnosno tetraesterske derivate. Funkcionalizacije donjeg oboda kaliksarena reakcijama eterifikacije i esterifikacije fenolnih hidroksilnih skupina najraširenije su i najistraživanije modifikacije kaliksarena. Još su Zinke i Zeigler objavili sintezu acetatnog estera kaliks[4]arena.[52] Kao što je ranije rečeno, uvođenje supstituenata na donjem obodu kaliksarena ograničava rotaciju oko Ar–CH_2–Ar veza što rezultira konformacijskom imobilizacijom, te je čak moguće izolirati sva četiri konformera.[72] Međutim, i male promjene u reakcijskim uvjetima mogu dovesti do promjena u ishodu reakcije; manje ili veće količine acilirajućeg reagensa, ekvivalenti reaktanata, upotrijebljena baza, otapalo utječu na konformaciju kaliksarena. Tetraalkilacija se općenito provodi uz suvišak alkilirajućeg reagensa u prisustvu jake baze (najčešće NaH) iako se također često koristi i slabija baza K_2CO_3.

Odabirom odgovarajućih reakcijskih uvjeta, direktno iz osnovnog *p-tert*-butilkaliks[4]arena mogu se dobiti i parcijalno (mono-, 1,2-di- ili 1,3-di-, te tri-) supstituirani produkti u dobrim do izvrsnim iskorištenjima (Slika 16). Ishod pojedine reakcije ovisi o nizu faktora poput korištenog otapala, baze, temperature, čak i *p*-supstituenata na kaliksarenu. Jedan od prvih primjera slektivne funkcionalizacije bio je onaj tribenzoata nesupstituiranog kaliks[4]arena[87] (kasnije su dobiveni i drugi triesteri u acetonitrilu korištenjem 1-metilimidazola kao baze[88]). Preostala OH–skupina može podlijeći eterifikaciji, pa se hidrolizom esterskih skupina mogu dobiti monoeteri.

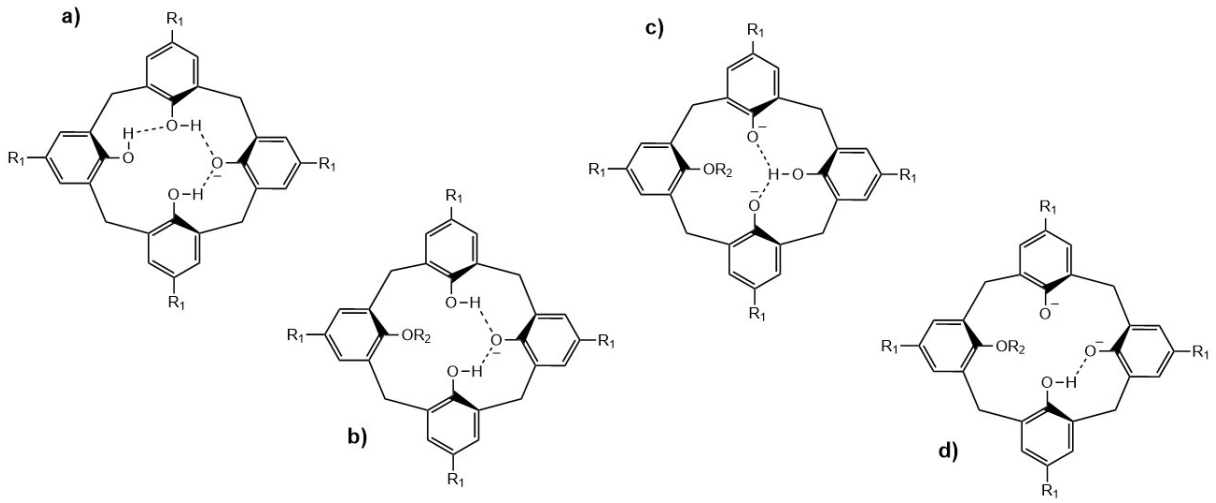


Slika 16. Mogućnosti selektivne funkcionalizacija kaliks[4]arena na donjem obodu korištenjem različitih reakcijskih uvjeta.

Direktna monoalkilacija može se provesti uz suvišak alkilirajućeg reagensa i K_2CO_3 (0,6 ekvivalenata u CH_3CN) ili CsF (1,2 ekvivalenata u DMF) kao vrlo slabe baze, ali i s NaH u toluenu ili $Ba(OH)_2$ u DMF-u. Još jedna mogućnost je kontrolirano cijepanje 1,3-dietera ili tetraetera s jednim ili tri ekvivalenta trimetilsilil jodida odnosno 1,3-diestera reakcijom s imidazolom.

Pokazano je da distalna dialkilacija kojom se dobiju 1,3-dieteri lakša od dobivanja proksimalnih 1,2-dietera. Pod uvjetima sličnim onima koji vode do nastanka monoetera, uz suvišak alkilirajućeg reagensa i dva ekvivalenta relativno slabe baze (npr. 1 mol K_2CO_3 po molu kaliksarena), nastaju 1,3-dieteri/diesteri, često u iskorištenjima čak i većim od onih dobivenih za analogne tetraetere/teraestere. Općenito je ova selektivnost alkilacije na donjem obodu najvećim dijelom posljedica različite kiselosti fenolnih OH–skupina. Naime, nedisocirani kaliks[4]aren ima četiri cirkularne vodikove veze. Iako bi to na prvi pogled ukazivalo na

otežanu disocijaciju prvog protona, monodisocijacija vodi do nastanka oksidnog aniona koji tvori još jače vodikove veze s preostalim OH–skupinama, pružajući dodatnu stabilizaciju (Slika 17a). Daljnja deprotonacija djelovanjem slabe baze odvijat će se na nasuprotnoj OH–skupini monoetera nastalog u prvom koraku čime se anion stabilizira dvjema intramolekulskim vodikovim vezama (Slika 17b), što je znatno povoljnije od deprotonacije susjedne OH–skupine koju bi stabilizirala samo jedna vodikova veza. Upravo stoga 1,3-disupstituriani kaliksareni mogu se pripraviti u vrlo visokim iskorištenjima. Međutim, deprotonacija pod djelovanjem jake baze (NaH u THF-u ili DMF-u) odvija se preko 2,4-dianiona ili trianiona (Slika 17c i 17d) što vodi do nastanka 1,2-disupstituiranih produkata. Ipak, iskorištenja ovih reakcija zbog steričkih su smetnji općenito manja u odnosu na iskorištenja reakcija dobivanja 1,3-dietera.[5,89] Alternativni put dobivanja 1,2-dietera je selektivno cijepanje susjednih eterskih skupina $TiBr_4$ kao što je to primjerice pokazano na tetraetilnom eteru *p*-tert-butilkaliks[4]arena.[90]



Slika 17. Stabilizacija aniona na donjem obodu kaliks[4]arena vodikovim vezama.

Supstituenti na kisikovim atomima uvedeni gore opisanim reakcijama na donji obod kaliksarena mogu se, naravno, dalje modificirati reakcijama hidrolize, transesterifikacije, aminolize, redukcije, i dr.

Osim funkcionalizacije donjeg, moguća je i funkcionalizacija gornjeg oboda kaliksarena. Jednostavno uklanjanje *tert*-butilnih skupina $AlCl_3$-kataliziranom transalkilacijom u prisustvu pogodnog akceptora poput toluena ili fenola, omogućuje pripravu širokog spektra kaliksarenskih derivata funkiconaliziranih na gornjem obodu. Ova reakcija ima važnu ulogu u kemiji kaliksarena budući da se naknadnom elektrofilnom supstitucijom u *p*-položaj mogu

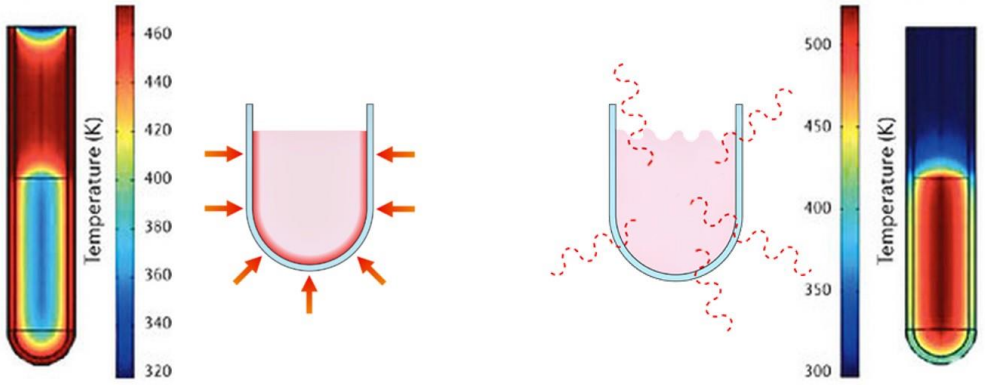
uvesti različiti supstituenti. Poznati su tako primjeri halogenacije, nitracije, sulfoklorinacije, klormetilacije, aminometilacije, Claissenove pregradnje alilnih etera, Friesove pregradnje i dr.[89] I u ovom slučaju, moguće je supstituirati samo određene *p*-položaje parcijalnom supstitucijom. Ona se postiže prethodnom selektivnom funkcionalizacijom OH–skupina koja se onda „prenosi“ na *p*-položaje, s obzirom da su fenolne podjedinice reaktivnije od fenol eterskih ili esterskih.

Osim dvije opisane modifikacije kaliksarena, još je nekoliko važnih reakcija poput oksidacije kaliksarena u kalikskinone i eliminacije OH–skupina ili njihove zamjene SH ili NH_2 skupinama.

2.3. Mikrovalovima potpomognuta sinteza[91–93]

Razvoj tehnologije mikrovalova potaknut je II. svjetskim ratom, kada su se počeli koristiti magnetroni za njihovo generiranje u radarima. P. Spencer primijetio je, radeći na magnetronima, da se čokoladica koju je imao u džepu za vrijeme eksperimenta rastopila što je pripisao upravo djelovanju mikrovalova. Daljnja istraživanja pokazala su da mikrovalovi mogu povećati temperaturu hrane mnogo brže u odnosu na konvencionalno zagrijavanje, što je naposljetku dovelo do razvoja mikrovalnih pećnica za korištenje u kućanstvima za zagrijavanje hrane. Paralelno su započela istraživanja usmjerena prema industrijskoj primjeni mikrovalne energije, pa se tako ona počela koristiti primjerice za ozračivanje ugljena kako bi se iz njega uklonio sumpor i druge nečistoće, za vulkanizaciju gume, za različite ekstrakcijske procese itd. U anorganskoj kemiji, mikrovalna tehnologija koristi se od kraja 1970-tih godina, dok je u organsku kemiju uvedena sredinom 1980-tih godina kada R. Gedey sa suradnicima objavljuje prvu primjenu mikrovalnog zagrijavanja za ubrzanje organskih sintetskih reakcija.[94] Na početku su se istraživanja u kemiji radila u kućanskim mikrovalnim pećnicama, što se pokazalo problematičnim budući da one nisu bile dizajnirane za laboratorijsku primjenu (uslijed korištenja kiselina i organskih otapala unutrašnjost bi brzo korodirala, nije bilo sigurnosne kontrole, mogućnosti podešavanja tlaka i temperature pa su i eksplozije bile česte…). Krajem 1980-tih godina započinje proizvodnja industrijskih mikrovalnih reaktora koji su doskočili tim problemima. Zahvaljujući tome, od sredine 1990-tih godina, broj znanstvenih publikacija vezanih uz mikrovalovima potpomognute organske reakcije značajno raste.

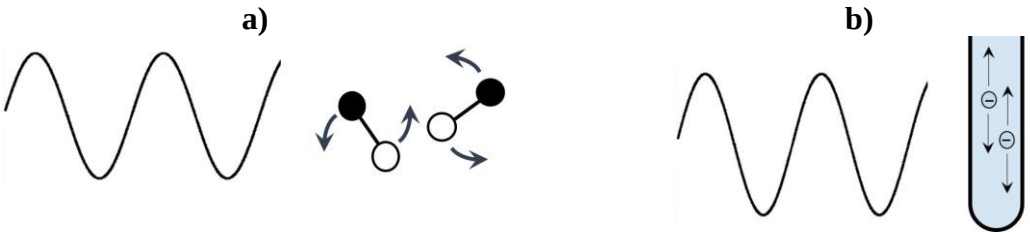
Općenito, većina organskih reakcija zahtijeva zagrijavanje što se može postići tradicionalnim metodama prijenosa topline poput uljnih kupelji, pješčanih kupelji i grijaćih kapa. Pri tom, vanjski izvor topline prvo kondukcijom zagrijava stjenke reakcijske posude koje onda zagrijavaju otapalo i reaktante koji su u njoj nalaze. Ove metode zagrijavanja su, međutim, poprilično spore i neefikasne te mogu uzrokovati pojavu temperaturnog gradijenta u uzorku budući da je temperatura reakcijske posude veća od temperature reakcijske smjese sve dok ne prođe dovoljno vremena da se uspostavi toplinska ravnoteža. Nasuprot tome, prilikom mikrovalnog zagrijavanja, mikrovalno zračenje prolazi kroz stjenke reakcijske posude i zagrijava samo reaktante i otapalo, ne i reakcijsku posudu (Slika 18). Kako ovaj proces ne ovisi o toplinskoj vodljivosti reakcijske posude rezultat je trenutno zagrijavanje reakcijske smjese, pri čemu je porast temperature uniforman kroz cijeli uzorak, što pak rezultira s manje nusprodukata i/ili produkata raspada. Također je pokazano da zagrijavanje mikrovalovima daje više temperature vrenja nekih otapala (čak i do 30 °C) u odnosu na konvencionalno zagrijavanje, što se naziva efektom superzagrijavanja (engl. *Superheating Effect*).



Slika 18. Termogrami sa shematskim prikazom zagrijavanja konvencionalnim metodama i pomoću mikrovalnog zračenja.[91,95]

Imajući na umu snagu prosječnog mikrovalnog reaktora, u sustav se u vrlo kratkom vremenu može dovesti velika količina energije u odnosu na uobičajene energije aktivacije. Upravo stoga rastu brzine reakcija i reakcijska iskorištenja; niz je primjera gdje su reakcije potpomognute mikrovalnim zračenjem i do 1000 puta brže u odnosu na reakcije gdje se zagrijavanje postiže konvencionalnim metodama.[96–98] Kratka reakcijska vremena i povećan doseg reakcije prednosti su organske sinteze potpomognute mikrovalovima.

Kao i svako drugo elektromagnetsko zračenje, i mikrovalno zračenje sastoji se od dvije komponente: električnog i magnetskog polja. Dok magnetska komponenta nema utjecaja na kemijske procese, električna komponenta mikrovalnog zračenja zaslužna za efekt zagrijavanja i to kroz dva različita mehanizma. Jedna od interakcija komponente električnog polja sa supstancom naziva se mehanizmom dipolne rotacije. Da bi supstanca pri ozračivanju mikrovalnim zračenjem generirala toplinu, ona mora posjedovati dipolni moment. Dipoli su osjetljivi na vanjsko električno polje pa će se tako i polarne molekule rotacijom pokušati orijentirati prema polju (Slika 19a). Međutim, tu preorijentaciju ometaju interakcije sa susjednim molekulama. Osim toga, velika brzina oscilacije izmjeničnog polja ne dozvoljava dipolima da se potpuno orijentiraju prema elektromagnetskom polju. Rezultat su trenje i sudari među molekulama što dovodi do oslobađanja topline. Niz je faktora koji u konačnici određuju učinkovitost zagrijavanja putem mehanizma dipolne rotacije: frekvencija zračenja, viskoznost otapala i dr.



Slika 19. Shematski prikaz: **a)** mehanizma dipolne rotacije **b)** mehanizma ionske provodnosti.

Druga važna interakcija komponente električnog polja s uzorkom je mehanizam kondukcije. Ako supstanca koja se zagrijava sadrži slobodne ione, oni će se pod utjecajem električnog polja početi gibati što uzrokuje trenutno zagrijavanje (Slika 19b). Pri višim temperaturama i ionska vodljivost je veća, pa prijenos energije postaje još učinkovitiji. Mehanizam ionske provodnosti mnogo je jača interakcija od mehanizma dipolne rotacije s obzirom na sposobnost generiranja topline.

2.3.1. Mikrovalovima potpomognute modifikacije kaliksarena

Zahvaljujući nizu prednosti pred konvencionalnom organskom sintezom, posljednjih je godina mikrovalovima potpomognuta sinteza postala široko primjenjivana, te je svoju primjenu našla i u reakcijama sinteze kaliksarena. To se prvenstveno odnosi na sintezu *p*-alkilkaliks[4]arena reakcijom kondenzacije *p*-alkiliranih fenola u prisustvu formaldehida koja se pokazala bržom i učinkovitijom u odnosu na konvencionalne metode sinteze.[99,100] Opisane su i sinteze kaliks[4]pirola[101] i resorcinarena[102] uz mikrovalnu aktivaciju, pri čemu su također postignuta bolja reakcijska iskorištenja uz znatno skraćivanje reakcijskog vremena.

Međutim, u literaturi se može naći tek neznatan broj radova u kojima su opisane modifikacije donjeg oboda kaliksarena korištenjem mikrovalnog zračenja.[103,104] Međutim, istraživanje koje su proveli S. K. Nayak i M. K. Choudhary pokazuje već poznate prednosti mikrovalovima potpomognute sinteze i na primjeru sinteze mono- i 1,3-dialkilnih etera kaliks[4]arena iz početnog *p-tert*-butilkaliks[4]arena.[103] Naime, pojedine sinteze konvencionalnim zagrijavanjem uz refluks trajale su od najmanje 24 sata pa do 120 sati, a njihova iskorištenja bila su između 49 i 65 %. S druge strane, istovjetna sinteza ponovljena je uz zagrijavanje mikrovalovima u trajanju od 30 minuta do 2,5 sata. U tim slučajevima, uz znatno skraćenje reakcijskog vremena, iskorištenja su bila između 72 i 85 %. Nadalje, pokazno je da u slučaju mikrovalovima potpomognute sinteze nema potrebe za bezvodnim uvjetima (što je od velike važnosti za konvencionalnu sintezu), a dobiveni kaliksarenski eteri imaju isključivo konformaciju *stošca*, što su također važne prednosti.

2.4. Termodinamika reakcija kompleksiranja kaliksarena

Proces nastanka kompleksa kaliksarena s metalnim kationom stehiometrije 1:1 može se prikazati reverzibilnom nekovalentnom reakcijom kompleksiranja:

$$\mathbf{M} + \mathbf{L} \rightleftharpoons \mathbf{ML} \qquad (1)$$

pri čemu je **L** kaliksarenski ligand (molekula domaćin), a M metalni kation (molekula gost). Ovdje i dalje u tekstu naboji su izostavljeni radi jednostavnosti.

Termodinamička stabilnost tako dobivenog kompleksa kvantitativno se opisuje konstantom stabilnosti kompleksa koja je jednaka standardnoj konstanti ravnoteže reakcije kompleksiranja:

$$K^{\ominus} = \frac{a_{\mathrm{ML}}}{a_{\mathrm{M}} a_{\mathrm{L}}} \tag{2}$$

Relativni aktiviteti sastojaka reakcijske smjese u funkcijskoj su ovisnosti s koncentracijom:

$$a_{\mathrm{B}} = \frac{\gamma_{\mathrm{B}} [\mathrm{B}]}{c^{\ominus}} \tag{3}$$

pri čemu je γ_{B} koeficijent aktiviteta sastojka B, a $c^{\ominus}$ je standardna koncentracija i iznosi 1 mol dm^{-3}. Konstanta ravnoteže sada se može napisati na slijedeći način:

$$K^{\ominus} = \frac{\gamma_{\mathrm{ML}} [\mathrm{ML}] c^{\ominus}}{\gamma_{\mathrm{M}} \gamma_{\mathrm{L}} [\mathrm{M}][\mathrm{L}]} = \frac{\gamma_{\mathrm{ML}} c^{\ominus}}{\gamma_{\mathrm{M}} \gamma_{\mathrm{L}}} K_c \tag{4}$$

Empirijska konstanta K_c uz temperaturu ovisi i o ionskoj jakosti otopine. Budući da tijekom eksperimenta može doći do nastajanja ili nestajanja nabijenih čestica, ionska jakost može varirati što bi prouzrokovalo i variranje vrijednosti konstante ravnoteže. To se može izbjeći dodatkom dovoljnog suviška inertnog elektrolita čime se ionska jakost održava približno stalnom. Tada se empirijska konstanta po iznosu razlikuje od standardne za vrijednost određenu iznosima koeficijenata aktiviteta sudionika reakcije, a empirijske su konstante stabilnosti za različite komplekse međusobno usporedive ako su određene pri istim uvjetima.

Vrijednost konstante stabilnosti kvantitativno opisuje termodinamičku stabilnost nastalog kompleksa. Vrijednosti ravnotežnih konstanti općenito, pa tako i konstanti stabilnosti, često su velike, pa je uobičajeno izražavati ih u logaritamskom obliku.

Standardna konstanta ravnoteže, $K^{\ominus}$, veličina je izvedena iz standardnog reakcijskog gradijenta Gibbsove energije, odnosno kemijskog potencijala. Budući da je $K^{\ominus}$ definirana pomoću ravnotežnih aktiviteta sudionika reakcije, pri standardnom tlaku, $p^{\ominus}$ = 10^5 Pa, ona ne ovisi o ravnotežnom kemijskom sastavu sustava, već samo o temperaturi. Za određivanje $K^{\ominus}$ iz bilo koje empirijske konstante potrebno je poznavati ovisnost relativnog aktiviteta sastojaka, a_{B}, o sastavu (odnosno ionskoj jakosti) otopine.

Konstante stabilnosti najčešće se određuju mjerenjem fizikalnih svojstava otopina koja ovise o koncentraciji prisutnih vrsta uz varijaciju odnosa koncentracija reaktanata. Na temelju dobivenih eksperimentalnih podataka, moguće je primjenom odgovarajućih računskih

postupaka doći do ravnotežnih koncentracija sudionika reakcije, a time i do odgovarajućih konstanti ravnoteže. Najčešće korištene eksperimentalne metode su spektrofotometrija i potenciometrija. Iako rjeđe, koriste se još i konduktometrija, kalorimetrija, spektrometrija NMR, fluorimetrija, radiometrija, polarografija, kinetička mjerenja, itd. Osjetljivost navedenih metoda je raznolika, pa odabir najpogodnije metode ovisi kako o karakteristikama sustava, tako i o granicama osjetljivosti odabrane metode.

Standardna konstanta stabilnosti kompleksa povezana je sa standardnom Gibbsovom energijom vezanja, $\Delta_r G^{\ominus}$ relacijom:

$$\Delta_r G^{\ominus} = -RT \ln K^{\ominus} \tag{5}$$

gdje je T apsolutna temperatura. Pri tome se Gibbsova energija može smatrati tendencijom molekula da tvore kompleks jedna s drugom. Budući da je standardna reakcijska Gibbsova energija povezana sa standardnim kemijskim potencijalom, $\Delta_r G^{\ominus}$ se može shvatiti i kao funkcija koja opisuje stabilnost kompleksa u odnosu na slobodnu molekulu gosta i nekompleksirani ligand.

Prema izrazu:

$$\Delta_r G^{\ominus} = \Delta_r H^{\ominus} - T\Delta_r S^{\ominus} \tag{6}$$

standardna Gibbsova energija može se rastaviti na entalpijski i entropijski doprinos.

Općenito, promjene entalpije pri kompleksiranju uglavnom su povezane s:

- interakcijama kation–ligand,
- solvatacijom metalnog iona, liganda i kompleksa u otopini,
- repulzijom među susjednim donorskim atomima,
- promjenom konformacije liganda.

Stabilizacija je najčešće entalpijski kontrolirana, ali u nekim slučajevima (kao za visoko solvatirane katione za koje je solvatacija važan korak u procesu kompleksiranja) stabilizacija može biti i entropijski kontrolirana. Čest je i entalpijsko-entropijski kompenzacijski efekt kada je porast entalpije popraćen povećanjem entropije i obrnuto.

2.4.1. Utjecaj otapala na reakcije kompleksiranja

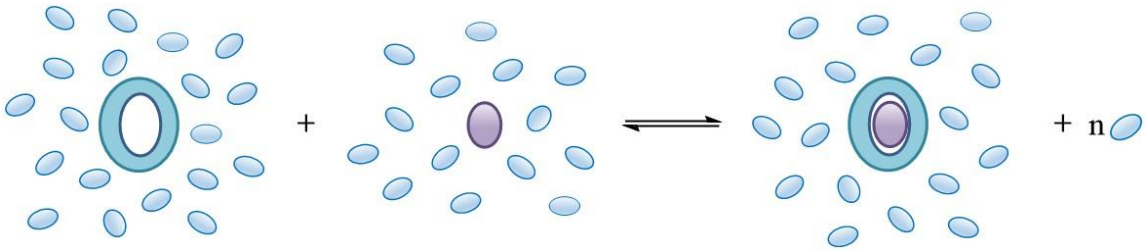
Solvatacija ima važan utjecaj na sve pojave u otopinama. Već dugo je poznato da otapala često utječu na kemijsku reaktivnost što uključuje primjerice pomak položaja kemijske ravnoteže (termodinamički aspekt) kao i znatne promjene u konstantama brzine reakcije (kinetički aspekt). Brojna fizikalna svojstva podložna su utjecaju otapala, što je posljedica razlika u solvataciji reaktanata i produkata (termodinamički efekti) ili reaktanata i aktiviranog kompleksa (kinetički efekti). Naime, svako svojstvo koje ovisi o elektronskoj strukturi imat će tendenciju da su mu očekivana vrijednost u otopini i ona u plinskoj fazi različite jer se solvatacijom mijenja elektronska struktura soluta. Pri tome se izraz solvatacija odnosi na okruženje svake otopljene molekule ili iona ljuskom od manje-više čvrsto povezanih molekula otapala. Solvatacijska ljuska koju čine molekule otapala oko molekule soluta ponekad se naziva cibotaktičkim područjem, a posljedica je intermolekulskih sila između soluta i otapala (bilo da se radi o specifičnim interakcijama poput vodikovih veza ili prijenosa elektrona, bilo o nespecifičnim interakcijama poput van der Waalsovih sila) što je posebice izraženo kod otopina elektrolita, budući da ioni djeluju jakim silama na molekule otapala. Izučavanje interakcija solut–otapalo još je kompliciranije kada se otapalo zamijeni smjesom otapala tj. kada se koriste miješana otapala jer nameće niz konceptualnih i eksperimentalnih poteškoća. Osim složenijih interakcija otapalo–otapalo koje se javljaju u miješanim otapalima, i interakcije solut–otapalo mnogo su složenije. Dodatni problem svakako predstavlja i mogućnosti preferencijalne solvatacije (PS) nekim od otapala prisutnih u smjesi, a javlja se gotovo uvijek kada se rade fizikalno-kemijska ispitivanja soluta u miješanim otapalima.

Budući da se najveći broj reakcija odvija upravo u tekućoj fazi, u otopinama, kontinuirano traje potraga za teorijama solvatacije i modelima koji bi omogućili ne samo kvalitativni već i kvantitativni opis solvatacijskih svojstava. Tradicionalno, solvatacija se proučava u kontekstu termodinamike. Osim toga, budući da se solvatacija proučava na molekulskoj odnosno mikroskopskoj razini, statistička mehanika pokazala se vrlo korisnom za utvrđivanje veze između solvatacije i drugih termodinamičkih veličina. Zahvaljujući računalnom pristupu te računima solvatacijskih svojstava temeljenim na kvantnomehaničkim modelima kroz posljednjih 30-ak godina postignut je izniman napredak u proučavanju solvatacije.

S obzirom da se utjecaj samog otapala na ravnotežu kompleksiranja ne može zanemariti, reakcija (1) mogla bi se podijeliti na niz zasebnih koraka:

a) desolvatacija metalnog kationa,
b) desolvatacija makrocikličkog liganda,
c) konformacijske promjene liganda,
d) stvaranje kompleksa između metalnog iona i makrocikličkog liganda,
e) solvatacija nastalog kompleksa,

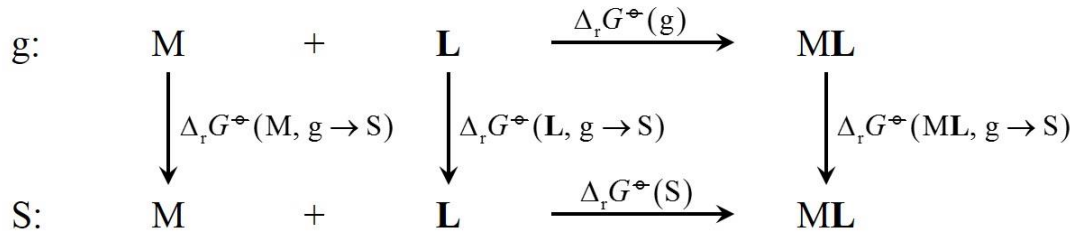
čime se utjecaj solvatacije odvaja od samog procesa kompleksiranja. Ova podjela na korake može se pojednostavniti pretpostavkom da nema razlike u konformaciji slobodnog i kompleksiranog liganda. U tom slučaju, solvatacija kationa najčešće je dominantni faktor. Interakcije ligand–kation kompetiraju solvataciji kationa, a ravnoteža između ova dva procesa određujući je faktor i za stabilnost i za selektivnost. Količina solvatacije, odnosno broj i položaj molekula otapala, kao i jakost sila otapalo–solut, jako varira ovisno o prirodi otapala. Ipak, ukupna površina makrocikličkog liganda i gosta u načelu se znatno smanji nakon formiranja kompleksa i dio molekula otapala se „oslobađa“ (Slika 20).



Slika 20. Shematski prikaz solvatacije liganda i gosta pri nastajanju kompleksa.

Desolvatacija molekula liganda i gosta (odnosno razaranje njihovih intermolekulskih veza s molekulama otapala) entalpijski su nepovoljne, ali je oslobađanje molekula otapala entropijski povoljan doprinos. S druge strane, solvatacija kompleksa entalpijski je povoljna, a fiksiranje molekula otapala entropijski je nepovoljno. Oslobađanje uređenih molekula otapala entropijski je povoljno.

Budući da desolvatacija označava prijelaz iz standardne idealne otopine koncentracije 1 mol dm^{-3} u stanje idealnog plina pri tlaku 10^5 Pa, dok solvatacija označava suprotan proces prijelaza iz stanja idealnog plina u otopinu, proces kompleksiranja može se prikazati termodinamičkim ciklusom kakav je dan na Slika 21.



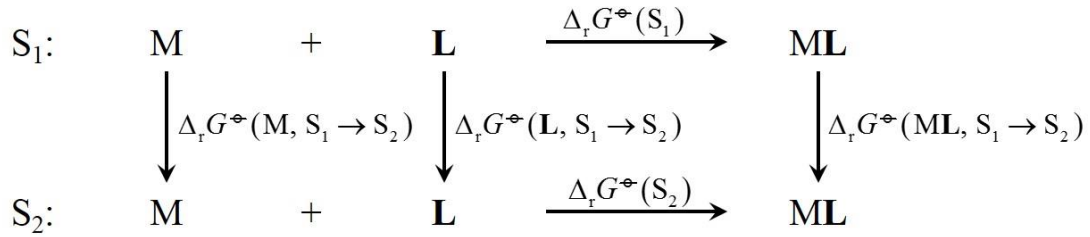
Slika 21. Termodinamički ciklus za reakciju makrocikličkog liganda s kationom metala u otopini.

Za takav ciklus, standardna Gibbsova energija kompleksiranja u otopini (S) može se povezati s odgovarajućom u plinskoj fazi (g) relacijom:

$$\begin{aligned}\Delta_r G^{\ominus}(\mathrm{S}) - \Delta_r G^{\ominus}(\mathrm{g}) = {} & \Delta_t G^{\ominus}(\mathbf{ML}, \mathrm{g} \rightarrow \mathrm{S}) \\ & -\Delta_t G^{\ominus}(\mathrm{M}, \mathrm{g} \rightarrow \mathrm{S}) \\ & -\Delta_t G^{\ominus}(\mathbf{L}, \mathrm{g} \rightarrow \mathrm{S})\end{aligned} \qquad (7)$$

gdje su $\Delta_r G^{\ominus}(\mathrm{S})$ i $\Delta_r G^{\ominus}(\mathrm{g})$ standardne Gibbsove energije kompleksiranja kationa metala, M, i liganda, **L**, u otopini odnosno u plinskoj fazi. $\Delta_t G^{\ominus}(\mathbf{ML}, \mathrm{g} \rightarrow \mathrm{S})$ je standardna Gibbsova energija solvatacije kompleksa M**L** (prijenos iz plinske faze u otopinu), a $\Delta_t G^{\ominus}(\mathrm{M}, \mathrm{g} \rightarrow \mathrm{S})$ i $\Delta_t G^{\ominus}(\mathbf{L}, \mathrm{g} \rightarrow \mathrm{S})$ standardne Gibbsove energije solvatacije kationa metala M, odnosno liganda **L**. Na isti način, osim standardne Gibbsove energije prijenosa, $\Delta_t G^{\ominus}$, može se doći i do ostalih termodinamičkih parametara prijenosa iz jednog otapala u drugo: standardne entalpije prijenosa, $\Delta_t H^{\ominus}$, i standardne entropije prijenosa, $\Delta_t S^{\ominus}$.

Međusobno povezivanje dvaju ciklusa poput onog prikazanog na Slici 21 za različita otapala S_1 i S_2 (Slika 22) daje usporedbu utjecaja solvatacije soluta (bilo domaćina bilo gosta bilo kompleksa) na reakcije kompleksiranja makrocikličkog liganda i kationa između dva otapala što se odražava upravo u termodinamičkim parametrima. Prema tome, neovisno o tome koji se sustav domaćin–gost ispituje, podaci o prijenosu između različitih reakcijskih medija ključni su parametri za razumijevanje i interpretaciju veznih svojstava makrocikličkih liganada. Ti parametri najčešće se dobivaju mjerenjima topljivosti i kalorimetrijskim mjerenjima.



Slika 22. Termodinamički ciklus za reakciju makrocikličkog liganda s kationom metala u dvama različitim otapalima.

Kao i u prethodnom slučaju, i za ciklus prikazan na Slici 22, Gibbsova energija reakcije kompleksiranja u otapalu S_1 može se povezati s odgovarajućom u nekom drugom otapalu S_2 relacijom:

$$\begin{aligned}\Delta_r G^{\ominus}(S_2) - \Delta_r G^{\ominus}(S_1) = {} & \Delta_t G^{\ominus}(\mathbf{ML}, S_1 \rightarrow S_2) \\ & -\Delta_t G^{\ominus}(M, S_1 \rightarrow S_2) \\ & -\Delta_t G^{\ominus}(\mathbf{L}, S_1 \rightarrow S_2)\end{aligned} \qquad (8)$$

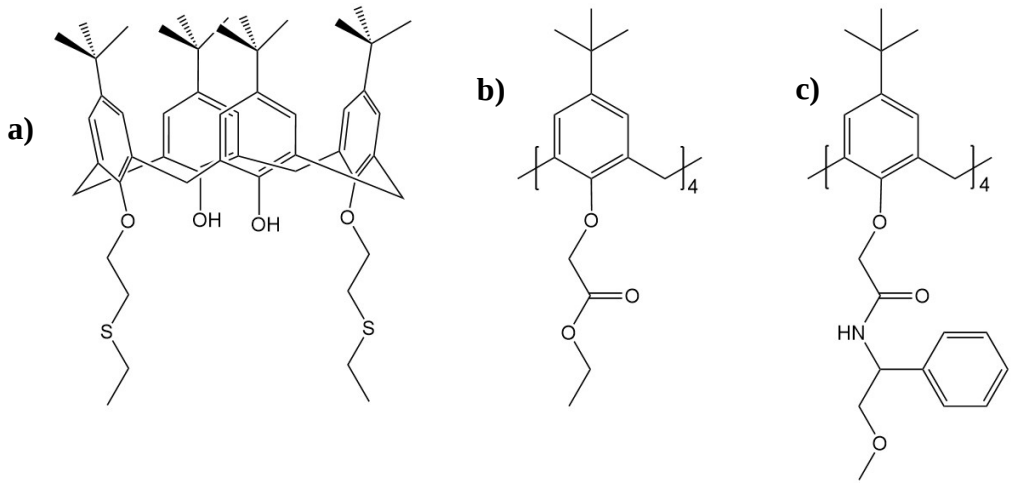
gdje su $\Delta_r G^{\ominus}(S_1)$ i $\Delta_r G^{\ominus}(S_2)$ standardne Gibbsove energije kompleksiranja kationa metala, M, i liganda, **L**, u otapalima S_1 i S_2, a $\Delta_t G^{\ominus}(M, S_1 \rightarrow S_2)$, $\Delta_t G^{\ominus}(\mathbf{L}, S_1 \rightarrow S_2)$ (M, $S_1 \rightarrow S_2$), i $\Delta_t G^{\ominus}(\mathbf{ML}, S_1 \rightarrow S_2)$ standardne Gibbsove energije prijenosa iz otapala S_1 u otapalo S_2 kationa metala, M, liganda, **L**, te kompleksa, M**L**.

A. F. Danil de Namor je sa suradnicima provela mnoga istraživanja kompleksiranja kationa s derivatima kaliks[4]arena, od kojih je znatan broj usmjeren na ulogu solvatacije gosta, domaćina i kompleksa u raznim otapalima.[7,105–107] Između ostalog, ta su i slična istraživanja[11,13,108] pokazala da derivati kaliks[4]arena stvaraju adukte s molekulama acetonitrila, vežući ga na gornjem obodu. Također je pokazan utjecaj otapala na selektivnost pojedinih derivata kaliksarena prema pojedinim kationima. Primjerice, za djelomično supstituirani etiltioetoksi derivat kaliks[4]arena (Slika 23a) primijećena je oko 1000 puta veća selektivnost prema Hg^{2+} u odnosu na Ag^{+} u acetonitrilu, dok je u metanolu ta selektivnost obrnuta. Isti spoj u *N*,*N*-dimetilformamidu ne veže navedene katione selektivno dok u propilen-karbonatu nije uopće primijećeno vezanje kationa.

Naime, kaliksareni zbog prisutnosti hidrofobne šupljine imaju veću mogućnost interakcije s molekulama otapala od ostalih makrocikličkih molekula. Inkluzijom molekule otapala u hidrofobnu šupljinu kaliksarena, pri čemu dolazi do preorganizacije hidrofilne

šupljine, vezno mjesto postaje sterički povoljnije. Takvo je djelovanje primijećeno tijekom mnogih istraživanja kompleksacijskih reakcija kaliksarena u konformaciji *stošca*, primjerice, izolirani su kompleksi Na^+ s tetraetilnim esterom kaliks[4]arena sa i bez ugrađene molekule acetonitrila odnosno metanola (Slika 23b).[87] Selektivno fotodekompleksiranje natrija iz hidrofilne šupljine uzrokuje trenutno otpuštanje molekule otapala vezane u hidrofobnoj šupljini, što dodatno pridonosi pojašnjavanju prirode alosteričkog efekta.[88]

Nadalje, ukoliko se uspoređuju acetonitril i metanol, kao najčešće aprotično i protično otapalo, na primjeru aminokiselinskog derivata kaliks[4]arena (Slika 23c) uočljivo je znatno smanjenje stabilnosti odgovarajućih kompleksa s alkalijskim kationima u metanolu u odnosu na acetonitril.[89] Do toga dolazi prvenstveno zbog vodikovih veza između molekula otapala i karbonilnih atoma kisika na veznom mjestu kaliksarena, pa se može reći da su molekule metanola u kompeticiji s metalnim kationima za vezno mjesto što smanjuje stabilnost kompleksa.[90]



Slika 23. Derivati kaliks[4]arena: **a)** di-etiltioetoksi; **b)** tetra-etilesterski; **c)** aminokiselinski.

2.4.2. Ionsko sparivanje

Svojstva elektrolitnih otopina pri višim koncentracijama soli upućuju na zaključak da se svi ioni ne mogu smatrati slobodnima, već je dio njih asociran u ionske parove. Nastajanje ionskog para između slobodnog kationa (M^+) i aniona (X^-), može se prikazati jednadžbom:

$$M^+(S) + X^-(S) \rightleftharpoons MX(S) \quad (9)$$

Osim toga, u takvim otapalima može doći i do stvaranja ionskog para između kompleksnog kationa ($M^+\mathbf{L}$) i aniona:

$$M^+\mathbf{L}(S) + X^-(S) \rightleftharpoons M^+\mathbf{L}X^-(S) \quad (10)$$

Međutim, taj proces uključuje poprilično veliki kation te je njegova tendencija stvaranja ionskih parova znatno manja u odnosu na slobodni metalni kation.[109]

Pojava ionskog sparivanja ima važan utjecaj na termodinamička, transportna, dielektrična i druga svojstva otopina elektrolita. To se, naravno, reflektira i na proces kompleksiranja jer da bi nastao kompleks s kaliksarenom najprije disocijacijom ionskog para mora nastati slobodni kation. Stoga proces ionskog sparivanja slobodnog kationa svakako treba uzeti u obzir pri određivanju konstanti stabilnosti kompleksa, dok se doprinos ionskog sparivanja kompleksnog kationa ukupnoj stabilnosti kompleksa može smatrati zanemarivim.

Zbog gore navedenog, u takvim sustavima nužno je odrediti konstantu ravnoteže ionske asocijacije K_A (konstanta ravnoteže reakcije 9). Podaci o ionskom sparivanju najčešće se dobivaju mjerenjem provodnosti pri niskim koncentracijama. Naime, molarne provodnosti otopina soli pri stalnom tlaku i temperaturi mogu se precizno mjeriti, a vrijednosti molarnih provodnosti daju uvid u udio soli koji se u otopini nalazi u obliku slobodnih iona odnosno u obliku ionskih parova. U literaturi se mogu naći konstante ravnoteže nastajanja ionskih parova u brojnim nevodenim otapalima za velik broj soli, najčešće pri 298,15 K.

Pojam ionskog sparivanja u otopinama elektrolita uveo je N. Bjerrum 1926. godine[110] kako bi dopunio Debye-Hückelovu[111] teoriju. Prema Bjerrumovom modelu elektrolit se sastoji od slobodnih iona i ionskih klastera (najčešće ionskih parova, ali ponekad i trimera, tetramera ili još složenijih klastera), za koje se pretpostavlja da sudjeluju u kemijskoj ravnoteži prema odgovarajućem zakonu o djelovanju masa. Otapalo se pri tome smatra bestrukturnim kontinuumom, dok su ioni tvrde nepolarizabilne sfere okarakterizirane svojim nabojem i radijusom (za razliku od Debye-Hückelove teorije gdje se ioni tretiraju kao točkasti naboji). Ionsko sparivanje u većini slučajeva ne uključuje klasičnu kemijsku asocijaciju pri kojoj dolazi do stvaranja kemijske veze. Elektrostatsko sparivanje, kako ga je Bjerrum definirao u svom modelu, samo je pogodan način predstavljanja jake coulombske interakcije pri malim međuionskim udaljenostima, gdje aproksimacija Debye-Hückelovog graničnog zakona ne

vrijedi. Jean-Claude Justice[112,113] pokazao je da je Bjerrumov model ionskog sparivanja u skladu sa statističkom termodinamikom i linearnim ireverzibilnim procesima te uzima u obzir više članove Debye-Hückelove granične teorije.[114] Mnoge moderne teorije provodnosti inkorporirale su Bjerrumov model ionskog sparivanja.

Bjerrumov model temelji se na izračunu gustoće vjerojatnosti nalaženja iona na nekoj udaljenosti od drugog iona. Ta gustoća vjerojatnosti ima minimum pri karakterističnoj kritičnoj vrijednosti q:

$$q = \frac{|z_1 z_2| e^2}{8\pi\varepsilon_0\varepsilon_r k_B T} \tag{11}$$

gdje su z_1 i z_2 nabojni brojevi kationa i aniona, e elementarni naboj, k_B Boltzmanova konstanta, T apsolutna temperatura, a ε_0 odnosno ε_r permitivnost vakuuma i relativna permitivnost otapala. Par suprotno nabijenih iona koji se nalaze na međusobnoj udaljenosti između udaljenosti najbližeg pristupa, σ, i kritične udaljenosti Bjerrum definira kao asocirani ionski par. Udio ionskih parova, ϕ, za simetrični binarni elektrolit, može se odrediti prema izrazu:

$$\phi = 4\pi C \int_{\sigma}^{q} r^2 \exp\left(\frac{2q}{r}\right) \mathrm{d}r \tag{12}$$

gdje je C brojevna koncentracija iona. Prema izrazu (11), smanjenje ε_r dovodi do povećanja q pri konstantnoj temperaturi. Drugim riječima, udio soli u otopini koja se nalazi u obliku ionskih parova raste sa smanjenjem permitivnosti otapala.[115] U uvjetima niske permitivnosti, visokih koncentracija iona ili njihove slabe solvatacije i sl. može doći do nastanka „agregata“ viših od ionskih parova kao što su trostruki (npr. $M^+X^-M^+$) ili čak četverostruki ioni.[116]

Stupanj disocijacije binarnog elektrolita (α) povezan je s molarnom provodnošću slobodnih iona ($\Lambda_{c\alpha}$) slijedećim izrazom:

$$\alpha = 1 - \phi = \frac{\Lambda}{\Lambda_{c\alpha}} \tag{13}$$

pri čemu je Λ stehiometrijska molarna provodnost. Procesu nastajanja ionskog para danom jednadžbom (9), može se pridružiti standardna kostanta ravnoteže $K_A^{\ominus}$:

$$K_A^{\ominus} = \frac{a_{MX}}{a_M a_X} = \frac{(1-\alpha)}{\alpha^2 (c/c^{\ominus}) \bar{\gamma}_{\pm}^2} \tag{14}$$

koja se može lako izračunati kada je poznat α (c predstavlja ukupnu koncentraciju elektrolita). Kombiniranjem izraza za $K_A^{\circ\circ}$ i α dolazi se do izraza koji povezuje molarnu provodnost koja se može eksperimentalno odrediti i standardne konstante asocijacije:

$$\Lambda = \frac{\Lambda_{c\alpha}}{1 + K_A^{\circ\circ}\left(c/c^{\circ\circ}\right)\alpha\bar{\gamma}_{\pm}^2} \tag{15}$$

gdje je prosječni koeficijent aktiviteta slobodnih iona:

$$\bar{\gamma}_{\pm}^2 = \exp\left[-2\kappa q/\left(1+\kappa R\right)\right] \tag{16}$$

Pri tome R predstavlja asocijacijsku udaljenost, tj. najmanju međusobna udaljenost dvaju slobodnih iona na koju mogu prići prije nego što nastane ionski par, a κ je Debyev parametar:

$$\kappa = 16\pi Nq\alpha c \tag{17}$$

Granična molarna provodnost, Λ_0, i konstanta asocijacije, K_A, u smjesama otapala (pri čemu se ne očekuju klasteri viši od ionskog para[117]) mogu se odrediti korištenjem modela provodnosti temeljenog na Lee-Wheatonovoj jednadžbi.[118] Za slučaj simetričnog elektrolita ona ima oblik:

$$\begin{aligned}\Lambda_{c\alpha} = \Lambda_0\left[1 + C_1\beta\kappa + C_2\left(\beta\kappa\right)^2 + C_3\left(\beta\kappa\right)^3\right] \\ -\left[\rho\kappa/\left(1+\kappa R\right)\right]\left[1 + C_4\beta\kappa + C_5\left(\beta\kappa\right)^2 + \kappa R/12\right]\end{aligned} \tag{18}$$

gdje Λ_0 odgovara molarnoj provodnosti slobodnih iona pri beskonačnom razrjeđenju, a $\beta = 2q$ (q je Bjerrumova kritična udaljenost). „Gustoća naboja“, ρ, definirana je kao:

$$\rho = \frac{Fe}{3\pi\eta_0} \tag{19}$$

pri čemu je F Faradayeva konstanta, a η_0 viskoznost medija. Koeficijenti $C_1 - C_5$ složene su funkcije varijable $t = \kappa R$, a dobivaju se prilagodbom podataka o provodnosti metodom najmanih kvadrata. Složenu Lee-Wheatonovu jednadžbu A. D. Pethybridge i S. S. Taba[119] znatno su pojednostavnili i skratili vrijeme potrebno za račun razvivši $C_1 - C_5$ u red potencija od t i ln t (LWPT model):

$$C_1 = -0,09753 + 0,08185t - 0,04144t^2 + 0,01114t^3 \quad (20)$$

$$C_2 = 0,11798 - 0,18737t + 0,09052t^2 - 0,02393t^3 + 0,08358\ln t \quad (21)$$

$$C_3 = -0,19454 + 0,39764t - 0,37557t^2 + 0,25118t^3 - 0,07843t^4 - 0,10296\ln t \quad (22)$$

$$C_4 = -0,04724 + 0,06445t - 0,07419t^2 + 0,01784t^3 + 0,12428\ln t + 0,09863t\ln t \quad (23)$$

$$C_5 = 0,84185 - 0,90051t + 0,07809t^2 - 0,05333t^3 + 0,50097\ln t + 0,45252t\ln t \quad (24)$$

Uvođenje LWPT modela (j. 18) u izraz (15) rezultira time da provodnost postaje funkcija koncentracije i tri veličine koje se mogu prilagođavati:

$$\Lambda = f\left(c; \Lambda_0, K_A^{\circ}, R\right) \quad (25)$$

Međutim, fiksiranjem parametra udaljenosti na Bjerrumovu kritičnu udaljenost, $R = q$, prema preporuci Justicea,[120] podaci o provodnosti postaju funkcija dva prilagodljiva parametra (Λ_0 i K_A°). Ovaj se model rješava iterativnim postupkom, računalnom optimizacijom prema Per Beroniusu,[121] na način da se Λ_0 i K_A° variraju dok se ne postigne minimalna rezidualna standardna devijacija:

$$\sigma_\Lambda^2 = \sum_{i=1}^{n} \frac{\left[\Lambda_i(\text{eksp}) - \Lambda_i(\text{rač})\right]^2}{n-m} \quad (26)$$

pri čemu je n broj eksperimentalnih podataka, a m je broj parametara koji se prilagođavaju modelu, u ovom slučaju 2.

3.EKSPERIMENTALNI DIO

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Sinteza

Svi spojevi pripravljeni u okviru ove doktorske disertacije okarakterizirani su spektroskopskim metodama (^{1}H i ^{13}C NMR, FTIR), spektrometrijom masa visokog razlučivanja (HRMS) i elementnom analizom. Spektri ^{1}H i ^{13}C NMR snimljeni su pri frekvencijama od 300 ili 600 MHz, odnosno 75 ili 150 MHz na instrumentu Bruker Avance u deuteriranim otapalima, s tetrametilsilanom (TMS) kao unutarnjim standardom. Kemijski pomaci izraženi su u δ/ppm vrijednostima (prema Me_4Si), a konstante sprege u Hz. U zagradama je naznačen oblik signala: (s) singlet, (d) dublet, (t) triplet, (q) kvartet i (m) multiplet.

Mikrovalovima potpomognute sinteze provedene su pomoću Milestone START S Microwave Labstation for Synthesis mikrovalnog reaktora.

Tališta su određena Köflerovim uređajem (Mikroheiztisch) za određivanje tališta i nisu korigirana.

Spektri IR snimljeni su pomoću FT-IR ABB Bonem MB 102 spektrofotometra tehnikom KBr pastile.

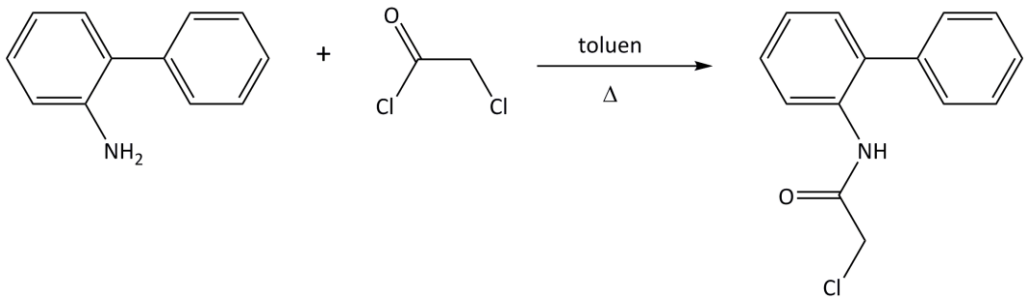
Tankoslojna kromatografija je provedena na staklenim pločama ili folijama silikagela Kiesergel 60 F245, „Merck“. Mrlje su okarakterizirane pomoću UV zračenja (254 i 365 nm) te para joda, vrijednosti R_f su približne.

HRMS spektri snimljeni su pomoću 4800 MALDITOF/ TOF (Applied Biosystems, Inc., Foster City, CA, USA) masenog spektrometra.

Sve kemikalije korištene u sintezi spojeva bile su *p.a.* čistoće i korištene su bez dodatnog pročišćavanja, a otapala su pročišćena standardnim postupcima čišćenja i sušenja.[122]

3.1.1. Priprava ishodnih spojeva

3.1.1.1. Priprava 2-(kloracetamido)bifenila

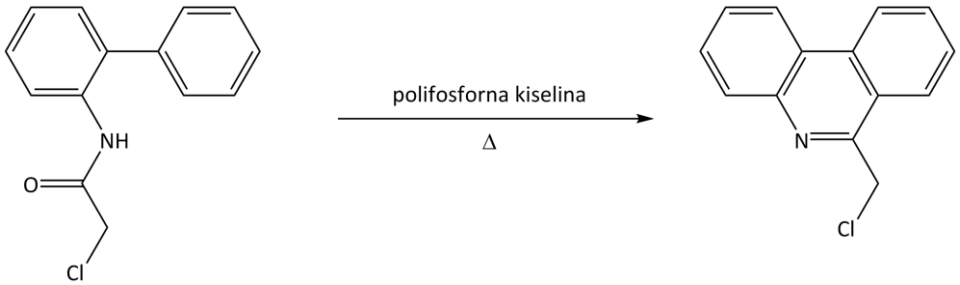


Shema 1. Sinteza 2-(kloracetamido)bifenila.

2-(kloracetamido)bifenil sintetiziran je po modificiranom propisu iz ref. 123, prikazanom na Shemi 1.

U okruglu dvogrlu tikvicu od 50 cm^3 stavljeno je 5,01 g 2-aminobifenila (30,0 mmol) i 32,0 cm^3 toluena, te je miješano uz hlađenje na ledu oko pola sata. Nakon toga je uz miješanje na sobnoj temperaturi dodano 2,6 cm^3 kloroacetil klorida (32,5 mmol; 10 % suvišak). Reakcija je zatim provođena na uljnoj kupelji na 80 °C 3 sata. Otapalo je upareno, a suhi ostatak prekristaliziran iz sustava eter/petroleter. Dobiveno je 5,70 g bijelo-smeđih igličastih kristala (2-(kloracetamido)bifenila. Iskorištenje reakcije bilo je 87,35 %. Snimljeni ^1H NMR spektar odgovara literaturnim podacima.[124]

3.1.1.2. Priprava 6-(klormetil)fenantridina

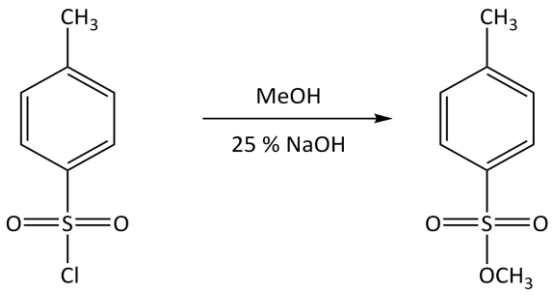


Shema 2. Sinteza 6-(klormetil)fenantridina.

2-(kloracetamido)bifenil sintetiziran je po modificiranom propisu iz ref. 125 i ref. 123, prikazanom na Shemi 2.

U okruglu tikvicu od 100 cm^3 stavljeno je 3,97 g 2-(kloracetamido)bifenila (16,2 mmol) i približno 40 cm^3 polifosforne kiseline. Reakcijska smjesa zagrijavana je jedan sat na temperaturi od 140 °C do 160 °C. Vruća otopina izlivena je na komadiće leda (oko 250 cm^3 leda) i zalužena koncentriranom NaOH do pH ≈ 9. Nastali bijelo-sivkasti talog odfiltriran je preko Büchnerovog lijevka, ispran destiliranom vodom do pH = 7 i prekristaliziran iz etanola. Dobiveno je 3,09 g svijetlosmeđih igličastih kristala (6-(klormetil)fenantridina. Iskorištenje reakcije bilo je 83,88 %. Snimljeni ^{1}H NMR spektar odgovara vrijednostima iz literature.[124]

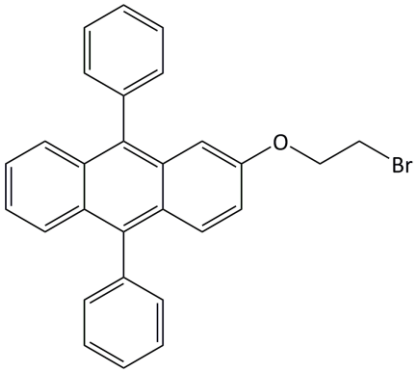
3.1.1.3. Priprava metil-tosilata



Shema 3. Sinteza metil-tosilata.

Metil tosilat sintetiziran je po modificiranom propisu iz ref. 123, prikazanom na Shemi 3. U trogrlu tikvicu opremljenu termometrom i lijevkom za dokapavanje stavljeno je 7,6 cm^3 metanola i 6,00 g *p*-toluensulfonil klorida (31,5 mmol) te je uz miješanje i hlađenje na ledenoj kupelji dodavana 25 % otopina NaOH (5,04 g), kap po kap, pazeći da temperatura reakcijske smjese bude između 23 i 27 °C. Nakon dodatka lužine pH je ≈ 8. Stajanjem preko noći slojevi su se odijelili. Donji, esterski sloj koji sadrži metil tosilat, ispran je dva puta vodom, dva puta 5 %-tnom otopinom natrijeva karbonata te ponovno vodom. Nakon ispiranja, esterski sloj destiliran je pod sniženim tlakom (vakuum destilacija uz p ≈ 10 mm Hg). Temperatura vrelišta metil tosilata (160 °C / 10 mm Hg), kao i ^{1}H NMR spektar odgovara literaturnim podacima.[123]

3.1.1.4. Priprava 2-(2-brometoksi)-9,10-difenilantracena



Slika 24. Struktura 2-(2-brometoksi)-9,10-difenilantracena.

Kao ishodni spoj za sintezu difenilantracenskih derivata kaliksarena poslužio je 2-(2-brometoksi)-9,10-difenilantracen koji je ranije sintetiziran u Laboratoriju za supramolekulsku i nukleozidnu kemiju Instituta Ruđer Bošković.[126] Sirovi smolasti produkt 2-(2-brometoksi)-9,10-difenilantracena uparen je do suha kako bi se uklonili ostatci otapala. Ostatak je otopljen u malo diklormetana i nanesen na ploče za preparativnu kromatografiju koje su razvijane u 2 % MeOH/CH_2Cl_2. Izolirane su dvije frakcije: produkt 2-(2-brometoksi)-9,10-difenilantracen čija je struktura potvrđena ^{1}H NMR spektroskopijom te početni (neizreagirani) 2-metoksi-9,10-difenilantracen.

^{1}H NMR spektar ($CDCl_3$, 300 MHz); δ_H / ppm:
3,59 (t, 2H, –CH_2Br); 4,17 (t, 2H, O–CH_2); 6,86 (d, 1H, J = 2,44 Hz); 7,0 (d, 1H, J = 9,360 Hz, J = 2,69 Hz); 7,30 (m, 2H); 7,47 (m, 4H); 7,60 (m, 9H).

3.1.2. Priprava derivata kaliks[4]arena klasičnom sintezom

3.1.2.1. Priprava 5,11,17,23-tetra-*tert*-butil-25,27-(bis(6-fenantridinilmetoksi)-26,28-dihidroksikaliks[4]arena (1)

Derivat kaliksarena sintetiziran je po modificiranom propisu iz ref. 127.

U okrugloj tikvici suspendirano je u 20 cm^3 suhog acetonitrila 0,20 g 5,11,17,23-tetra-*tert*-butil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren (0,3 mmol) i 0,43 g kalijeva karbonata (3,1 mmol). Suspenzija je miješana 45 minuta na sobnoj temperaturi u atmosferi argona. Zatim je dodano 0,49 g kalijeva jodida (2,6 mmol) i 0,15 g 6-(klormetil)fenantridina (0,7 mmol). Dobivena suspenzija miješana je uz refluks u atmosferi argona još 48 sati. Nakon što se ohladila, reakcijska smjesa je uparena pod sniženim tlakom na rotacijskom uparivaču, a suhi ostatak otopljen u diklormetanu i tri puta ekstrahiran vodom kako bi se uklonile soli. Diklormetanski sloj uparen je pod sniženim tlakom. Sirovi ostatak otopljen je u minimalnoj količini diklormetana i zatim trituriran metanolom. Kao produkt izoliran je sitni bijeli kristalinični talog. Filtriranjem je dobiveno 0,20 g bijelog taloga spoja **1** što je potvrđeno ^{1}H i ^{13}C NMR spektrima. Iskorištenje reakcije je 62,50 %.

R_f (MeOH : CH_2Cl_2 = 5 : 95): 0,28

ϑ_t = (205–207) °C

Elementna analiza: 83,67 % C, 7,20 % H, 2,88 % N
izračunano za $C_{72}H_{74}N_2O_4$ (1031,39): 83,85 % C, 7,32 % H, 2,72 % N.

IR spektar (KBr); $\tilde{\nu}_{max}$ / cm^{-1}:
3400, 3080, 2960, 2860, 1610, 1590, 1490, 1460, 1390, 1360, 1300, 1200, 1120, 1100, 1010, 980, 870, 820, 756, 750, 730, 720.

^{1}H NMR spektar ($CDCl_3$, 600 MHz); δ_H / ppm:
0,98 (s, 18H, C–$(CH_3)_3$); 1,23 (s, 18H, C–$(CH_3)_3$); 3,22 (d, 4H, J_{AB} = 13,16 Hz, Ar–CH_2–Ar, H_a); 4,42 (d, 4H, J_{AB} = 13,10 Hz, Ar–CH_2–Ar, H_b); 5,69 (s, 4H, F–CH_2); 6,80 (s, 4H, Ar); 6,97 (s, 4H, Ar); 7,29 (t, 2H, J = 7,51 Hz, F–H9); 7,57 (t, 2H, J = 7,56 Hz, F–H8);

7,61 (m, 4H, F–H2); 7,68 (s, 2H, OH); 8,16 (m, 2H, F–H4); 8,47 (m, 2H, F–H1); 8.51 (d, 2H, J = 8,16 Hz, F–H10).

^{13}C NMR spektar ($CDCl_3$, 150 MHz); δ_C / ppm:
30,78; 31,47; 31,96; 33,57; 33,73; 78,1; 121,20; 121,78; 121,90; 124,71; 124,89; 125,60; 126,76; 127,08; 127,43; 127,84; 128,51; 130,22; 130,50; 132,72; 132,75; 141,10; 143,23; 146,70; 150,77; 151,51; 156,08.

HRMS: m / z [**1**+H]$^+$: 1031,5729
izračunano za $C_{72}H_{74}N_2O_4$: 1031,5721.

3.1.2.2. Priprava 5,11,17,23-tetra-*tert*-butil-25,26,27,28-tetrakis-(6-fenantridinilmetiloksi)kaliks[4]arena (2)

Derivat kaliks[4]arena sintetiziran je po modificiranom propisu iz ref. 123 i 127. U tikvici od 50 cm^3 opremljenoj povratnim hladilom i klor-kalcijevom cijevi u 25 cm^3 bezvodnog acetona suspendirano je 0,64 g 5,11,17,23-tetra-*tert*-butil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]arena (1,0 mmol), 5,41 g kalijeva karbonata (39,2 mmol) te miješano oko jedan sat na sobnoj temperaturi u atmosferi argona. Zatim je dodano 1,78 g 6-(klormetil)fenantridina (7,8 mmol) i 1,30 g kalijeva jodida (7,8 mmol) te je nastavljeno miješanje u atmosferi argona uz refluks oko 8 sati te još dva dana na sobnoj temperaturi, zaštićeno od danjeg svjetla. Reakcijska smjesa profiltrirana je preko Büchnerovog lijevka, talog ispran diklormetanom, a matičnica uparena pod sniženim tlakom. Nakon uparavanja sirovi viskozni ostatak trituriran je bezvodnim metanolom pri čemu je nastao bjelkasti talog netopiv u vrućem metanolu. Dobiveni talog prekristaliziran je iz acetonitrila; filtriranjem je dobiveno 1,19 g bijelog taloga spoja **2** što je potvrđeno IR, ^{1}H i ^{13}C NMR spektrima te HRMS-om. Iskorištenje reakcije je 42,92 %.

R_f (MeOH : CH_2Cl_2 = 10 : 90): 0,26

ϑ_t = (210–212) °C

Elementna analiza: 85,24 % C, 6,51 % H, 3,94 % N

izračunano za $C_{100}H_{92}N_4O_4$ (1413,82): 84.95 % C, 6.56 % H, 3.96% N.

IR spektar (KBr); $\tilde{\nu}_{max}$ / cm^{-1}

3067, 2958, 2865, 1615, 1580, 1530, 1478, 1460, 1450, 1392, 1303, 1238, 1195, 1126, 1068, 1037, 995, 947, 870, 820, 759, 727.

^{1}H NMR spektar ($CDCl_3$, 600 MHz); δ_H / ppm:

0,98 (s, 36H, C–$(CH_3)_3$); 2,49 (d, 4H, J_{AB} = 12,93 Hz, Ar–CH_2–Ar, H_a); 4,09 (d, 4H, J_{AB} = 12,69 Hz, Ar–CH_2–Ar, H_b); 5,41 (s, 8H, F–CH_2); 6,54 (s, 8H, Ar); 7,35 (t, 4H, *J* = 7,62 Hz, F–H8); 7,55 (m, 4H, F–H2); 7.57 (m, 4H, F–H3), 7,63 (t, 4H, *J* = 7.69 Hz, F–H9); 8,00 (m, 4H, F–4); 8,41 (d, 4H, *J* = 8,18 Hz, F–H7); 8,48 (m, 4H, F–H1); 8,53 (d, 4H, *J* = 8,42 Hz, F–H10).

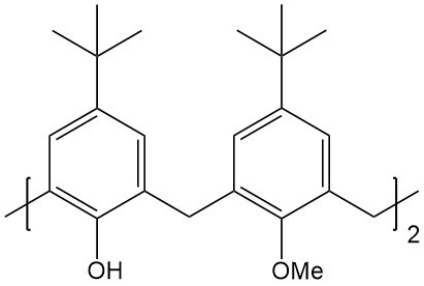
^{13}C NMR spektar ($CDCl_3$, 150 MHz); δ_C / ppm:

31,40; 31,76; 33,73; 75,59; 121,86; 121,89; 124,08; 124,96; 125,60; 126,74; 127,04; 127,84; 128,36; 130,19; 130,24; 132,74; 133,59; 143,62; 144,20; 153,46; 158,1.

HR-MS: *m / z* [**2**+H]$^+$: 1413,7220

izračunano za $C_{100}H_{92}N_4O_4$: 1413,7190.

3.1.2.3. Priprava 5,11,17,23-tetra-*tert*-butil-25,27-dihidroksi-26,28-dimetoksikaliks[4]arena



Slika 25. Struktura 5,11,17,23-tetra-*tert*-butil-25,27-dihidroksi-26,28-dimetoksikaliks[4]arena.

Derivat kaliks[4]arena sintetiziran je po modificiranom propisu iz ref. 123.

U okruglu tikvicu stavljeno je 3,72 g kalijeva karbonata (26,9 mmol), 0,56 g metil tosilata (3,0 mmol) i 60 cm^3 acetonitrila te je dobivena suspenzija miješana oko sat vremena na sobnoj temperaturi u atmosferi argona. Reakcijskoj smjesi je nakon toga dodano 0,99 g 5,11,17,23-tetra-*tert*-butil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]arena (1,5 mmol) suspendiranog u 15 cm^3 toluena. Sve zajedno miješano je uz refluks, na uljnoj kupelji, 24 sata te još 24 sata na sobnoj temperaturi. Reakcijska smjesa profiltrirana je preko Büchnerovog lijevka, a matičnica uparena pod sniženim tlakom do suha. Dobiveni bijeli talog refluksiran je 2 sata u otopini kalijeva hidroksida koncentracije 4 mol dm^{-3} te ostavljen stajati na sobnoj temperaturi preko noći. Nastali bijeli talog odfiltriran je preko Büchnerovog lijevka, ispran vodom i prekristaliziran iz sustava diklormetan/metanol. Dobiveno je 0,83 g bijelih kristala 5,11,17,23-tetra-*tert*-butil-25,27-dihidroksi-26,28-dimetoksikaliks[4]arena. Iskorištenje reakcije je 80,08 %. Snimljeni ^1H NMR spektar i temperatura taljenja odgovaraju vrijednostima u literaturi.[123]

3.1.2.4. Priprava 5,11,17,23-tetra-*tert*-butil-25,27-bis(6-fenantridinilmetiloksi)-26,28-dimetoksikaliks[4]arena (3)

Derivat kaliks[4]arena sintetiziran je po modificiranom propisu iz ref. 123.

U okruglu tikvicu stavljeno je 0,79 g 5,11,17,23-tetra-*tert*-butil-25,27-dihidroksi-26,28-dimetoksikaliks[4]arena (1,2 mmol) i 40 cm^3 bezvodnog dimetilformamida te je miješano oko 5 minuta u atmosferi argona na ledenoj kupelji. Zatim je dodano 0,12 g 80 %-tne suspenzije NaH u parafinskom ulju te nastavljeno miješati oko 5 minuta na ledenoj kupelji te još pola sata na sobnoj temperaturi. Nakon toga, dodano je 1,10 g 6-(klormetil)fenantridina (4,8 mmol) te nastavljeno miješati ponovno na ledenoj kupelji jedan sat i zatim na sobnoj temperaturi 4 dana. U reakcijsku smjesu dodano je par kapi vode i sve zajedno upareno pod sniženim tlakom do suha. Nakon uparavanja suhi ostatak otopljen je u diklormetanu, a neotopljene soli su odfiltrirane. Organski sloj uparen je do suha, a dobiveni sirovi ostatak prekristaliziran je iz suhog metanola. Dobiveno je 0,82 g bijelog taloga (spoj **3**). Iskorištenje reakcije je 66,72 %.

R_f (MeOH : CH_2Cl_2 = 5 : 95): 0,50

ϑ_t = (223–225) °C

Elementna analiza: 83,67 % C, 7,20 % H, 2,88 % N

izračunano za $C_{74}H_{78}N_2O_4$ (1059,42): 83,89 % C, 7,42 % H, 2,64% N.

IR spektar (KBr); $\tilde{\nu}_{max}$ / cm^{-1}:

3067, 2958, 2866, 1614, 1585, 1480, 1462, 1392, 1361, 1304, 1193, 1121, 1100, 1016, 980, 870, 820, 760, 730, 724.

^{1}H NMR spektar ($CDCl_3$, 600 MHz); δ_H / ppm:

0,39; 0,80; 1,05; 1,30 (4s, 36H); 2,89; 3,30; 3,39 (3s, 6H); 3,00; 3,61; 3,86; 3,99; 4,29 (5d, 8H); 5,32; 5,45 (2s, 4H); 6,40; 6,78; 6,92; 6,97; 7,04 (5s, 8H); 7,49; 7,72; 7,80; 8,13; 8,37; 8,60 (6m, 16H)

^{13}C NMR spektar ($CDCl_3$, 150 MHz); δ_C / ppm:

30,57; 31,08; 31,35; 31,51; 31,68; 33,60; 34,08; 34,11; 37,61; 37,63; 57,83; 60,17; 76,61; 77,03; 121,93; 122,13; 124,38; 124,65; 125,23;

126,33; 126,99; 127,16; 127,33; 128,59; 130,43; 131,77; 132,03; 132,87; 133,03; 133,10; 133,25; 135,93; 143,66; 143,71; 144,12; 144,36; 144,53; 145,11; 154,79; 154,83; 157,31

HRMS: *m / z* [**3**+H]$^+$: 1059.6012
izračunano za $C_{74}H_{78}N_2O_4$: 1059.6034

***** zapažen multiplicitet signala potječe od smjesa nekoliko konformera liganda **3** u otopini $CDCl_3$ pri sobnoj temperaturi (detaljan opis u poglavlju 4, Rezultati i rasprava).

3.1.2.5. Priprava 5,11,17,23-tetra-*tert*-butil-25-(9,10-difenilantracen-2-iloksietoksi)-26,27,28-trihidroksikaliks[4]arena (4)

U okruglu tikvicu stavljeno je 0,68 g kalijeva karbonata (4,9 mmol), 0,27 g kalijeva jodida (1,6 mmol), 0,36 g 5,11,17,23-tetra-*tert*-butil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks-[4]arena (0,6 mmol) i 18 cm^3 acetonitrila te je dobivena suspenzija miješana uz refluks u atmosferi argona oko 2 sata. Reakcijskoj smjesi nakon toga dodano je 0,31 g 2-(2-brometoksi)-9,10-difenilantracena (0,7 mmol) te je nastavljeno miješanje uz refluks, na uljnoj kupelji zaštićeno od svjetla, još 24 sata. Nakon toga, miješanje je nastavljeno na sobnoj temperaturi još 4 dana. Reakcijska smjesa zatim je uparena do suha, ostatak dopunjen većom količinom vode kako bi se uklonile soli, a dobiveni žuti talog odfiltriran i prekristaliziran iz etanola. Iskorištenje reakcije je 36,13 %.

R_f (MeOH : CH_2Cl_2 = 5 : 95): 0,99

ϑ_t = (155–157) °C

IR spektar (KBr) $\tilde{\nu}_{max}$ / cm^{-1}:
3329, 3055, 2957, 2870, 1627, 1455, 1484, 1391, 1364, 1293, 1205, 1125, 999, 942, 872, 753, 703.

^{1}H NMR spektar ($CDCl_3$, 600 MHz); δ_H / ppm:
1,19 (s, 9H, C–$(CH_3)_3$); 1,20 (s, 18H, C–$(CH_3)_3$); 1,20 (s, 9H, C–$(CH_3)_3$); 3,36 (d, 2H, J = 5,57 Hz, Ar–CH_2–Ar, H_a); 3,39 (d, 2H, J = 4,89 Hz, Ar–CH_2–Ar, H_a); 4,18 (d, 2H, J = 13,59 Hz, Ar–CH_2–Ar, H_b); 4,42 (m, 2H, O–CH_2–CH_2–O); 4,45 (d, 2H, J = 12,98 Hz, Ar–CH_2–Ar, H_b); 4,48 (m, 2H, O–CH_2–CH_2–O); 6,96 (d, 2H, J = 2,24 Hz); 7,00 (s, 2H); 7,02 (d, 1H, J = 2,43 Hz); 7,03 (d, 2H, J = 2,26 Hz); 7,08 (s, 2H); 7,19 (d, 1H, , J = 9,51 Hz); 7,29 (m, 2H); 7,48 (m, 2H); 7,53 (m, 4H); 7,62 (m, 7H); 9,32 (s, 2H, –OH); 10,10 (s, 1H, –OH).

^{13}C NMR spektar ($CDCl_3$, 150 MHz); δ_C / ppm:
17,90; 30,53; 30,74; 30,91; 30,97; 31,20; 31,62; 32,48; 57,96; 65,60; 73,57; 103,34; 119,52; 123,69; 124,66; 125,10; 125,19; 125,44; 125,97; 126,00; 126,24; 126,56; 126,95; 127,00; 127,16; 127,87; 128,18; 128,29; 128,55; 29,96; 10,37; 130,81; 133,13; 134,73; 136,78; 138,61; 138,82; 142,54; 142,93; 143,89; 147,38; 147,75; 147,83; 148,76; 155,03.

HRMS: m/z [**4**+H]$^+$: 120,5682
izračunano za $C_{77}H_{76}O_5$: 1020,5687.

3.1.2.6. Priprava 5,11,17,23-tetra-*tert*-butil-25-(9,10-difenilantracen-2-iloksietoksi)-26,27,28-tris(etiloksikarbonilmetoksi)kaliks[4]arena (5)

U 10 cm^3 bezvodnog acetona suspendirano je 0,16 g kalijeva karbonata (1,2 mmol), a dobivena suspenzija miješana je na sobnoj temperaturi oko 1 sat. Zatim je suspenziji dodano 0,20 g 5,11,17,23-tetra-*tert*-butil-25-(9,10-difenilantracen-2-iloksietoksi)-26,27,28-trihidroksikaliks[4]arena (**4**) (0,2 mmol) i 0,2 cm^3 brometil acetata (1,5 mmol). Reakcijska smjesa miješana je uz refluks u atmosferi argona 7 dana, nakon čega je profiltrirana, a filtrat uparen do suha. Dobiveni suhi ostatak prekristaliziran je iz etanola. Izolirano je 0,13 g blijedo žutog taloga spoja **5**. Iskorištenje reakcije je 54,07 %.

R_f (MeOH : CH_2Cl_2 = 5 : 95): 0,26

ϑ_t = (124–126) °C

IR spektar (KBr) $\tilde{\nu}_{max}$ / cm^{-1}:
3057, 2958, 2869, 1757, 1735, 1626, 1477, 1453, 1391, 1367, 1296, 1279, 1231, 1187, 1127, 1068, 1031, 872, 755, 704.

^{1}H NMR spektar ($CDCl_3$, 600 MHz); δ_H / ppm:
1,07 (s, 9H, C–$(CH_3)_3$); 1,07 (s, 18H, C–$(CH_3)_3$); 1,07 (s, 9H, C–$(CH_3)_3$); 1,20 (t, 4H, *J* = 7,13 Hz); 1,24 (t, 5H, *J* = 7,01 Hz); 1,29 (t, 1H, , *J* = 7,14 Hz); 3,12 (d, 2H, *J* = 12,92 Hz); 3,17 (d, 2H, *J* = 12,91 Hz); 3,72 (q, 3H, , *J* = 6,86 Hz); 4,01 (m, 4H); 4,13 (q, 2H, *J* = 7,12 Hz); 4,21 (q, 1H, , *J* = 7,11 Hz); 4,31 (t, 2H, , *J* = 4,71 Hz); 4,35 (t, 2H, , *J* = 4,34 Hz); 4,62-4,87 (m, 11H); 6,76 (s, 8H, Ar); 6,93 (d, 1H, *J* = 2,34 Hz); 7,11 (d, 1H, *J* = 9,51 Hz, *J* = 2,43 Hz); 7,29 (m, 2H); 7,46 (d, 2H, *J* = 6,80 Hz); 7,48 (d, 2H, *J* = 6,87 Hz); 7,53 (m, 2H); 7,59 (m, 6H); 7,65 (d, 1H, *J* = 8,35 Hz).

^{13}C NMR spektar ($CDCl_3$, 150 MHz); δ_C / ppm:
13,53; 13,67; 30,87; 30,92; 31,04; 31,36; 33,33; 59,76; 66,51; 70,81; 70,89; 72,04; 103,34; 119,54; 123,52; 124,58; 124,65; 124,85; 125,92; 126,03; 126,53; 126,91; 126,94; 127,86; 128,05; 128,09; 128,14; 129,87; 130,56; 130,75; 130,78; 132,89; 132,91; 132,93; 133,24; 134,37; 136,65; 138,68; 138,96; 144,48; 144,62; 152,51; 152,57; 152,90; 155,65; 169,90; 169,98.

HRMS: *m* / *z* [**5**+H]$^+$: 1278,6789
izračunano za $C_{84}H_{94}O_{11}$: 1278,6790.

3.1.2.7. Priprava 5,11,17,23-tetra-*tert*-butil-25-(9,10-difenilantracen-2-iloksietoksi)-26,27,28-tris(*N*,*N*-dietil-karbamoilmetoksi)kaliks[4]arena (6)

U 10 cm^3 bezvodnog acetona suspendirano je 0,47 g kalijeva karbonata (3,4 mmol) i 0,17 g 5,11,17,23-tetra-*tert*-butil-25-(9,10-difenilantracen-2-iloksietoksi)-26,27,28-trihidroksi-kaliks[4]arena (**4**) (0,2 mmol), a dobivena je suspenzija miješana na sobnoj temperaturi oko pola sata. Suspenziji je zatim dodano 0,23 g kalijeva jodida (1,4 mmol) i 0,18 g *N*,*N*-dietilkloroacteamida (1,1 mmol). Reakcijska smjesa miješana je uz refluks u atmosferi argona 7 dana, nakon čega je profiltrirana, a filtrat uparen do suha. Dobiveni suhi ostatak otopljen je u malo diklormetana i nanesen na ploče za preparativnu kromatografiju koje su razvijane u sustavu otapala metanol/diklormetan (2 %). Izolirani produkt prekristaliziran je iz etanola čime je dobiveno 0,10 g žutog taloga. Iskorištenje reakcije je 42,51 %.

R_f (MeOH : CH_2Cl_2 = 5 : 95): 0,33

ϑ_t = (197–198) °C

IR spektar (KBr) $\tilde{\nu}_{max}$ / cm^{-1}:
3060, 2961, 2871, 1652, 1481, 1453, 1385, 1363, 1280, 1230, 1195, 1128, 1054, 948, 911, 869, 848, 819, 790.

^{1}H NMR spektar ($CDCl_3$, 600 MHz); δ_H / ppm:
1,03 (t, 6H, CH_3); 1,09 (s, 9H, C–$(CH_3)_3$); 1,11 (s, 9H, C–$(CH_3)_3$); 1,19 (s, 18H, C–$(CH_3)_3$); 1,21 (t, 12 H, CH_3); 3,02 (m, 4H); 3,15 (m, 2H); 3,20 (q, 2H); 3,25 (d, 2H, *J* = 12,28 Hz, H_b); 3,40 (m, 6H, N–CH_2^a); 3,70 (q, 6H, N–CH_2^b); 4,23 (d, 2H, *J* = 14,09 Hz, ???); 4,31 (m, 2H, O–CH_2–CH_2–O); 4,33 (s, 1H); 4,37 (m, 2H, O–CH_2–CH_2–O); 4,53 (s, 2H); 4,56 (d, 2H, *J* = 12,42 Hz, H_b); 4,74 (d, 2H, *J* = 14,09 Hz, H_b); 6,90 (s, 1H); 6,98 (d, 1H, *J* = 9,49 Hz; *J* = 2,51 Hz); 7,02 (s, 2H); 7,07 (s, 2H); 7,14 (s, 4H); 7,31 (m, 2H); 7,42 (d, 2H, *J* = 7,39 Hz); 7,45 (d, 2H, *J* = 7,39 Hz); 7,59 (m, 9H).

^{13}C NMR spektar ($CDCl_3$, 150 MHz); δ_C / ppm:
12,49; 12,55; 13,52, 13,84; 29,35; 29,86; 30,71; 30,82; 33,51; 33,61; 33,68; 40,23; 40,52; 66,13; 73,12; 73,48; 74,92; 103,70; 118,64; 123,84; 124,93; 125,09; 125,25; 125,31; 125,34; 125,87; 126,58; 126,93; 127,11; 127,94; 128,00; 128,22; 128,53; 130,57; 130,77; 133,83; 134,06; 134,22; 134,31; 136,87; 138,38; 138,78; 146,63; 147,41; 147,62; 149,41; 149,93; 150,03; 155,03; 166,27; 166,85.

HRMS: *m* / *z* [**6**+H]$^+$: 1382,8141
izračunano za $C_{90}H_{109}N_3O_8$: 1382,8107.

3.1.2.8. Priprava 5,11,17,23-tetra-tert-butil-25-(9,10-difenilantracen-2-iloksietoksi)-26,27,28-tris(*N*-etil-karbamoilmetoksi)kaliks[4]arena (7)

U okrugloj tikvici, 0,30 g 5,11,17,23-tetra-*tert*-butil-25-(9,10-difenilantracen-2-iloksietoksi)-26,27,28-tris(etiloksikarbonilmetoksi)kaliks[4]arena (**5**) (0,2 mmol) otopljeno je u 7 cm^3 etilamina. Dobivena svijetložuta otopina ostavljena je u začepljenoj tikvici na sobnoj temperaturi 7 dana. Reakcijska smjesa uparena je do suha, a suhi ostatak prekristaliziran iz apsolutnog etanola. Dobiveno je 255 mg žutog taloga spoja **7**; iskorištenje reakcije je 76,04 %.

R_f (MeOH : CH_2Cl_2 = 5 : 95): 0,27

ϑ_t = (164–165) °C

IR spektar (KBr) $\tilde{\nu}_{max}$ / cm^{-1}:
3374, 3329, 2960, 1656, 1540, 1478, 1455, 1361, 1296, 1199, 1126, 1044, 872, 753, 703.

^{1}H NMR spektar ($CDCl_3$, 600 MHz); δ_H / ppm:
0,86 (s, 8H, C–$(CH_3)_3$); 0,94 (s, 8H, C–$(CH_3)_3$); 1,03 (t, 6H); 1,22 (t, 4H); 1,24 (s, 16H); 1,38 (t, 2H); 3,05 (q, 1H); 3,18 (d, 2H, *J* = 12,91 Hz);

3,23 (d, 2H); 3,27 (m, 4H,); 3,44 (m, 2,5H,); 4,03 (t, 2H); 4,25 (t, 2H); 4,36 (d, 2H); 4,37 (s, 1H); 4,39 (d, 2H); 4,56 (d, 2H, J = 12,77 Hz); 4,73 (d, 2H, J = 14,45 Hz); 5,29 (s, 1H); 6,52 (s, 2H); 6,62 (s, 2H); 6,92 (d, 1H); 7,01 (d, 4H, J = 10,89 Hz); 7,14 (m, 3H); 7,30 (m, 2H); 7,45 (m, 4H); 7,54 (m, 2H); 7,60 (m, 5H); 7,66 (m, 2H); 7,93 (t, 1H, NH).

^{13}C NMR spektar ($CDCl_3$, 150 MHz); δ_C / ppm:
14,29; 30,62; 30,64; 31,01; 33,53; 33,73; 33,78; 65,54; 72,74; 73,74; 74,87; 76,30; 76,51; 76,72; 103,44; 118,75; 123,88; 124,74; 124,90; 125,05; 125,48; 125,78; 125,94; 126,03; 126,57; 126,86; 127,10; 127,94; 128,20; 128,33; 129,02; 130,06; 130,22; 130,66; 130,89; 131,90; 133,12; 133,12; 133,56; 134,67; 136,97; 138,32; 138,64; 145,46; 151,85; 153,00; 154,85; 168,35; 169,35.

HRMS: m / z [**7**+H]$^+$: 1276,7361
izračunano za $C_{84}H_{97}N_3O_8$: 1276,7342.

3.1.3. Priprava derivata kaliks[4]arena mikrovalovima potpomognutom sintezom

3.1.3.1. Priprava 5,11,17,23-tetra-tert-butil-25,27-(bis(6-fenantridinilmetoksi)-26,28-dihidroksikaliks[4]arena (1)

U okrugloj tikvici od 50 cm^3 opremljenoj povratnim hladilom i klor-kalcijevom cijevi suspendirano je 0,30 g 5,11,17,23-tetra-*tert*-butil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]arena (0,5 mmol), 1,903 g kalijeva karbonata (13,8 mmol), 0,21 g 6-(klormetil)fenantridina (0,92 mmol) i 0,31 g kalijeva jodida (1,8 mmol) u 20 cm^3 acetonitrila. Dobivena suspenzija prvo je 45 minuta miješana na sobnoj temperaturi nakon čega je podvrgnuta mikrovalnom zračenju maksimalne snage 500 W do temperature 82 °C kroz 2 h i 30 min. Reakcijska smjesa je uparena pod sniženim tlakom na rotacijskom uparivaču, a suhi ostatak otopljen u diklormetanu i tri puta ekstrahiran vodom kako bi se uklonile soli. Diklormetanski sloj ponovno je uparen pod sniženim tlakom, a sirovi ostatak otopljen u minimalnoj količini diklormetana iz

čega je trituriranjem s etanolom dobiven sitni kristalnični bijeli talog. Filtriranjem je izolirano 0,34 g spoja **1** što je potvrđeno ^{1}H i ^{13}C NMR spektroskopijom. Iskorištenje reakcije je 87,50 %.

3.1.3.2. Priprava 5,11,17,23-tetra-*tert*-butil-25-(9,10-difenilantracen-2-iloksietoksi)-26,27,28-trihidroksikaliks[4]arena (4)

U okrugloj tikvici od 50 cm^3 opremljenoj povratnim hladilom i klor-kalcijevom cijevi suspendirano je 0,14 g 2-(2-brometoksi)-9,10-difenilantracena (0,3 mmol), 0,65 g kalijeva karbonata (4,7 mmol), 0,10 g 5,11,17,23-tetra-*tert*-butil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]arena (0,2 mmol) i 0,21 g kalijeva jodida (1,3 mmol) u 10 cm^3 acetonitrila. Dobivena suspenzija je uz miješanje podvrgnuta mikrovalnom zračenju maksimalne snage 500 W do temperature 82 °C kroz 2 h. Reakcijska smjesa zatim je profiltrirana i isprana diklormetanom, a dobiveni filtrat uparen pod sniženim tlakom na rotacijskom uparivaču. Suhi ostatak otopljen je u diklormetanu i tri puta ekstrahiran vodom kako bi se uklonile soli. Diklormetanski sloj uparen je pod sniženim tlakom, a sirovi ostatak otopljen je u malo diklormetana i nanesen na ploče za preparativnu kromatografiju koje su razvijane u smjesi otapala heksan/diklormetan 50 %. Izolirano je 0,09 g spoja **4** što je potvrđeno ^{1}H i ^{13}C NMR spektrima. Iskorištenje reakcije je 55,50 %.

3.1.3.3. Priprava 5,11,17,23-tetra-*tert*-butil-25-(9,10-difenilantracen-2-iloksietoksi)-26,27,28-tris(etiloksikarbonilmetoksi)kaliks[4]arena (5)

U okrugloj tikvici od 50 cm^3 opremljenoj povratnim hladilom i klor-kalcijevom cijevi suspendirano je 0,14 g 5,11,17,23-tetra-*tert*-butil-25-(9,10-difenilantracen-2-iloksietoksi)-26,27,28-trihidroksikaliks[4]arena (**4**) (0,1 mmol), 0,46 g kalijeva karbonata (3,3 mmol), 0,14 g brometil acetata (0,9 mmol) i 0,16 g kalijeva jodida (0,9 mmol) u 10 cm^3 acetonitrila. Dobivena suspenzija je uz miješanje podvrgnuta mikrovalnom zračenju maksimalne snage 500 W do temperature 82 °C kroz 2 h i 30 min. Reakcijska smjesa zatim je uparena do suha, a dobiveni ostatak otopljen u diklormetanu i tri puta ekstrahiran vodom kako bi se uklonile soli. Diklormetanski sloj uparen je pod sniženim tlakom, a sirovi ostatak prekristaliziran je iz

etanola. Filtriranjem je dobiveno 0,11 g spoja **5** što je potvrđeno ^{1}H i ^{13}C NMR spektroskopijom. Iskorištenje reakcije je 78,15 %.

3.1.3.4. Priprava 5,11,17,23-tetra-*tert*-butil-25-(9,10-difenilantracen-2-etoksi)-26,27,28-tris(*N*,*N*-dietil-karbamoilmetoksi)kaliks[4]arena (6)

U okrugloj tikvici od 50 cm^3 opremljenoj povratnim hladilom i klor-kalcijevom cijevi suspendirano je 0,10 g 5,11,17,23-tetra-*tert*-butil-25-(9,10-difenilantracen-2-iloksietoksi)-26,27,28-trihidroksikaliks[4]arena (**4**) (0,1 mmol), 0,27 g kalijeva karbonata (2,0 mmol), 0,10 g *N*,*N*-dietilkloroacteamid (0,6 mmol) i 0,13 g kalijeva jodida (0,8 mmol) u 10 cm^3 acetonitrila. Dobivena suspenzija je uz miješanje podvrgnuta mikrovalnom zračenju maksimalne snage 500 W do temperature 82 °C kroz 4 h. Reakcijska smjesa zatim je profiltrirana i isprana diklormetanom, a dobiveni filtrat je uparen pod sniženim tlakom na rotacijskom uparivaču. Suhi ostatak otopljen je u diklormetanu i tri puta ekstrahiran vodom kako bi se uklonile soli. Diklormetanski sloj uparen je pod sniženim tlakom, a sirovi ostatak otopljen u malo diklormetana i nanesen na ploče za preparativnu kromatografiju koje su razvijane u sustavu otapala heksan/diklormetan 50 %. Izolirani produkt prekristaliziran je iz apsolutnog etanola što je rezultiralo s 0,07 g žućkastog taloga spoja **6** što je potvrđeno ^{1}H i ^{13}C NMR spektrima. Iskorištenje reakcije je 53,24 %.

3.2. Istraživanje kompleksacijskih svojstava derivata kaliks[4]arena

3.2.1. Materijali

Za pripravu otopina u kompleksacijskim eksperimentima korištene su sljedeće soli: litijev perklorat (Sigma Aldrich, 99,99 %), natrijev perklorat (Sigma Aldrich, 98+ %), kalijev perklorat (Merck, *p.a.*), rubidijev nitrat (Sigma, 99,7 %), rubidijev klorid (Sigma, 99 %), cezijev nitrat (Sigma, 99,5 %), cezijev klorid (Sigma, 99 %), magnezijev perklorat (Aldrich, 99 %), kalcijev perklorat (Aldrich, 99 %), stroncijev perklorat (Aldrich, *p.a.*) i barijev perklorat (Fluka,

p.a.). Otapala, acetonitril (Merck, Uvasol i Baker, HPLC Grade) te metanol (Baker, HPLC Grade i Sigma-Aldrich, 99,9 %, Spectrophotometric Grade) korištena su bez dodatnog pročišćavanja. U potenciometrijskim mjerenjima kao inertni elektrolit korišten je tetraetilamonijev perklorat (Fluka, *p.a.*).

Perkloratni ion se često koristi radi njegove nesklonosti stvaranju kompleksa te praktički nema utjecaja na druge kemijske ravnoteže. Međutim, dok je u vodenim otopinama ionsko sparivanje perklorata vrlo malo izraženo, u nevodenim otapalima može biti značajno i treba ga uzeti u obzir.[128]

3.2.2. Konduktometrijske titracije

Maksimalna koncentracija otopina određena je prema uvjetu da nema prisutnih trostrukih iona:[117]

$$\frac{c_{\max}}{\text{mol dm}^{-3}} = 3,2 \cdot 10^{-7} \times \varepsilon_{\text{r}}^{3} \qquad (27)$$

Koeficijent gustoće *D* određen je eksperimentalno uz pretpostavku linearne ovisnosti gustoće o molalitetu, kako bi se mogle izračunati koncentracije radnih otopina prema izrazu:

$$c = \frac{b\rho}{1 + Mb} \qquad (28)$$

gdje je *b* molalitet, a *M* molarna masa elektrolita.

Mjerenja su provedena pri (25,0 ± 0,1) °C korištenjem konduktometrijske ćelije Orion 018001 s dvjema platinskim elektrodama uronjene u Thermo-Haake Cirkulatoru DC10-V15/B. Srednja vrijednost konstante ćelije i njezina standardna devijacija iznose K_{cell} = (0,10402 ± 0,00002) cm^{-1}, a određene su kalibracijom pomoću vodene otopine kalijeva klorida u koncentracijskom području od 0,001 do 0,05 mol dm^{-3}. Konduktometrijska ćelija je povezana s LCR uređajem Wayne-Kerr, model 6430A za precizno mjerenje impedancije i njenih komponenata: *L*-indukcija, *C*-kapacitivni otpor i *R*-omski otpor. Napon se mijenjao u rasponu od 0 do 2 V, a frekvencija od 20 do 500 kHz.

Mjerenje je provedeno na način da su čista otapala odvagana u konduktometrijsku ćeliju koja je zatim hermetički zatvorena. Nakon postizanja termičke ravnoteže, otpor (*R*) je mjeren pri četiri frekvencije: *f* = 500, 800, 1000 i 2000 Hz. Ovisnost otpora o recipročnoj frekvenciji

bila je linearna te je odsječak (R_0) dobiven metodom najmanjih kvadrata. Zatim je u ćeliju dodavana otopina soli te je ponovljeno određivanje otpora pri četiri frekvencije. Između dva mjerenja, otopina je homogenizirana kratkim miješanjem teflonskom magnetskom miješalicom. Dobiveni podaci obrađeni su prema modelu LWPT.[119]

3.2.3. Spektrofotometrijske titracije

Spektrofotometrijske titracije provedene su pomoću dvozračnog UV-Vis-NIR spektrofotometra Cary 5 tvrtke Varian i dvozračnog UV-Vis spektrofotometra λ–25 tvrtke PrekinElmer. Titracije su provedene dodavanjem titransa direktno u kvarcnu kivetu duljine optičkog puta 1 cm (Suprasil QX). Spektri su snimani s korakom od 0,5 nm i integracijskim vremenom od 0,2 s uz korekciju osnovne linije, pri konstantnoj temperaturi od (25,0 ± 0,1) °C. Otopine liganda početnog volumena 2,0 cm^3 i koncentracija u rasponu od $1,5 \times 10^{-4}$ mol dm^{-3} do $3,0 \times 10^{-4}$ mol dm^{-3} titrirane su otopinama soli ($c = 2,0 \times 10^{-3}$ mol $dm^{-3} – 3,5 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3}). U slučajevima kada je određivana konstanta stabilnosti kompleksa titracije su ponavljane 3 puta, dok su za sustave gdje je konstanta samo procijenjena izvedene jednom. Dobiveni spektrofotometrijski podaci obrađeni su pomoću programa SPECFIT[129] i HYPERQUAD.[130]

3.2.1. Fluorimetrijske titracije

Fluorimetrijske titracije provedene su pomoću fluorescencijskog spektrofotometra LS–55 tvrtke PrekinElmer. Titracije su provedene dodavanjem titransa direktno u kvarcnu kivetu duljine optičkog puta 1 cm (Suprasil QX). Spektri su snimani s korakom od 0,5 nm i integracijskim vremenom od 0,2 s uz korekciju osnovne linije, pri konstantnoj temperaturi od (25,0 ± 0,1) °C. Otopine liganda početnog volumena 2,5 cm^3 i koncentracija u rasponu od $1,0 \times 10^{-6}$ mol dm^{-3} do $3,0 \times 10^{-6}$ mol dm^{-3} titrirane su otopinama soli ($c = 2,0 \times 10^{-4}$ mol $dm^{-3} – 3,5 \times 10^{-4}$ mol dm^{-3}).

U slučajevima kada je određivana konstanta stabilnosti kompleksa titracije su ponavljane 3 puta, dok su za sustave gdje je konstanta samo procijenjena izvedene jednom. Dobiveni eksperimentalni podaci obrađeni su pomoću programa SPECFIT[129] i HYPERQUAD.[130]

3.2.2. Potenciometrijske titracije

Potenciometrijske titracije izvedene su pomoću indikatorske staklene elektrode selektivne za natrijev kation (6.0501.100, Metrohm) i referentne Ag/AgCl elektrode (6.0733.100, Metrohm) napunjene otopinom tetraetilamonijeva klorida (c = 10^{-2} mol dm^{-3}). Elektrode su bile povezane solnim mostom ispunjenim otopinom tetraetilamonijeva perklorata (c = 10^{-2} mol dm^{-3}). Elektromotivnost članka mjerena je potenciometrom Metrohm 827 pH Lab.

Otopine natrijeva perklorata, početnog volumena 30,3 cm^3 (c = 10^{-4} mol dm^{-3}) titrirane su otopinama liganada (c = 10^{-2} mol dm^{-3} odnosno c = 10^{-3} mol dm^{-3}). Ionske jakosti svih otopina podešene su na I_c = 10^{-2} mol dm^{-3} dodatkom tetraetilamonijeva perklorata. Titracije su izvedene u termostatiranoj posudi, pri temperaturi od (25,0 ± 0,1) °C.

Prije titracija, elektroda selektivna za Na^+ kalibrirana je tako da je u 30 cm^3 otopine tetraetilamonijeva perklorata postupno dodavana otopina natrijeva perklorata koncentracije 10^{-2} mol dm^{-3} te je mjerena elektromotivnost članka. U svim eksperimentima opažena je linearna ovisnost elektromotivnosti članka o p[Na] s nagibom oko –58 mV.

Titracije su ponavljane 3 puta, a dobiveni podaci obrađeni su pomoću programa HYPERQUAD.[130]

3.2.3. ^{1}H NMR titracije

^{1}H MNR titracije provedene su pomoću spektrometra Bruker Avance u smjesama deuteriranih otapala: acetonitril/kloroform ($CD_3CN/CDCl_3$) odnosno metanol/kloroform ($CD_3OD/CDCl_3$) pri temperaturi od 25 °C. Titracije su izvedene direktno u NMR cjevčici tako da je otopina liganda, početnog volumena 0,5 cm^3, koncentracije ≈ 10^{-3} mol dm^{-3} titrirana s otopinom soli alkalijskih metala (c ≈ 10^{-2} mol dm^{-3}).

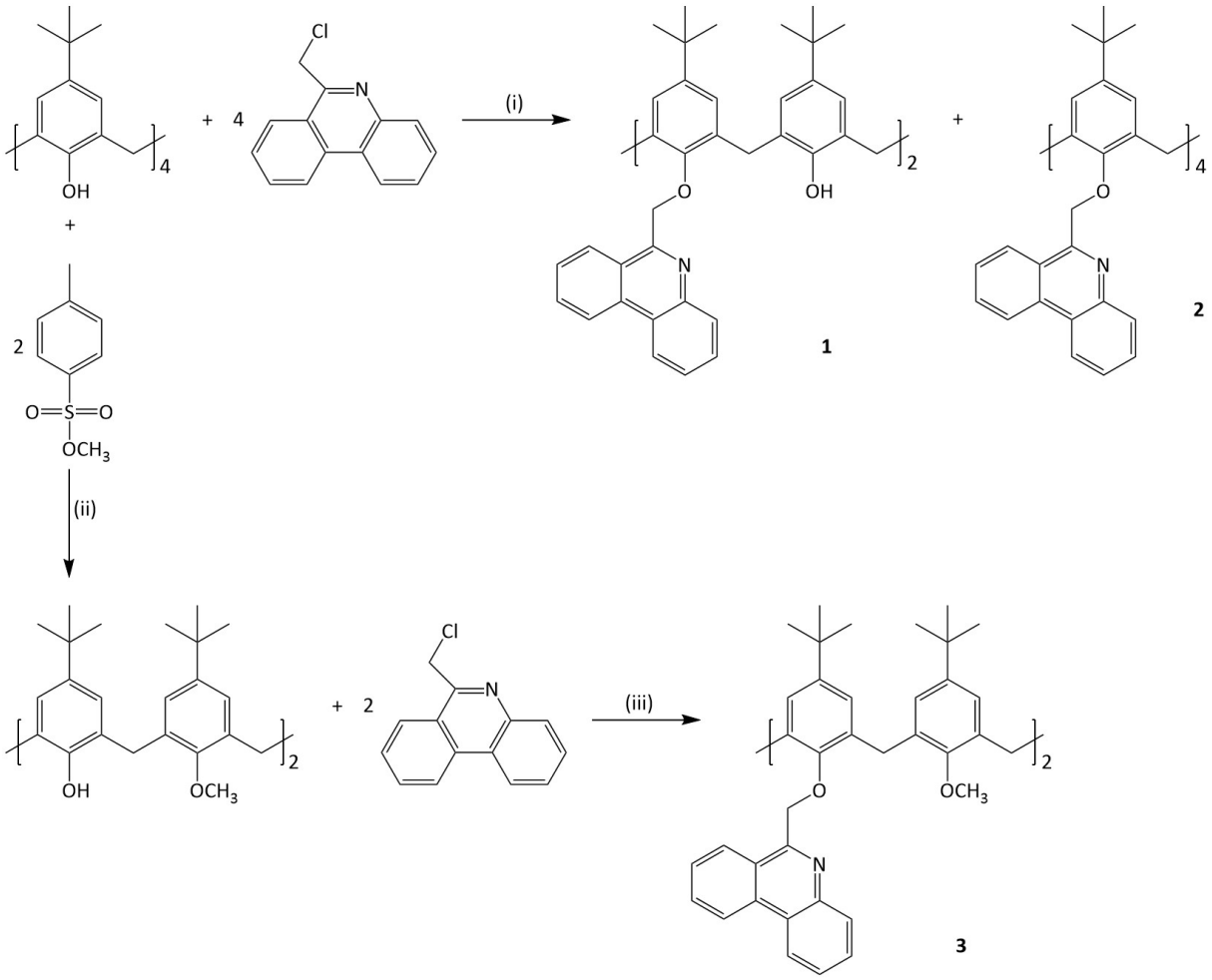
4.REZULTATI I RASPRAVA

4. REZULTATI I RASPRAVA

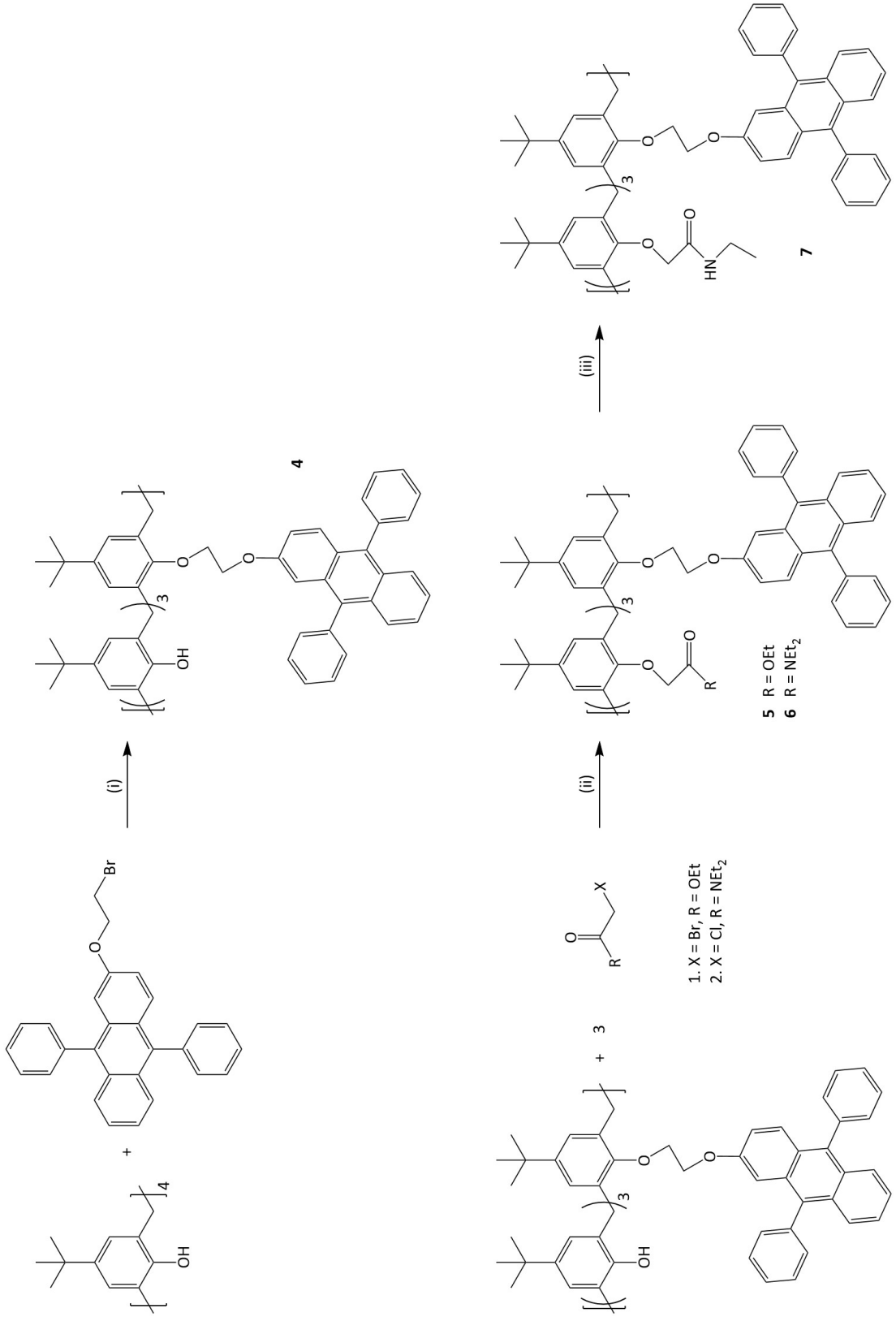
U okviru ove disertacije pripravljeno je sedam novih fluorescentnih derivata kaliks[4]arena, i to tri fenantridinska i četiri difenilantracenska. Konstante stabilnosti kompleksa kationa alkalijskih metala s pripravljenim spojevima određene su (ili samo procijenjene), obradom podataka dobivenih spektrofotometrijskim, fluorimetrijskim i potenciometrijskim titracijama u dvjema smjesama otapala: acetonitril/diklormetan i metanol/diklormetan (φ = 0,5).

4.1. Priprava derivata kaliksarena

Spojevi **1** i **2** i **4** dobiveni su u jednom sintetskom koraku dodatkom 6-(klormetil)fenantridina odnosno 2-(2-brometoksi)-9,10-difenilantracena reakcijskoj smjesi s ishodnim 5,11,17,23-tetra-*tert*-butil kaliks[4]arenom, kako je prikazano na Shema 4 i Shema 5. U slučaju spojeva **3**, **5** i **6** sinteza je provedena u dva reakcijska koraka, dok je spoj **7** sintetiziran u tri stupnja (Shema 4 i Shema 5).



Shema 4. Priprava fenantridinskih derivata kaliks[4]arena **1**, **2** i **3**. Reagensi i reakcijski uvjeti: (i) 1) K_2CO_3, KI, aceton (Ar) Δ; (ii) 1) K_2CO_3, MeCN, Δ, 2) KOH, Δ; (iii) DMF (Ar) 0 ºC, NaH.



Shema 5. Priprava difenilantracenskih derivata kaliks[4]arena **4**, **5**, **6** i **7**. Reagensi i reakcijski uvjeti: (i) 1) K_2CO_3, KI, MeCN (Ar) Δ; (ii) 1) K_2CO_3, KI, aceton (Ar), Δ; (iii) etilamin.

Iz literature je poznato da pri reakciji kaliksarena u prisustvu K_2CO_3 kao slabe baze količina acilirajućeg reagensa određuje ishod reakcije, što je slučaj i pri sintezi fenantridinskih odnosno difelnilantracenskih derivata kaliksarena pripravljenih u okviru ove disertacije. Naime, kada je 6-(klormetil)fenantridin dodan u reakcijsku smjesu u ekvimolarnim količinama (1:1 po OH–skupini), dobiven je isključivo disupstituirani produkt **1**. Nasuprot tome, kada je 6-(klormetil)fenantridin dodan u reakcijsku smjesu u velikom suvišku (100 % suvišak po reaktivnoj fenolnoj skupini kaliksarena) reakcija je rezultirala tetrasupstituiranim kaliksarenskim produktom, spojem **2**. Reakcijom dimetoksi derivata kaliks[4]arena s dvostrukom količinom 6-(klormetil)fenantridina po slobodnoj OH–skupini pripravljen je spoj **3**. 2-(2-brometoksi)-9,10-difenilantracen u reakcijske smjese također je dodavan u suvišku, međutim u manjem omjeru (2,5:1 po OH–skupini) te je kao rezultat sinteze dobiven isključivo monosupstituirani derivat kaliksarena **4**. Tako dobiveni spoj **4** podvrgnut je daljnjim modifikacijama brometil-acetatom odnosno *N*,*N*-dietilkloroacteamidom u omjeru 2:1 po slobodnoj OH–skupini kaliksarena, čime su dobiveni spojevi **5** i **6**. Ostavljanje spoja **5** na dulje vrijeme u etilaminskoj otopini rezultiralo je supstitucijom sve tri etoksi skupine etilaminskim, odnosno izolacijom spoja **7**. Derivati kaliksarena **1**–**7** pripravljeni u takvim reakcijskim uvjetima (K_2CO_3 kao slaba baza, aceton/MeCN kao otapalo) su u konformaciji *stošca* (Poglavlje 2.2.6.), što je u skladu s literaturnim podacima.[131,132]

Sinteze ispitivanih derivata kaliksarena provedene su i uz zagrijavanje mikrovalovima korištenjem istih reakcijskih uvjeta kao i u slučaju konvencionalne sinteze (ista baza i otapalo, isti omjeri početnog kaliksarena i acilirajućeg reagensa). Iako sinteze provedene mikrovalnom aktivacijom nisu pokazale drastično veća reakcijska iskorištenja u odnosu na konvencionalnu sintezu, postignuto je znatno skraćenje vremena reakcije (čak preko 60 puta, Tablica 1), što je s obzirom na dugotrajnost reakcija modifikacije donjeg oboda kaliksarena (čak do 7 dana) ipak znatna prednost. Nadalje, pokazano je da mikrovalovima potpomognuta sinteza ne zahtijeva bezvodne uvjete i inertnu atmosferu Ar (koji su nužni kod konvencionalne sinteze) budući da su dobivena iskorištenja reakcija istog trajanja podjednaka i bez primjene takvih uvjeta. Nažalost, priprava spoja **2** (tetrasupstituirani derivat kaliksarena) mikrovalovima potpomognutom sintezom uz korištenje istih uvjeta kao kod konvencionalne sinteze nije bila uspješna te je izoliran samo disupstituirani derivat kaliksarena, odnosno spoj **1**.

Tablica 1. Usporedba trajanja i iskorištenja reakcija modifikacije kaliksarena provedenih konvencionalnom i mikrovalovima potpomognutom sintezom.

derivat kaliksarena	metoda zagrijavanja	vrijeme / h	iskorištenje / %
1	refluks	48	62,5
1	MW	2,5	87,50
2	refluks	48	42,92
2	MW	–	–
3	refluks	96	66,72
3	MW	–	–
4	refluks	120	36,13
4	MW	2	55,50
5	refluks	168	54,07
5	MW	2,5	78,15
6	refluks	168	42,51
6	MW	4	53,24
7	sobna temperatura	168	76,04
7	MW	–	–

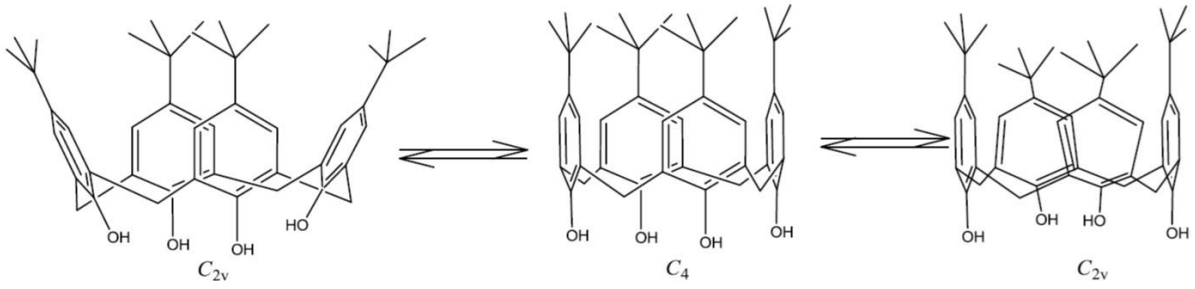
4.2. Svojstva i strukture pripravljenih spojeva

U namjeri potpune karakterizacije i određivanja strukturnih karakteristika i konformacijske analize pripravljenih derivata kaliksarena **1**–**7** u otopini, provedena su NMR i FTIR spektroskopska istraživanja.

^{1}H NMR spektar spoja **1** u $CDCl_3$ (Slika-dodatak 1) pokazuje dva singletna signala koji odgovaraju *tert*-butilnim skupinama pri δ = 0,98 i 1,23 ppm te još dva singleta koji odgovaraju kaliksarenskim aromatskim protonima pri δ = 6,80 i 6,97 ppm, ovisno o supstituentu u *p*-položaju: hidroksilna ili fenantridinilna skupina, što potvrđuje da je spoj disupstituirani derivat kaliksarena. Također, pri δ = 3,33 i 4,41 ppm primjećuje se pojava dva seta dubleta. Pojava dva odvojena signala objašnjava se različitom orijentacijom protona u metilenskim mostovima, pri čemu je jedan usmjeren aksijalno, u smjeru supstituenata na donjem obodu kaliksarenskog prstena, dok je drugi usmjeren ekvatorijalno u smjeru suprotnom od kaliksarenske šupljine. Prisustvo ta dva signala te singlet pri δ = 5,69 ppm upućuju na konformaciju *stošca*. Signal koji odgovara OH–protonima pri δ = 7,68 ppm ima poprilično visok kemijski pomak što indicira prisustvo

intramolekulskih OH···O–C vodikovih veza na donjem obodu koje stabiliziraju konformaciju *stošca* sprječavanjem rotacije kroz prsten.

^{1}H NMR spektrar spoja **2** u $CDCl_3$ (Slika-dodatak 2) sadrži singlet pri δ = 0,98 ppm koji odgovara *tert*-butilnim skupinama na gornjem obodu kaliksarenskog prstena i singlet pri δ = 6,57 ppm koji odgovara kaliksarenskim aromatskim protonima (ArH). Upravo su ti signali karakteristični za kaliksaren u konformaciji *stošca* i upućuju na prosječnu konformaciju fenolnih jedinica u kaliksarenskom prstenu približne simetrije C_4.[8,133] Naime, za spojeve sličnih struktura poznato je da prividna C_4 simetrija ustvari predstavlja uprosječeno stanje koje je nastalo kao posljedica prelaska iz jedne konformacije spljoštenog *stošca* u drugu. tj. izmjenom između dvije simetrije C_{2v} (Slika 26). Ta je izmjena brza u vremenskoj skali spektroskopije NMR. Isto vrijedi i za dva dubleta koji odgovaraju protonima metilenskih mostova u aksijalnom odnosno ekvatorijalnom položaju pri δ = 2,48 i 4,08 ppm i singlet koji odgovara $ArOCH_2$ protonima pri δ = 5,45 ppm



Slika 26. Izmjena konformacije kaliks[4]arena.[4]

Nadalje, signali u ^{1}H NMR spektru spoja **1** pomaknuti su prema višim vrijednostima kemijskog pomaka u odnosu na ^{1}H NMR spektar spoja **2**. To je rezultat odsjenjenja protona uslijed stvaranja vodikovih veza između fenolnih OH–skupina i susjednog eterskog kisikova atoma.

Za razliku od spojeva **1** i **2**, ^{1}H NMR spektar kloroformske otopine derivata kaliksarena **3** (Slika-dodatak 3) sastoji se od širokih signala, što ukazuje na brzu interkonverziju između nekoliko konformacija.[134] Posljedica je to konformacijske fleksibilnosti spoja **3**; dvije $–OCH_3$ skupine na donjem obodu nisu dovoljno voluminozne da bi mogle spriječiti interkonverziju rotacijom kroz kaliksarenski prsten.

U ^{1}H NMR spektru spoja **4** (Slika-dodatak 5) signali koji odgovaraju protonima *tert*-butilnih skupina cijepaju se u tri singleta s omjerom intenziteta 1:2:1, što je karakteristično za monosupstituirane derivate kaliksarena.[135] U tom slučaju, u spektru se javljaju četiri seta dubleta (δ = 3,37, 3,39, 4,18 i 4,45 ppm) koji odgovaraju protonima metilenskih mostova i upućuju na konformaciju *stošca*. Upravo je ta konformacija i očekivana, budući da tri slobodne OH–skupine mogu tvoriti vodikove veze kojima se ta konformacija stabilizira. Nadalje, signali koji odgovaraju protonima OH–skupina cijepaju se u dva singleta s omjerom intenziteta 2:1 te s visokim vrijednostima kemijskih pomaka (δ = 9,32 i 10,10 ppm), što je dodatna potvrda postojanja intramolekulskih vodikovih veza. Usporedi li se ^{1}H NMR spektar spoja **4** s onim 2-(2-brometoksi)-9,10-difenilantracena (Slika-dodatak 4) uočava se pomak tripletnog signala koji odgovara protonima O–CH_2–CH_2–O prema višem polju, što je također posljedica stvaranja vodikovih veza.

^{1}H NMR spektri spojeva **5**, **6** i **7** znatno su složeniji i kompliciraniji za interpretaciju od prethodno opisanih zbog manje simetrije samih spojeva (Slika-dodatak 6–8). Ono što im je ipak zajedničko, je pojava četiri dubleta koji odgovaraju protonima metilenskih mostova, na temelju čega se može zaključiti da se radi o kaliksarenskim derivatima u konformaciji *stošca*.

Svim pripravljenim ligandima zajedničko je svojstvo da su slabo topljivi i u acetonitrilu i u metanolu, pa su njihovi kompleksacijski afiniteti prema kationima alkalijskih metala istraživani u sustavima otapala acetonitril/diklormetan i metanol/diklormetan.

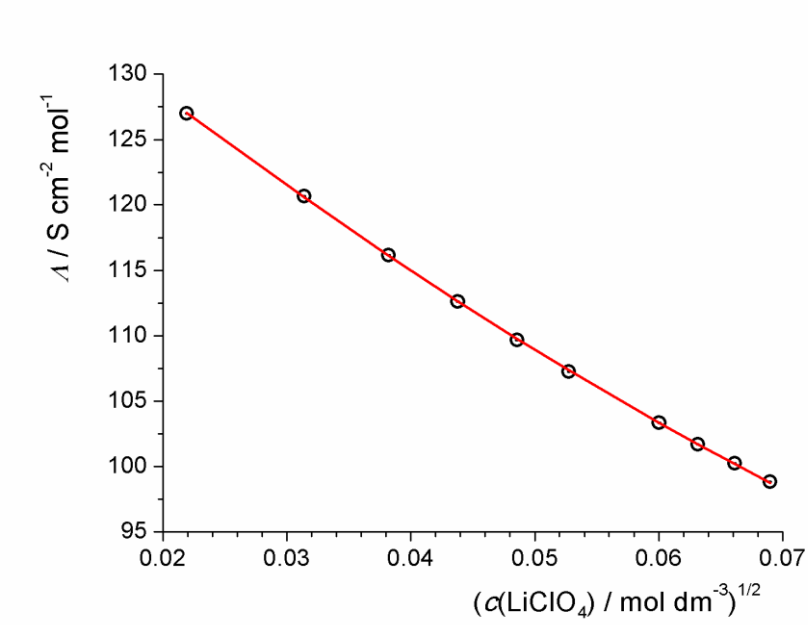
4.3. Ionsko sparivanje u otopinama soli alkalijskih kationa u otapalima acetonitril/diklormetan i metanol/diklormetan

Vrlo detaljno provedena konduktometrijska mjerenja pružila su važne informacije o interakcijama ion–ion. Relativne permitivnosti (ε_r) binarnih smjesa otapala MeCN/CH_2Cl_2 (φ = 0,5) i MeOH/CH_2Cl_2 (φ = 0,5) izračunane su iz literaturnih podataka uz pretpostavku da su smjese idealne,[136] dok su gustoća (ρ) i viskoznost (η) određene eksperimentalno, a dobivene vrijednosti dane su u Tablici 2.

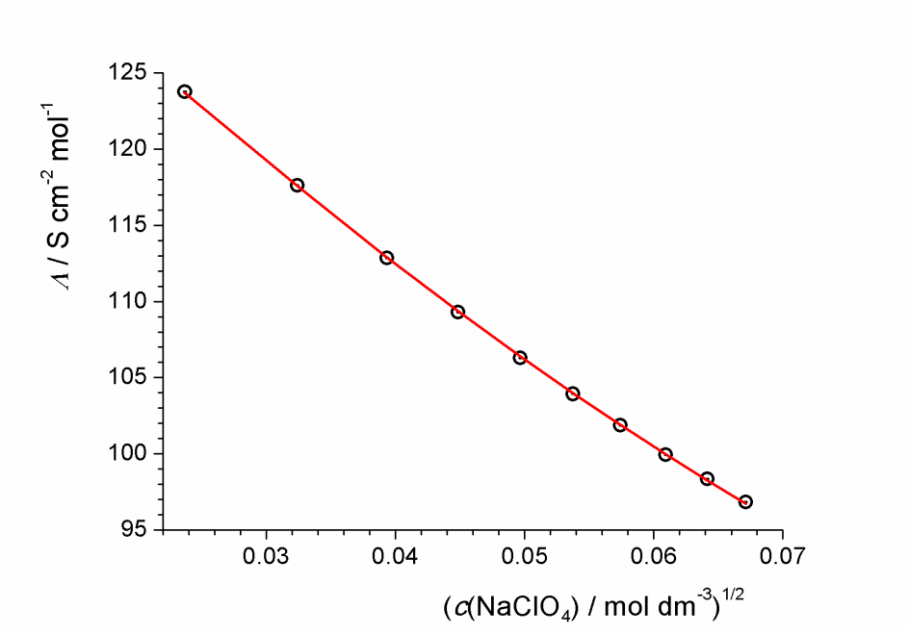
Tablica 2. Gustoća, viskoznost i relativna permitivnost binarnih smjesa otapala MeCN/CH_2Cl_2 (φ = 0,5) i MeOH/CH_2Cl_2 (φ = 0,5) pri (25,0 ± 0,1) °C.

	MeCN/CH_2Cl_2	MeOH/CH_2Cl_2
ρ / g cm^{-3}	1,0505	1,0600
η / mPa s	0,356	0,506
ε_r	24,6	23,2

Na Slika 27–33 prikazane su ovisnosti molarnih provodnosti otopina soli o njihovim koncentracijama. Granične molarne provodnosti i konstante asocijacije određene prema LWTP modelu dane su u Tablica 3. Odgovarajući podaci za KCl, $RbNO_3$ i RbCl u MeCN/CH_2Cl_2 nisu određene zbog slabe topljivosti tih soli u smjesama otapala MeCN/CH_2Cl_2 i MeOH/CH_2Cl_2.

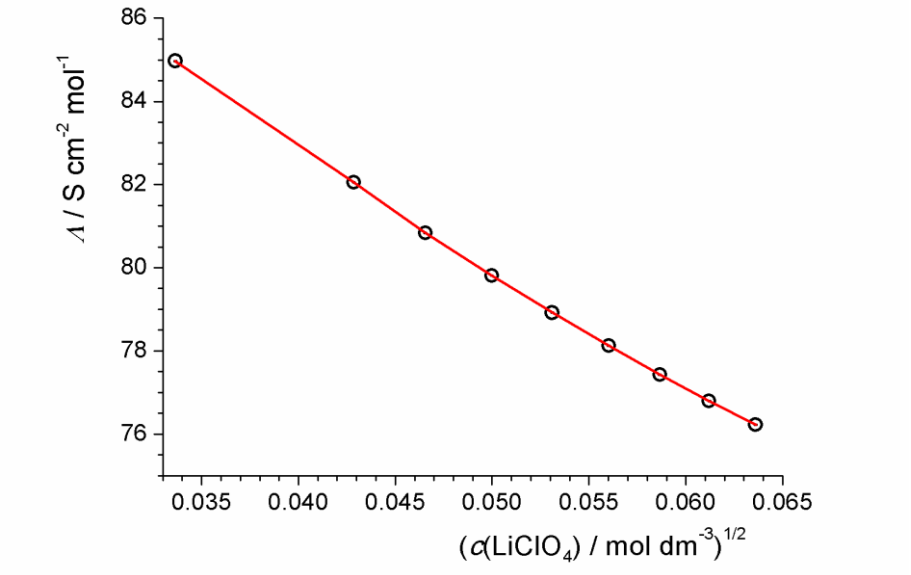


Slika 27. Ovisnost molarne provodnosti $LiClO_4$ o njegovoj koncentraciji u smjesi otapala MeCN/CH_2Cl_2 (φ = 0,5); ϑ = (25,0 ± 0,1) °C.
○ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.



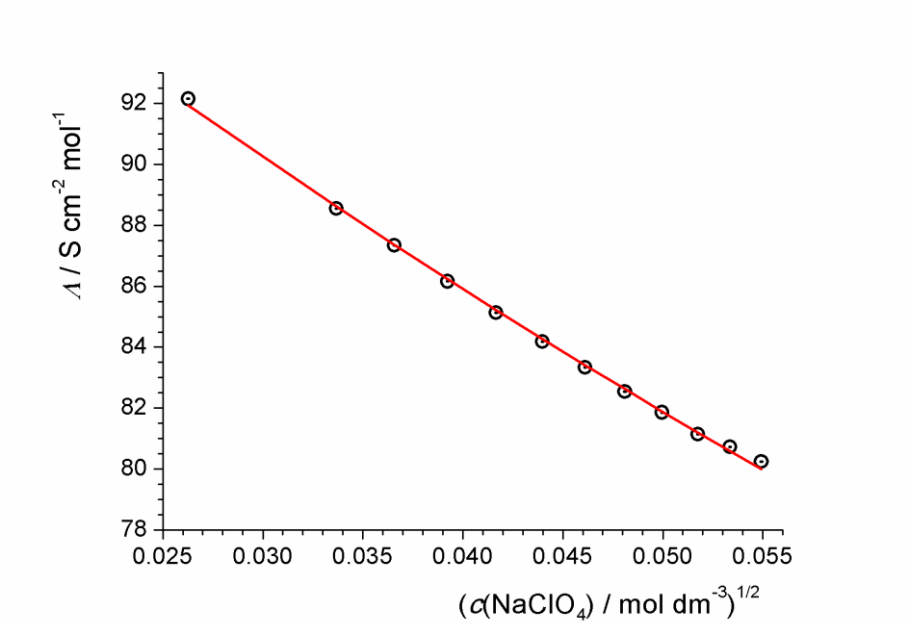
Slika 28. Ovisnost molarne provodnosti $NaClO_4$ o njegovoj koncentraciji u smjesi otapala $MeCN/CH_2Cl_2$ (φ = 0,5); ϑ = (25,0 ± 0,1) °C.

○ eksperimentalne vrijednosti; ─ izračunane vrijednosti.



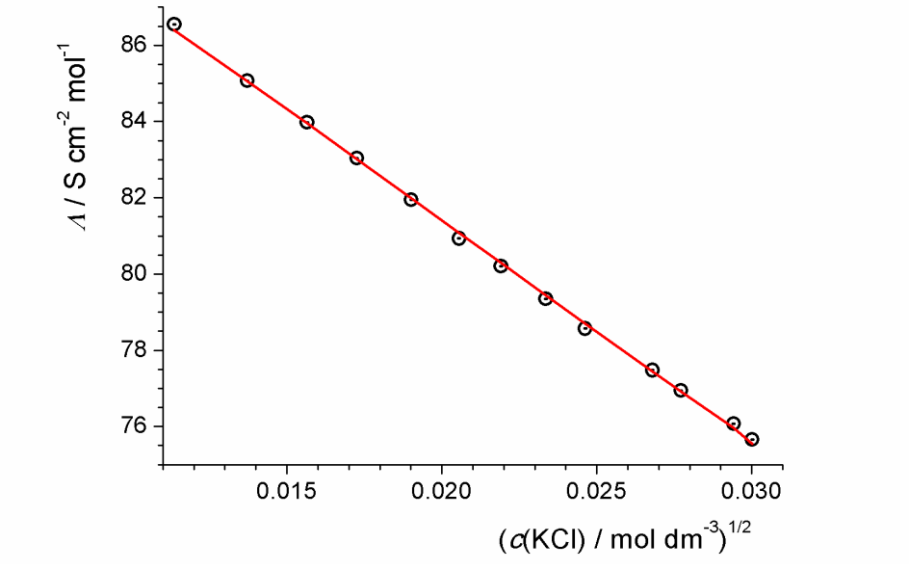
Slika 29. Ovisnost molarne provodnosti $LiClO_4$ o njegovoj koncentraciji u smjesi otapala $MeOH/CH_2Cl_2$ (φ = 0,5); ϑ = (25,0 ± 0,1) °C.

○ eksperimentalne vrijednosti; ─ izračunane vrijednosti.



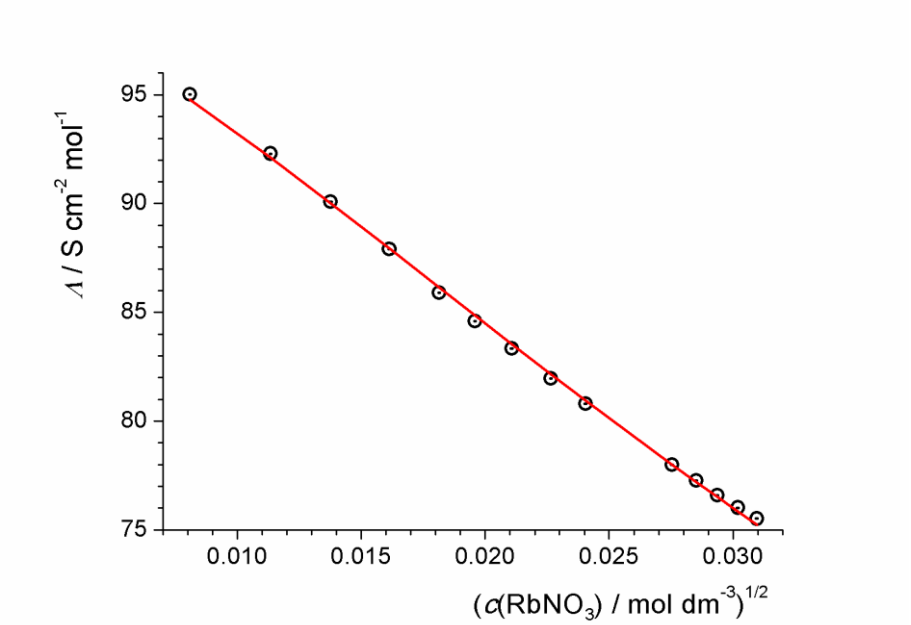
Slika 30. Ovisnost molarne provodnosti $NaClO_4$ o njegovoj koncentraciji u smjesi otapala MeOH/CH_2Cl_2 (φ = 0,5); ϑ = (25,0 ± 0,1) °C.

○ eksperimentalne vrijednosti; ─ izračunane vrijednosti.



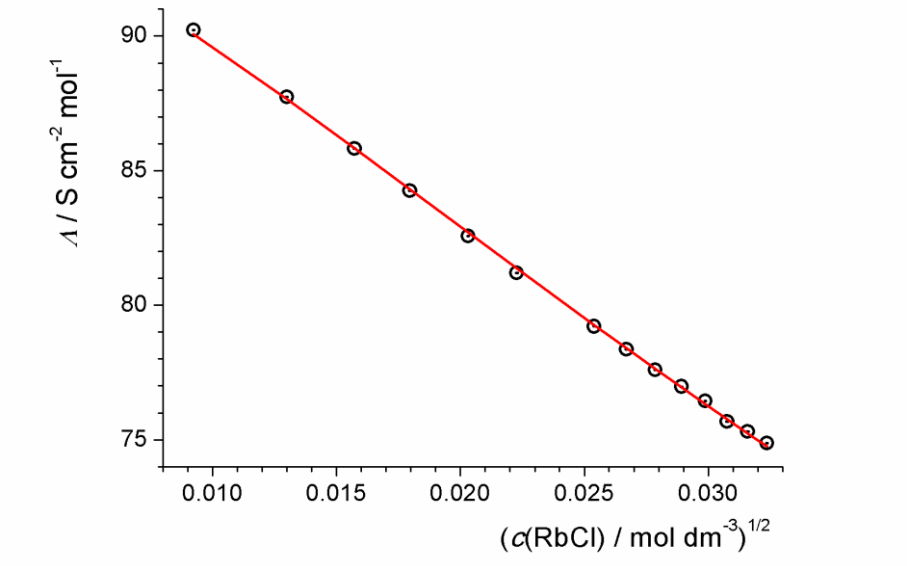
Slika 31. Ovisnost molarne provodnosti KCl o njegovoj koncentraciji u smjesi otapala MeOH/CH_2Cl_2 (φ = 0,5); ϑ = (25,0 ± 0,1) °C.

○ eksperimentalne vrijednosti; ─ izračunane vrijednosti.



Slika 32. Ovisnost molarne provodnosti $RbNO_3$ o njegovoj koncentraciji u smjesi otapala MeOH/CH_2Cl_2 (φ = 0,5); ϑ = (25,0 ± 0,1) °C.

○ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.



Slika 33. Ovisnost molarne provodnosti RbCl o njegovoj koncentraciji u smjesi otapala MeOH/CH_2Cl_2 (φ = 0,5); ϑ = (25,0 ± 0,1) °C.

○ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.

Općenito je poznato da molarna provodnost opada povećanjem viskoznosti. Budući da je viskoznost smjese otapala acetonitril/diklormetan manja od one smjese otapala metanol/diklormetan, vrijednosti molarnih provodnosti otopina soli veće su u tom sustavu otapala. Također, iz Tablice 3 može se iščitati da ionsko sparivanje raste s porastom ionskog radijusa, pa je najmanji ion (Li^+), koji ujedno ima najveću „gustoću naboja“, najjače solvatiran, što se očituje u najnižim vrijednostima konstanti asocijacije.

Tablica 3. Granične molarne provodnosti i konstante ravnoteže reakcija ionskog sparivanja dobivene prema LWTP modelu za alkalijske soli u smjesama otapala $MeCN/CH_2Cl_2$ i $MeOH/CH_2Cl_2$ (φ = 0,5) pri (25,0 ± 0,1) °C (nesigurnosti su dane u zagradama kao standardne devijacije).

sol	$MeCN/CH_2Cl_2$		$MeOH/CH_2Cl_2$	
	$\frac{\Lambda_0}{\mathrm{S\ cm^{-2}\ mol^{-1}}}$	$K_A^{\ominus}$	$\frac{\Lambda_0}{\mathrm{S\ cm^{-2}\ mol^{-1}}}$	$K_A^{\ominus}$
$LiClO_4$	140,71(7)	110,6(5)	96,88(7)	51,1(9)
$NaClO_4$	139,09(8)	123,6(6)	103,5(1)	93(2)
KCl	[a] –	[a] –	91,72(8)	195(3)
$RbNO_3$	[a] –	[a] –	99,5(2)	390(5)
RbCl	[a] –	[a] –	94,7(1)	251(2)

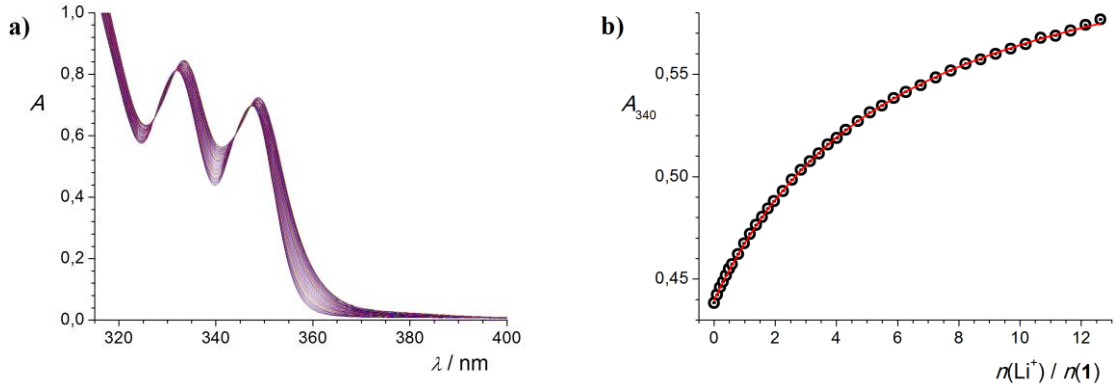
[a] – nisu određene zbog slabe topljivosti soli

4.4. Kompleksiranje kationa alkalijskih metala s fenantridinskim derivatima kaliks[4]arena 1, 2 i 3 u smjesi otapala acetonitril/diklormetan

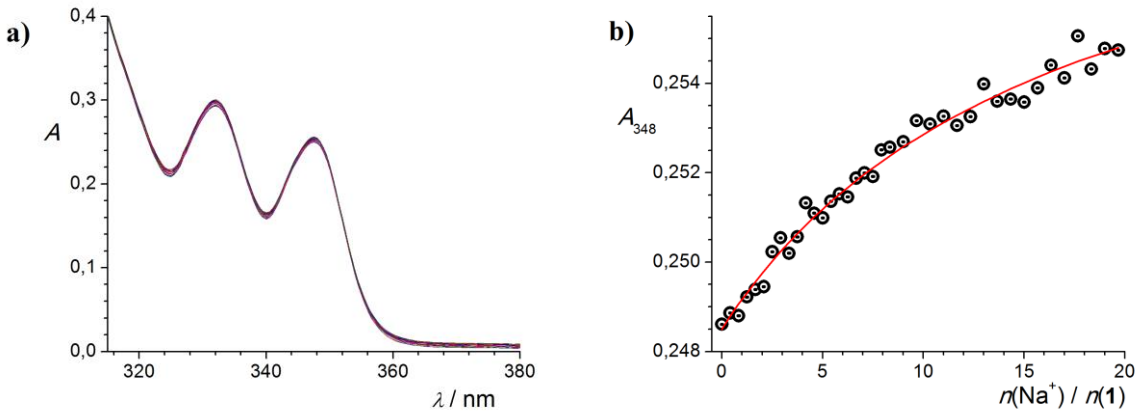
Na Slikama 34 i 35 prikazane su spektrofotometrijske titracije spoja **1** s litijevim odnosno natrijevim perkloratom. Pažljivijim promatranjem Slike 34a mogu se uočiti i dobro definirane izosbestičke točke pri $\lambda \approx$ 327, 331,5, 344 i 347 nm, što upućuje na postojanje ravnoteže dviju spektralno aktivnih vrsta. U ovdje promatranim sustavima to su slobodni ligand **1** i kompleks $Li\mathbf{1}^+$. Također, prilikom titracije dolazi do malih (≈ 1 nm) batokromnih pomaka maksimuma i minimuma. Nasuprot tome, promjene u UV spektru liganda **1** (Slika 35) uslijed dodatka $NaClO_4$

vrlo su male, no ipak dovoljne da omoguće određivanje konstante stabilnosti kompleksa. U slučaju K^+, Rb^+ i Cs^+ spektrofotometrijski nije opaženo kompleksiranje s ovim ligandom.

Obradom spektrofotometrijskih podataka dobivene su konstante stabilnosti odgovarajućih kompleksa: $\lg(K_{\mathrm{Li}\mathbf{1}+}/\mathrm{dm^3\ mol^{-1}})$ = 2,766 ± 0,002 i $\lg(K_{\mathrm{Na}\mathbf{1}+}/\mathrm{dm^3\ mol^{-1}})$ = 2,53 ± 0,03.



Slika 34. a) Spektrofotometrijska titracija spoja **1** (c = 2,4 × 10^{-4} mol dm^{-3}) s $LiClO_4$ (c = 9,49 × 10^{-3} mol dm^{-3}) u smjesi otapala $MeCN/CH_2Cl_2$ (φ = 0,5); ϑ = (25,0 ± 0,1) °C; V_0(**1**) = 2,0 cm^3; l = 1 cm. Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost apsorbancije otopine spoja **1** pri 340 nm o omjeru množina dodanog $LiClO_4$ i spoja **1**. ○ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.



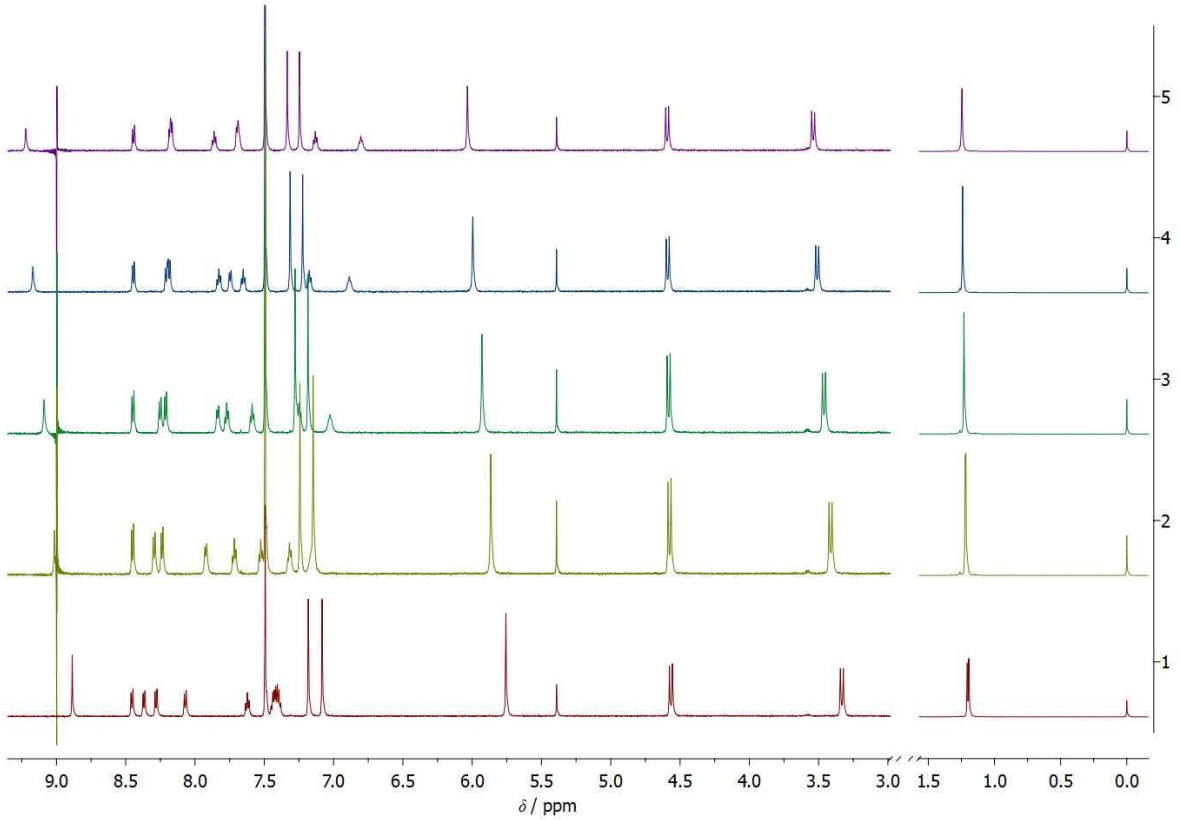
Slika 35. a) Spektrofotometrijska titracija spoja **1** (c = 9,45 × 10^{-5} mol dm^{-3}) s $NaClO_4$ (c = 3,153 × 10^{-2} mol dm^{-3}) u smjesi otapala $MeCN/CH_2Cl_2$ (φ = 0,5); ϑ = (25,0 ± 0,1) °C; V_0(**1**) = 2,0 cm^3; l = 1 cm. Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost apsorbancije otopine spoja **1** pri 348 nm o omjeru množina dodanog $NaClO_4$ i spoja **1**.

Ispitivanje ovisnosti emisijskog spektra spoja **1** u sustavu otapala acetonitril/diklormetan o njegovoj koncentraciji pokazalo je da je relativan intenzitet fluorescencije ovog spoja vrlo mali, čak i pri relativno visokim koncentracijama i uz korištenje velikih širina pobudne i emisijske pukotine. Ni dodatak soli ispitivanih kationa nije imao utjecaj na njegovu emisiju u smislu pojačanja fluorescencije, što je onemogućilo fluorimetrijska istraživanja kompleksiranja.

Kako bi se ispitao utjecaj kompleksiranja na strukturu liganda **1** izvedena je i ^{1}H NMR titracija s $LiClO_4$ u smjesi deuteriranih otapala $CD_3CN/CDCl_3$ (Slika 36). Prilikom titracije primijećene su promjene kemijskih pomaka pojedinih rezonantnih signala. Najveća promjena vidljiva je kod signala OH–protona koji se pomakne sa 8,89 (slobodni ligand **1**) na 9,22 ppm ($n(Li^+):n(\mathbf{1}) > 10$). Znatne su promjene u području fenantridinskih protona, što ukazuje na sudjelovanje fenantridina u kompleksiranju. Nešto manje promjene primijećene su kod signala O–CH_2–fenantridin (5,76 na 6,04 ppm), ArH (sa 7,08 i 7,18 ppm na 7,25 i 7,33 ppm) i Ar–CH_{2eq}–Ar (sa 3,33 na 3,54 ppm). U svim spektrima snimljenim tijekom titracije vidljiva je samo jedna vrsta signala za svaki proton, što odgovara prosjeku kemijskih pomaka vezanih ($Li\mathbf{1}^+$) i slobodnih molekula liganda. Iz toga se može zaključiti da je vezanje i otpuštanje kationa brzo unutar vremenske skale ^{1}H NMR spektroskopije.

Pomaci signala aromatskih vodika i ekvatorijalnog vodika iz metilenskih mostova prema višem polju ukazuju da prilikom kompleksiranja dolazi do promjene oblika kaliksarenske košare. Promjene signala hidroksilnih vodika upućuju na zaključak da prilikom kompleksiranja litijevog kationa kisikovi atomi direktno sudjeluju u kompleksiranju što rezultira slabljenjem intramolekulskih vodikovih veza. Naime, OH–protoni postaju odsjenjeniji i njihovi signali pomiču se prema višim vrijednostima kemijskog pomaka.

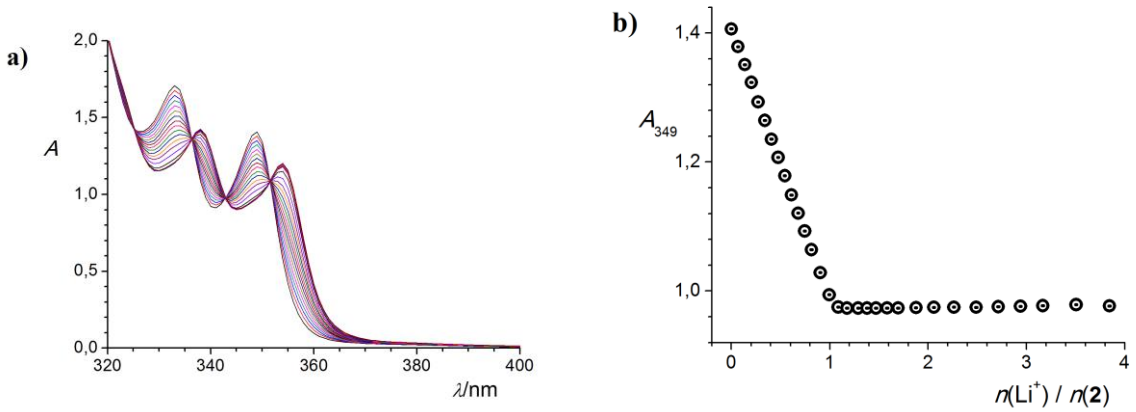
^{1}H NMR spektar liganda **1** u smjesi deuteriranih otapala acetonitril/kloroform pokazuje sve signale pri kemijskim pomacima bliskim onima snimljenom u deuteriranom kloroformu. Zanimljivo je da su dva singletna signala koja odgovaraju *t*-butilnim protonima u ovom sustavu otapala međusobno znatno bliža nego u samom kloroformu, dok su signali ArH te aksijalnih i ekvatorijalnih protona metilenskih mostova pomaknuti prema nešto višem polju. Do ovih promjena vjerojatno dolazi zbog inkluzije molekule acetonitrila u hidrofobnu šupljinu kaliks[4]arena, kao što je uočeno kod sličnih liganada.[11,13,137]



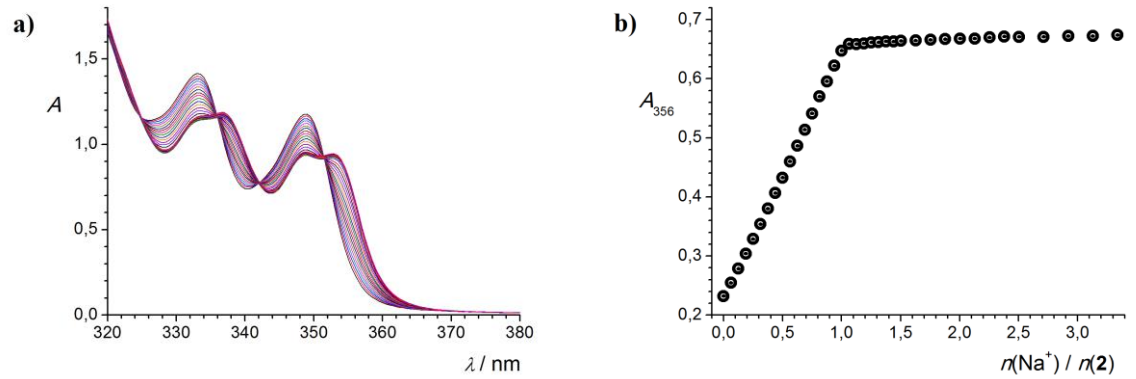
Slika 36. ^{1}H NMR titracija spoja **1** (c = 2,71 × 10^{-3} mol dm^{-3}) s $LiClO_4$ (c = 7,520 × 10^{-2} mol dm^{-3}) u smjesi otapala $CD_3CN/CDCl_3$ (φ = 0,5); ϑ = (25,0 ± 0,1) °C; V_0(**1**) = 0,5 cm^3; $n(Li^+)$ / n(**1**) = 0 (1), 2 (2), 4 (3), 7 (4), 10 (5).

Spektrofotometrijske titracije derivata kaliksarena **2** s Li^+ i Na^+ (Slike 37 i 38) upućuju na velike vrijednosti konstanti stabilnosti odgovarajućih kompleksa. Naime, ovisnosti apsorbancije o količini dodanog kationa gotovo su linearne do točke u kojoj su množine kationa i **2** jednake, a nakon toga apsorbancija sustava se gotovo ne mijenja. Velike vrijednosti konstanti stabilnosti kaliksarenskih kompleksa Li**2**$^+$ i Na**2**$^+$, koje je zbog približne gornje granice primjenljivosti spektrofotometrije moguće samo grubo procijeniti na lg(K/dm^3 mol^{-1}) > 6, su i očekivane. Razlog tome je podudarnost veličine kationa Li^+ i Na^+ s promjerom kaliks[4]arenskog hidrofilnog veznog mjesta.

Na Slikama 37 i 38 mogu se uočiti dobro definirane izosbestičke točke pri 325 nm, 336 nm, 342,5 nm i 351,5 nm, te na Slika 37 batokromni pomaci maksimuma apsorpcije s 333 nm na 338 nm te s 348 nm na 354 nm, kao i pomaci minimuma s 325,5 nm na 329 nm te s 340,5 nm na 344,5 nm, dok su pomaci minimuma vidljivi i na Slika 38, i to s 326 nm na 328 nm te 340 nm na 344 nm.

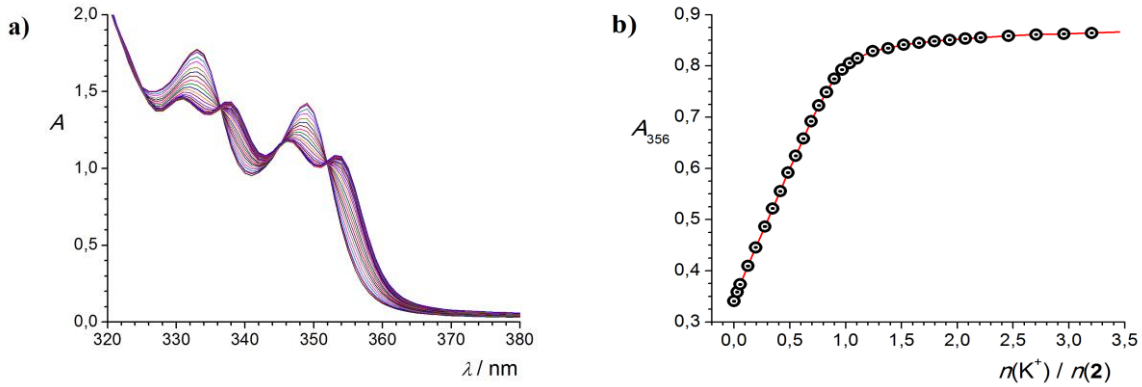


Slika 37. a) Spektrofotometrijska titracija spoja **2** (c = 1,82 × 10^{-4} mol dm^{-3}) s $LiClO_4$ (c = 1,65 × 10^{-3} mol dm^{-3}) u smjesi otapala $MeCN/CH_2Cl_2$ (φ = 0,5); ϑ = (25,0 ± 0,1) °C; V_0(**2**) = 2,0 cm^3; l = 1 cm. Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost apsorbancije otopine spoja **2** pri 349 nm o omjeru množina dodanog $LiClO_4$ i spoja **2**.

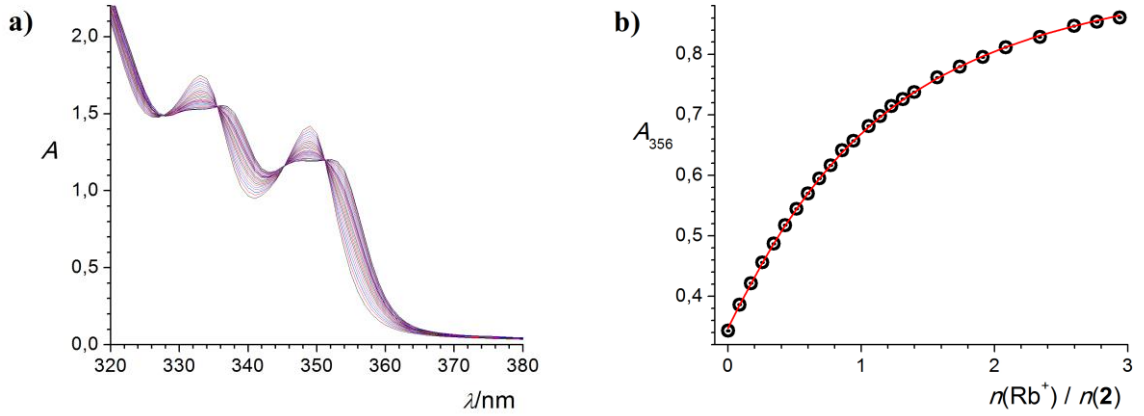


Slika 38. a) Spektrofotometrijska titracija spoja **2** (c = 1,51 × 10^{-4} mol dm^{-3}) s $NaClO_4$ (c = 2,51 × 10^{-3} mol dm^{-3}) u smjesi otapala $MeCN/CH_2Cl_2$ (φ = 0,5); ϑ = (25,0 ± 0,1) °C; V_0(**2**) = 2,0 cm^3; l = 1 cm. Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost apsorbancije otopine spoja **2** pri 356 nm o omjeru množina dodanog $NaClO_4$ i spoja **2**.

UV spektri snimljeni tijekom titracije spoja **2** s kalijevim perkloratom i rubidijevim nitratom prikazani su na Slikama 39 i 40. U oba se slučaja uočavaju izosbestičke točke. Na istim su slikama dane i vrijednosti apsorbancija izračunane na temelju konstanti stabilnosti kompleksa, $\lg(K_{K2^+}/\mathrm{dm^3\ mol^{-1}}) = 5{,}57 \pm 0{,}02$, odnosno $\lg(K_{Rb2^+}/\mathrm{dm^3\ mol^{-1}}) = 3{,}976 \pm 0{,}004$ (Tablica 4). U slučaju Cs^+ spektrofotometrijski nije opaženo kompleksiranje s ligandom **2** (Tablica 4). Pokušana je priprava otopina njegovih soli znatno većih koncentracija, no one nisu dovoljno topljive u korištenom sustavu otapala.

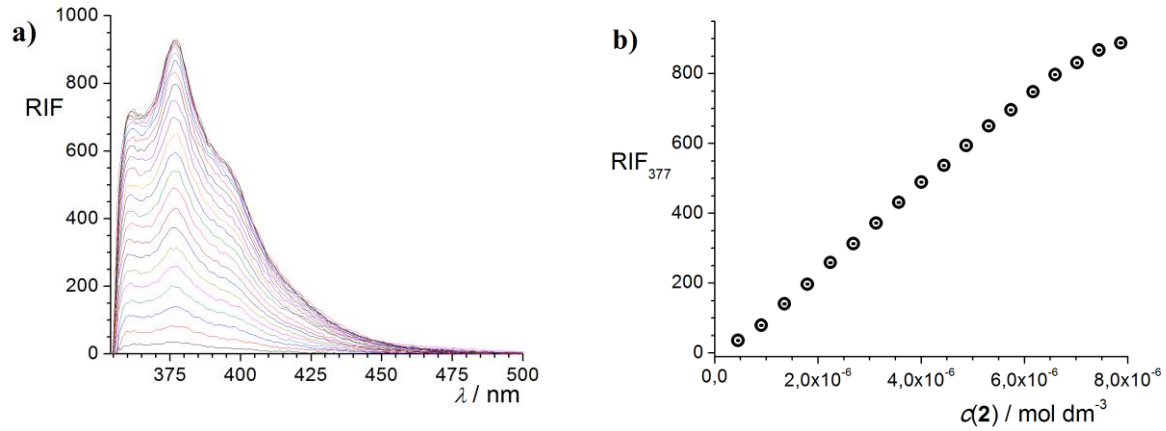


Slika 39. a) Spektrofotometrijska titracija spoja **2** (c = 1,79 × 10^{-4} mol dm^{-3}) s $KClO_4$ (c = 9,90 × 10^{-4} mol dm^{-3}) u smjesi otapala $MeCN/CH_2Cl_2$ (φ = 0,5); ϑ = (25,0 ± 0,1) °C; V_0(**2**) = 2,0 cm^3; l = 1 cm. Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost apsorbancije otopine spoja **2** pri 356 nm o omjeru množina dodanog $KClO_4$ i spoja **2** ○ eksperimentalne vrijednosti; ─ izračunane vrijednosti.



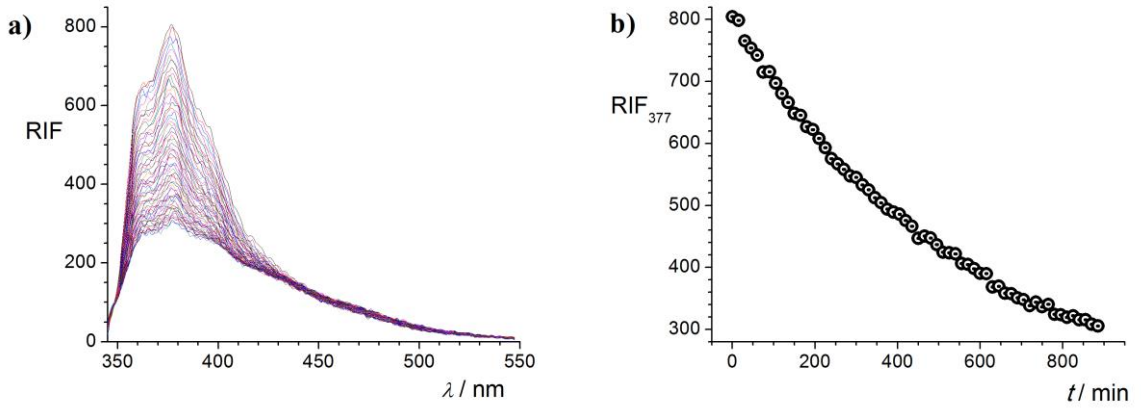
Slika 40. a) Spektrofotometrijska titracija spoja **2** (c = 1,79 × 10^{-4} mol dm^{-3}) s $RbNO_3$ (c = 1,020 × 10^{-3} mol dm^{-3}) u smjesi otapala $MeCN/CH_2Cl_2$ (φ = 0,5); ϑ = (25,0 ± 0,1) °C; V_0(**2**) = 2,0 cm^3; l = 1 cm. Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost apsorbancije otopine spoja **2** pri 356 nm o omjeru množina dodanog $RbNO_3$ i spoja **2**. ○ eksperimentalne vrijednosti; ─ izračunane vrijednosti.

Ovisnost emisijskog spektra spoja **2** u smjesi otapala acetonitril/diklormetan o njegovoj koncentraciji prikazana je na Slici 41. Relativan intenzitet fluorescencije ovog spoja linearno raste do koncentracije ≈ 7,5 × 10^{-6} mol dm^{-3} nakon čega se opaža odstupanje od linearnosti.

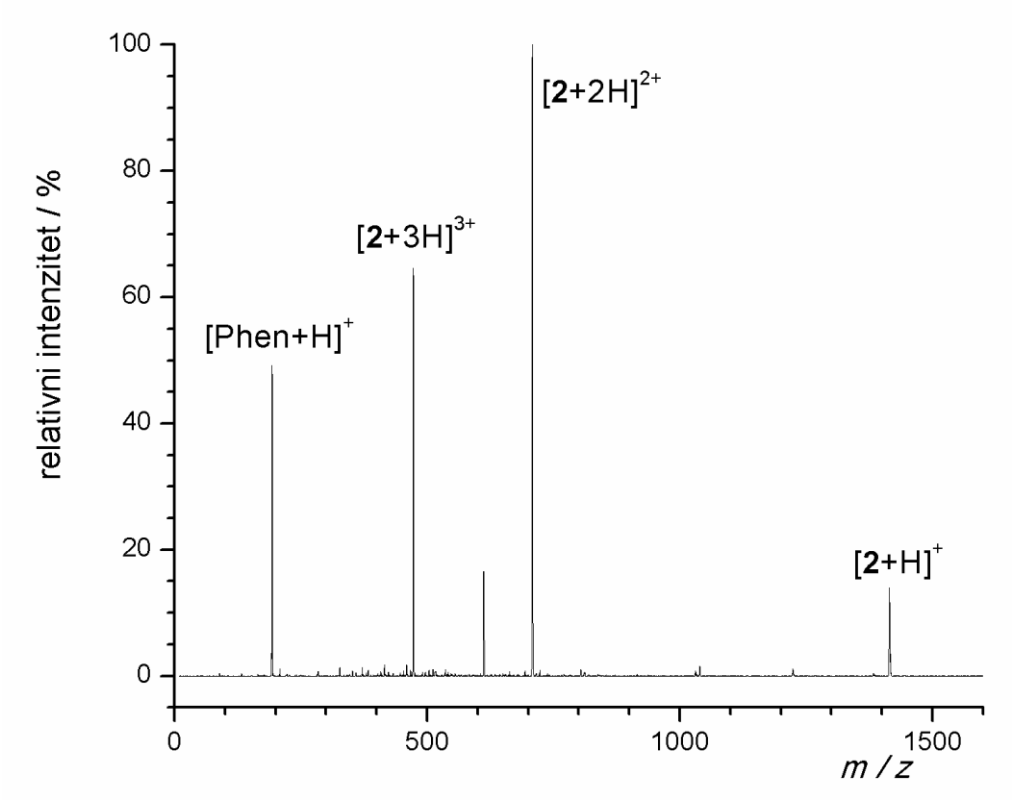


Slika 41. a) Ovisnost emisijskih spektara spoja **2** u smjesi otapala $MeCN/CH_2Cl_2$ (φ = 0,5) o njegovoj koncentraciji; ϑ = (25,0 ± 0,1) °C; V_0 = 2,5 cm^3; λ_{ex} = 349 nm; širine pukotina: ulazna 5 nm, izlazna 5 nm; l = 1 cm. **b)** Ovisnost relativnog intenziteta fluorescencije otopine spoja **2** pri 377 nm o njegovoj koncentraciji.

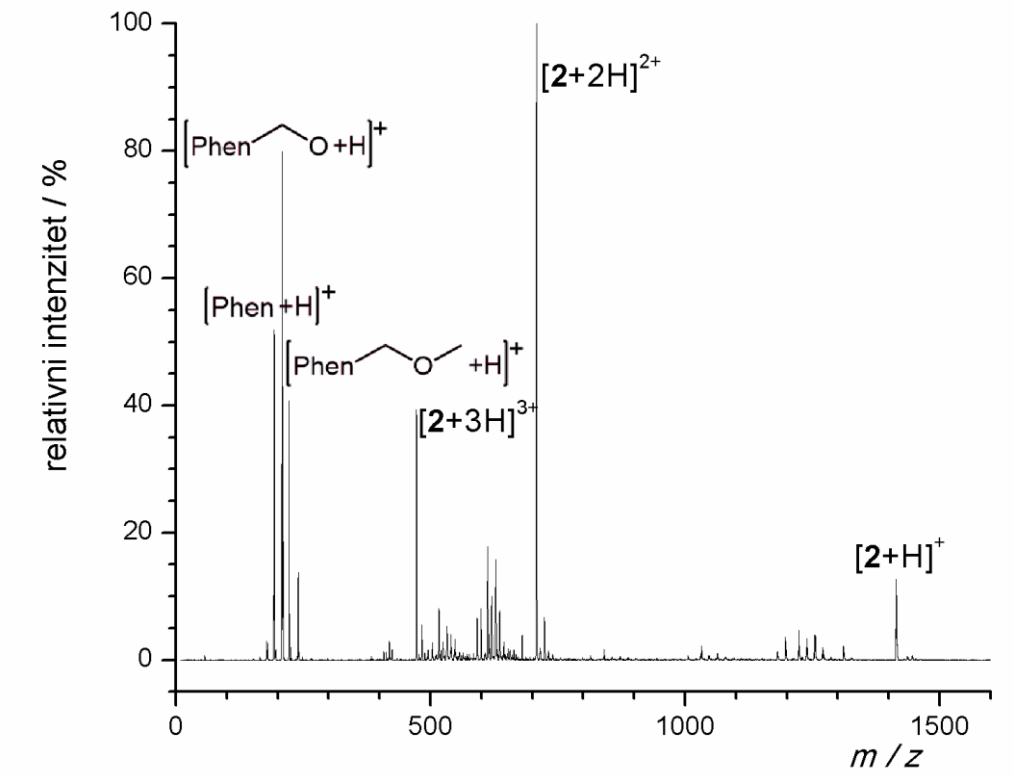
Dodatak soli ispitivanih kationa otopini spoja **2** uzrokovao je nereproducibilne promjene u njegovom emisijskom spektru pa nije bilo moguće fluorimetrijski odrediti konstante stabilnosti odgovarajućih kompleksa. Kako bi se ustanovio razlog nereproducibilnosti ovih mjerenja, izvedena su kinetička ispitivanja koja su pokazala da izloženost otopine spoja **2** kao i otopine kompleksa Na**2**$^+$ UV svjetlu (poput pobudnog izvora fluorimetra) ima izražen utjecaj na njihove emisijske i NMR spektre. Zanimljivo je da je utjecaj drastično veći u slučaju kompleksa (Slika 42) nego slobodnog liganda. Dodatna potvrda fotokemijske dekompozicije spoja **2** i njegovog kompleksa Na**2**$^+$ dobivena je snimanjem masenih spektara otopina prije i nakon 30 min izloženosti svjetlu (λ = 350 nm) u fotoreaktoru (Slike 43–46). Iz snimljenih masenih spektara evidentno je da izloženost kako samog spoja, tako i kompleksa svjetlu uzrokuje njegov raspad. Međutim, maseni spektar ozračenog spoja **2**, uz signale koji odgovaraju produktima fotodekompozicije (fenantridin) i dalje sadrži signale koji odgovaraju molekulskim ionima samog spoja. Nasuprot tome, u masenom spektru kompleksa, takvi signali izostaju. Može se zaključiti da kompleksiranje pogoduje raspadu liganda, vjerojatno pozicioniranjem fenantridinskih podjedinica u određeni prostorni raspored. Stoga, iako su spoj **2** i njegovi kompleksi bili dovoljno fotostabilni da se provedu spektrofotometrijski eksperimenti, nije bilo moguće odrediti konstante stabilnosti kompleksa fluorimetrijski.



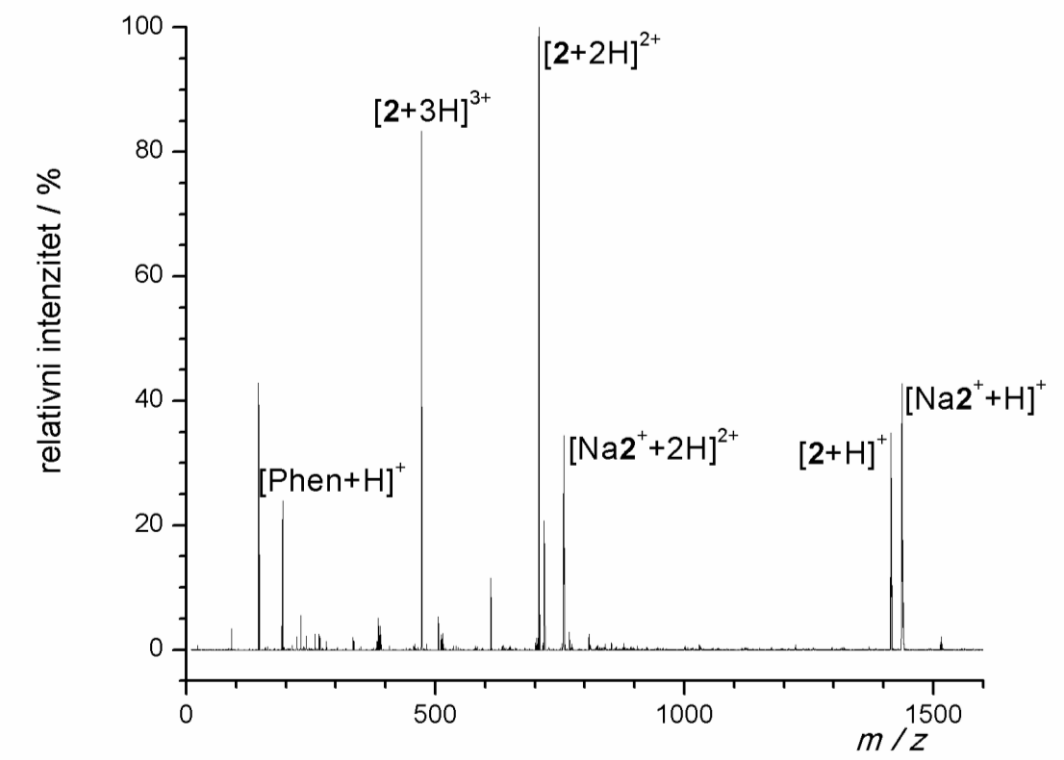
Slika 42. a) Ovisnost fluorescencijskih spektara otopine kompleksa Na**2**$^+$ (c = 6,16 × 10^{-6} mol dm^{-3}) u smjesi otapala MeCN/CH_2Cl_2 (φ = 0,5) o vremenu izloženosti pobudnom svjetlu; ϑ = (25,0 ± 0,1) °C; V_0(**2**) = 2,5 cm^3; λ_{ex} = 333 nm; širine pukotina: ulazna 5 nm, izlazna 7,5 nm; l = 1 cm. **b)** Ovisnost relativnog intenziteta fluorescencije otopine kompleksa Na**2**$^+$ pri 377 nm o vremenu izloženosti pobudnom svjetlu.



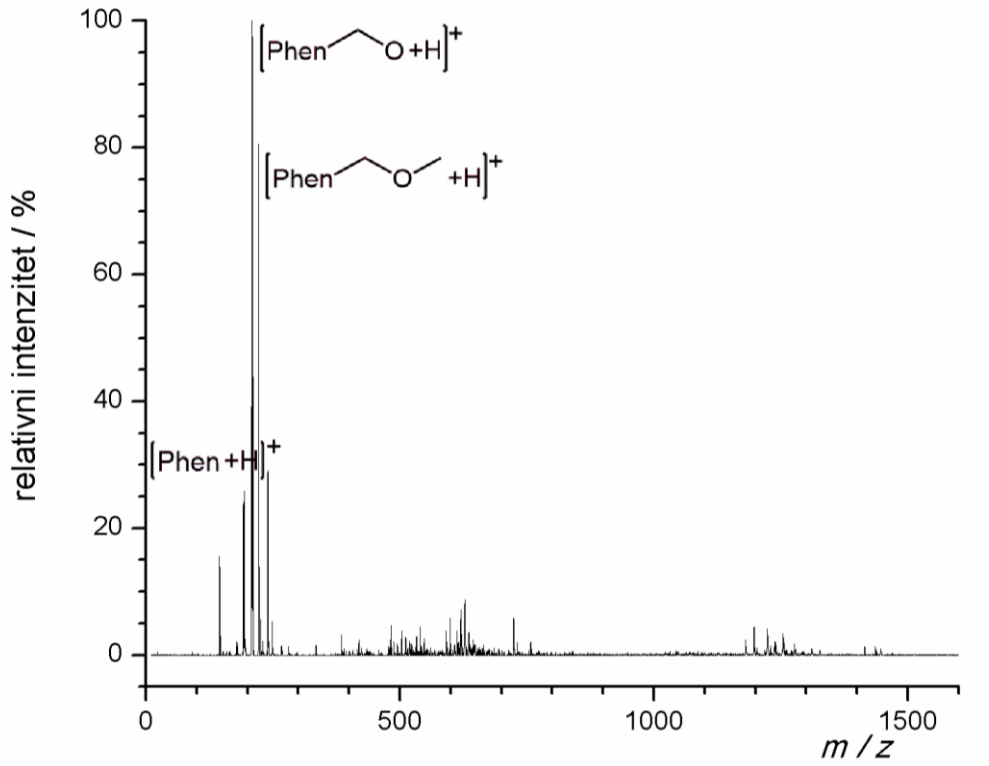
Slika 43. Maseni spektar spoja **2** u smjesi otapala MeCN/CH_2Cl_2 (φ = 0,5).



Slika 44. Maseni spektar spoja **2** u smjesi otapala MeCN/CH_2Cl_2 (φ = 0,5) nakon ozračivanja u fotokemijskom reaktoru.

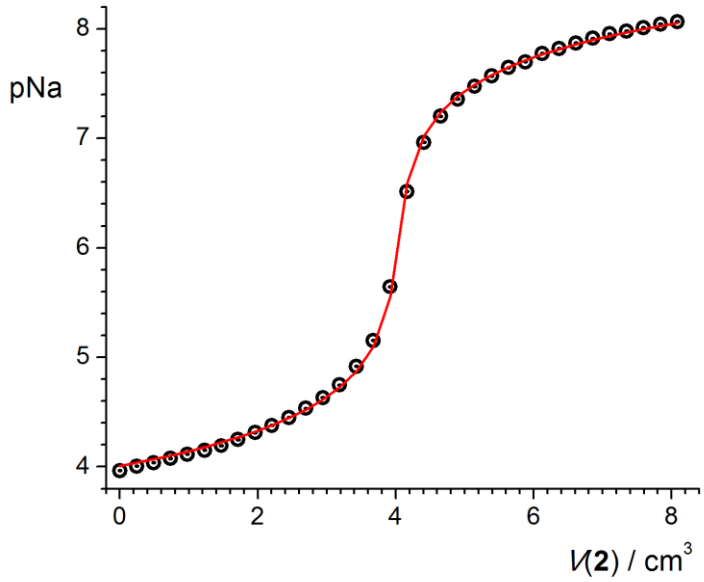


Slika 45. Maseni spektar kompleksa Na**2**$^+$ u smjesi otapala MeCN/CH_2Cl_2 (φ = 0,5).



Slika 46. Maseni spektar kompleksa Na**2**$^+$ u smjesi otapala MeCN/CH_2Cl_2 (φ = 0,5) nakon ozračivanja u fotoreaktoru.

Budući da je konstanta stabilnosti kompleksa $Na\mathbf{2}^+$ bila prevelika da bi se mogla odrediti spektrofotometrijski, određena je potenciometrijski. Jedna od odgovarajućih titracijskih krivulja prikazana je na Slici 47, a obrada potenciometrijskih podataka dala je konstantu stabilnosti $\lg(K_{Na\mathbf{2}^+}/\mathrm{dm^3\ mol^{-1}}) = 8{,}053 \pm 0{,}006$ (Tablica 4).

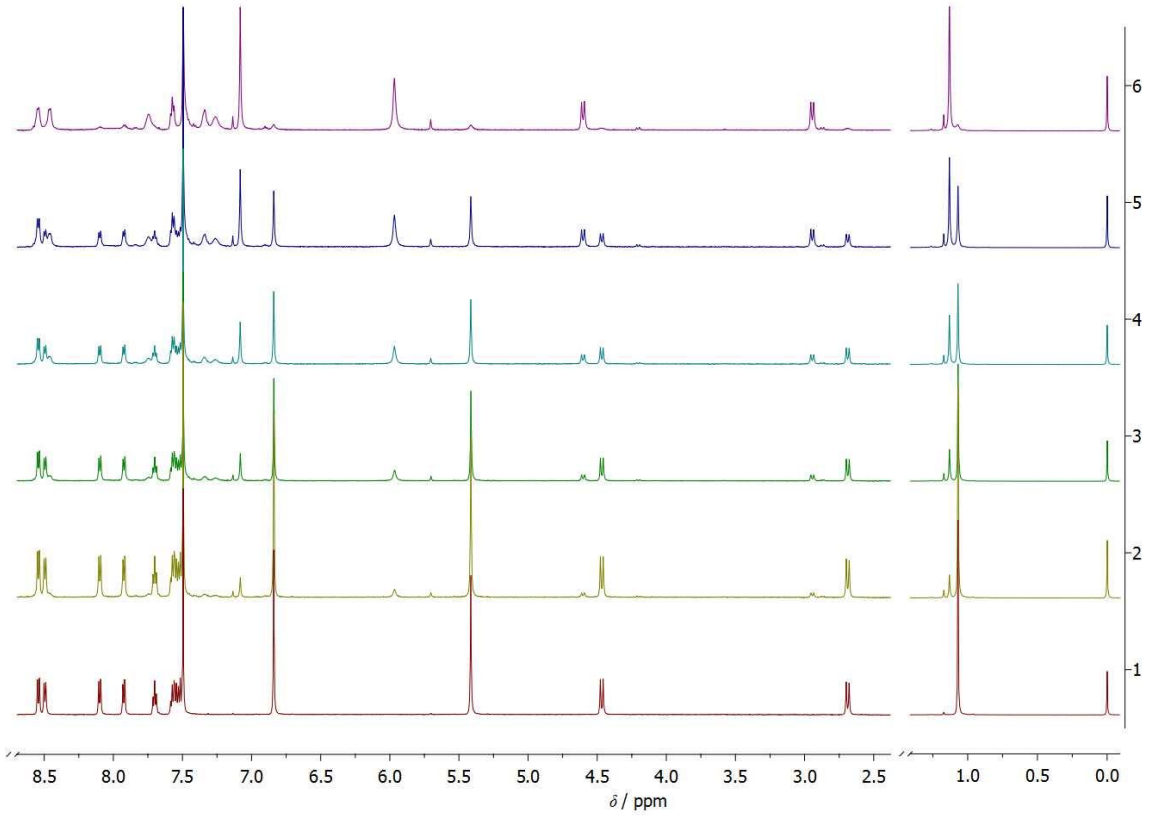


Slika 47. Potenciometrijska titracija $NaClO_4$ (c = 1,01 × 10^{-4} mol dm^{-3}) sa spojem **2** (c = 7,49 × 10^{-4} mol dm^{-3}) u smjesi otapala $MeCN/CH_2Cl_2$ (φ = 0,5); ϑ = (25,0 ± 0,1) °C; $V_0(NaClO_4)$ = 30,3 cm^3; I_c = 0,01 mol dm^{-3} ($(C_2H_5)_4NClO_4$). ○ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.

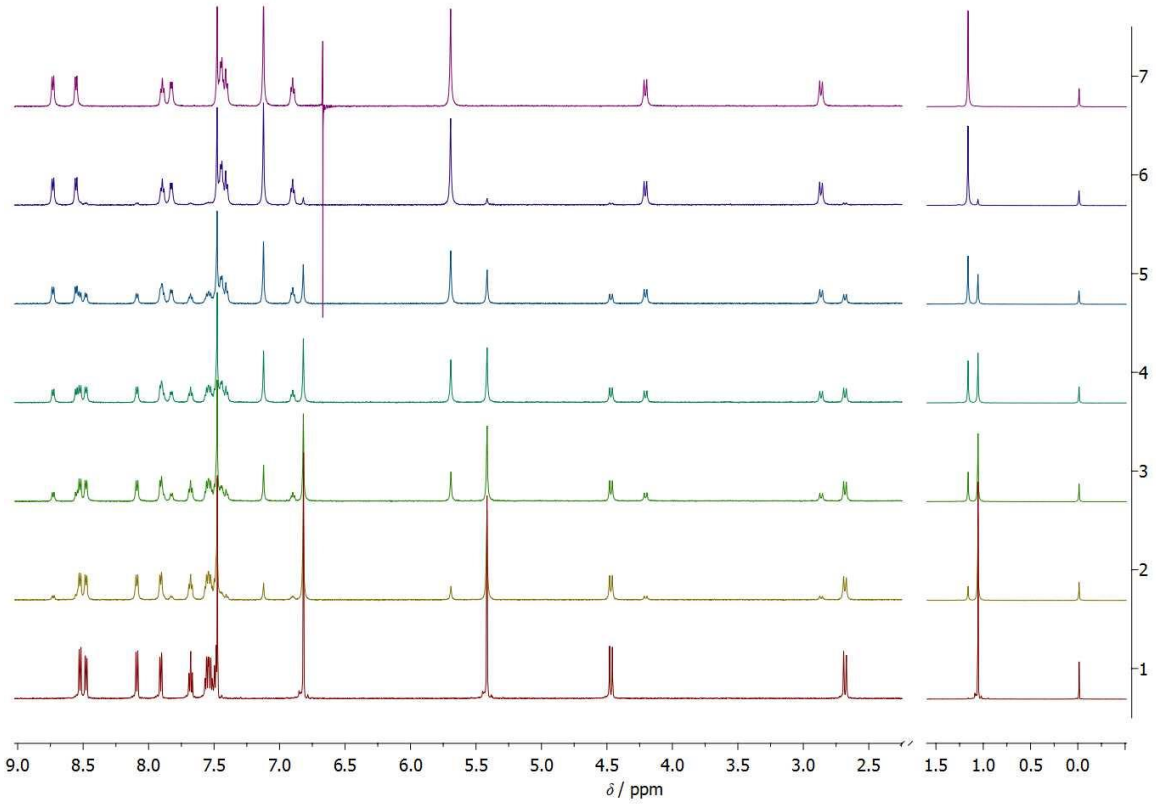
Tablica 4. Usporedba konstanti stabilnosti kompleksa kaliksarenskog derivata **2** s alkalijskim kationima u smjesi otapala $MeCN/CH_2Cl_2$ (φ = 0,5) dobivenih različitim metodama; ϑ = (25,0 ± 0,1) °C.

kation	$\lg(K / \mathrm{dm^3\ mol^{-1}})$	
	UV	potenciometrija
Li^+	>6	–
Na^+	>6	8,053
K^+	5,57	–
Rb^+	3,976	–
Cs^+	–	

Provedene su i ^{1}H NMR titracije spoja **2** s $LiClO_4$ i $NaClO_4$ u $CD_3CN/CDCl_3$ (Slike 48 i 49). Kemijski pomaci kompleksa spoja **2** s tim kationima alkalijskih metala u odnosu na slobodni ligand pokazuju znatne promjene u području signala koji odgovaraju aromatskim, aksijalnim i ekvatorijalnim protonima metilenskih mostova, te protonima mosta O–CH_2–fenantridin. Primijećeni izraženi efekt odsjenjenja ($\Delta\delta$ = 0,24 ppm za ArH; 0,26 odnosno 0,19 ppm za Ar–CH_{2eq}–Ar; 0,56 odnosno 0,27 ppm za O–CH_2– fenantridin) može se pripisati interakciji kationa s funkcionaliziranim mjestima na donjem obodu. Zanimljiva je razlika između kompleksiranja kationa Li^+ i Na^+ koja se očituje u različitim pomacima signala aksijalnih protona metilenskih mostova. Dok se u slučaju kompleksiranja s Li^+ odgovarajući signali pomiču prema višem polju ($\Delta\delta$ = 0,14 ppm) u slučaju kompleksa s Na^+ dolazi do njihova pomaka prema nižem polju ($\Delta\delta$ = 0,26 ppm). Indikacija je to različitog utjecaja vezanja kationa na konformacijske promjene kaliksarenske košare pri kompleksiranju. Tijekom titracije dolazi i do, iako manje izraženog, pomaka signala koji odgovara *t*-butilnim protonima s δ = 1,07 na 1,13 ppm u slučaju Li^+ odnosno pomak s δ = 1,05 na 1,16 ppm u slučaju Na^+. Znatne su i promjene u području između ≈ 7 i 8,7 ppm u kojem se javljaju signali fenantridinskih protona što ukazuje na uključenost fenantridinskih podjedinica u vezanju kationa. U oba slučaja pri omjerima manjim od 1:1 opažaju se odvojeni setovi signala za slobodan i kompleksirani ligand, što je i razumljivo s obzirom na visoke konstante ovih kompleksa koje upućuju na sporu izmjenu u odnosu na vremensku skalu ^{1}H NMR spektroskopije.



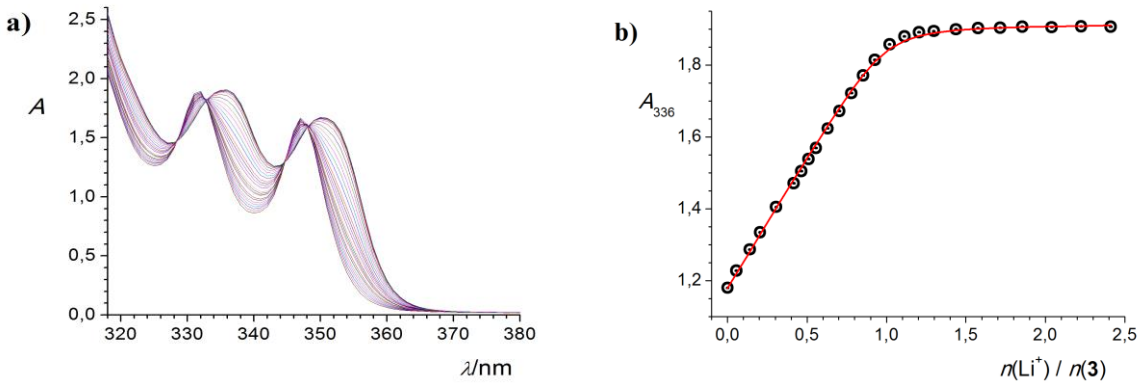
Slika 48. ^{1}H NMR titracija spoja **2** (c = 2,26 × 10^{-3} mol dm^{-3}) s $LiClO_4$ (c = 3,196 × 10^{-2} mol dm^{-3}) u smjesi otapala $CD_3CN/CDCl_3$ (φ = 0,5); ϑ = (25,0 ± 0,1) °C; V_0(**2**) = 0,5 cm^3; $n(Li^+)$ / n(**2**) = 0 (1), 0,25 (2), 0,5 (3), 0,75 (4), 1 (5), 1,5 (6).



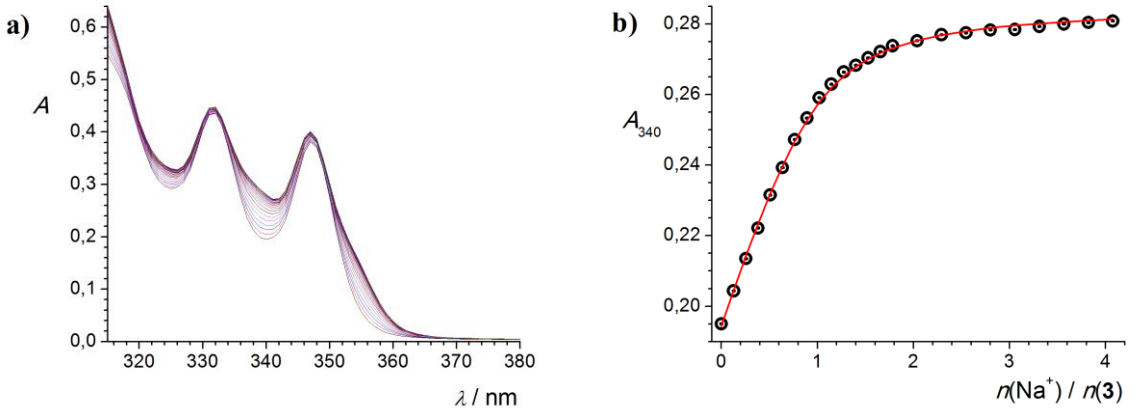
Slika 49. ^{1}H NMR titracija spoja **2** (c = 3,353 × 10^{-3} mol dm^{-3}) s $NaClO_4$ (c = 3,675 × 10^{-2} mol dm^{-3}) u smjesi otapala $CD_3CN/CDCl_3$ (φ = 0,5); ϑ = (25,0 ± 0,1) °C; V_0(**2**) = 0,5 cm^3; $n(Na^+)$ / n(**2**) = 0 (1), 0,25 (2), 0,5 (3), 0,75 (4), 1 (5), 1,5 (6), 2(7).

Na Slikama 50 i 51 prikazane su spektrofotometrijske titracije spoja **3** s litijevim i natrijevim perkloratom u sustavu otapala acetonitril/diklormetan. U slučaju nastanka kompleksa Li**3**$^+$, jasno se uočavaju izosbestičke točke pri ≈ 328,5 nm, ≈ 332,5 nm, ≈ 344,5 nm i ≈ 348 nm te batokromni pomaci maksimuma s 332 nm na 336 nm i 347 nm na 350,5 nm, odnosno pomaci minimuma s 325 nm na 327,5 nm i 340 nm na 343,5 nm. Nasuprot tome, nastanak kompleksa Na**3**$^+$ popraćen je samo batokromnim pomakom s 325 nm na 326 nm, odnosno 340 nm na 341,5 nm. Obrada dobivenih podataka dala je konstante stabilnosti kompleksa: lg($K_{Li\mathbf{3}^+}$/dm^3 mol^{-1}) = 5,52 ± 0,02 odnosno lg($K_{Na\mathbf{3}^+}$/dm^3 mol^{-1}) = 4,866 ± 0,006. U slučaju K^+, Rb^+ i Cs^+ spektrofotometrijski nije opaženo kompleksiranje s ligandom **3** u ovom sustavu otapala.

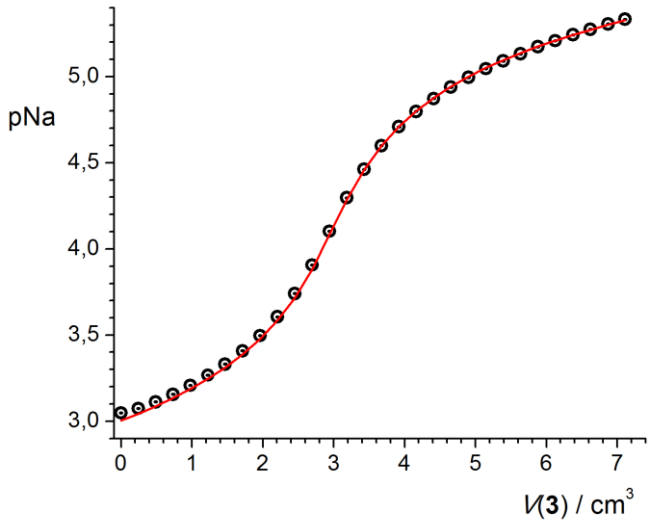
Osim spektrofotometrijski, konstanta stabilnosti kompleksa Na**3**$^+$ određena je i potenciometrijski (Slika 52). Dobivena vrijednost: lg($K_{\mathrm{Na}\mathbf{3}^+}$/dm^3 mol^{-1}) = 5,185 ± 0,004 dobro se slaže s onom dobivenom spektrofotometrijski.



Slika 50. a) Spektrofotometrijska titracija spoja **3** (c = 1,00 × 10^{-4} mol dm^{-3}) s $LiClO_4$ (c = 3,76 × 10^{-4} mol dm^{-3}) u smjesi otapala $MeCN/CH_2Cl_2$ (φ = 0,5); ϑ = (25,0 ± 0,1) °C; V_0(**3**) = 2,0 cm^3; l = 1 cm. Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost apsorbancije otopine spoja **3** pri 336 nm o omjeru množina dodanog $LiClO_4$ i spoja **3**.

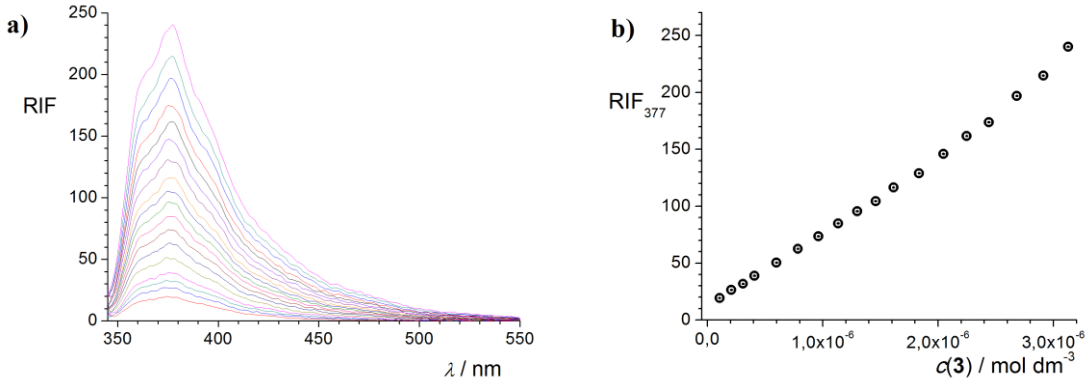


Slika 51. a) Spektrofotometrijska titracija spoja **3** (c = 9,93 × 10^{-5} mol dm^{-3}) s $NaClO_4$ (c = 2,53 × 10^{-3} mol dm^{-3}) u smjesi otapala $MeCN/CH_2Cl_2$ (φ = 0,5); ϑ = (25,0 ± 0,1) °C; V_0(**3**) = 2,0 cm^3; l = 1 cm. Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost apsorbancije otopine spoja **3** pri 340 nm o omjeru množina dodanog $NaClO_4$ i spoja **3**.



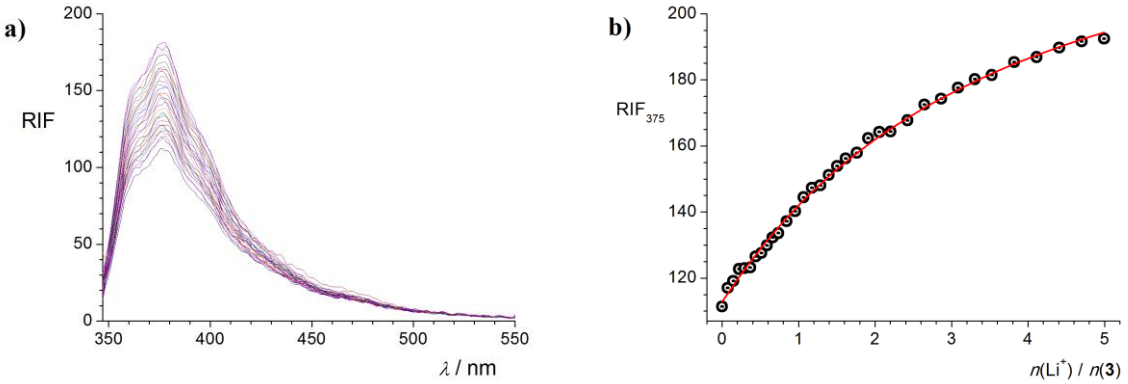
Slika 52. Potenciometrijska titracija $NaClO_4$ (c = 9,90 × 10^{-4} mol dm^{-3}) sa spojem **3** (c = 1,02 × 10^{-2} mol dm^{-3}) u smjesi otapala $MeCN/CH_2Cl_2$ (φ = 0,5); ϑ = (25,0 ± 0,1) °C; $V_0(NaClO_4)$ = 30,3 cm^3; I_c = 0,01 mol dm^{-3} ($(C_2H_5)_4NClO_4$). ○ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.

Fluorimetrijskim titracijama prethodilo je ispitivanje ovisnosti relativnog intenziteta fluorescencije o koncentraciji spoja **3** (Slika 53). Pokazalo se da je ta ovisnost linearna do koncentracije ≈ 2,5 × 10^{-6} mol dm^{-3} nakon čega dolazi odstupanja, te su fluorimetrijske titracije provedene korištenjem koncentracija liganda manjih od navedene.

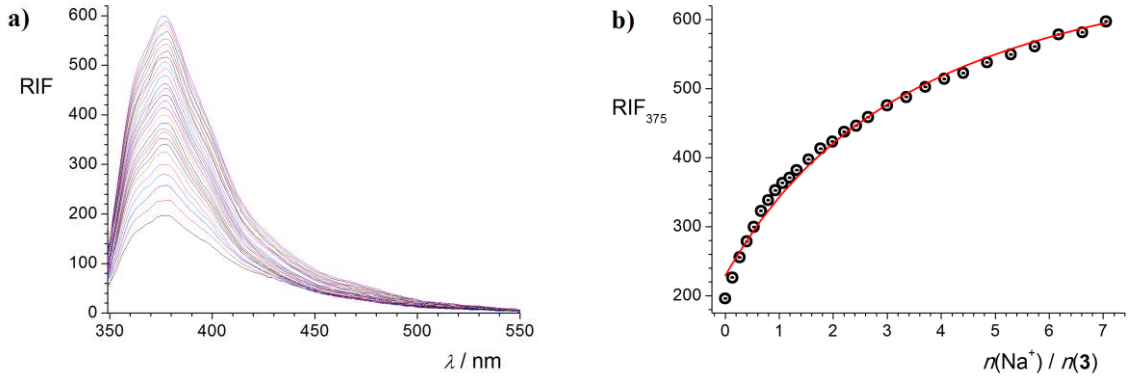


Slika 53. a) Ovisnost emisijskih spektara spoja **3** u smjesi otapala $MeCN/CH_2Cl_2$ (φ = 0,5) o njegovoj koncentraciji; ϑ = (25,0 ± 0,1) °C; V_0 = 2,5 cm^3; λ_{ex} = 333 nm; širine pukotina: ulazna 7,5 nm, izlazna 7,5 nm; l = 1 cm. **b)** Ovisnost relativnog intenziteta fluorescencije otopine spoja **3** pri 377 nm o njegovoj koncentraciji.

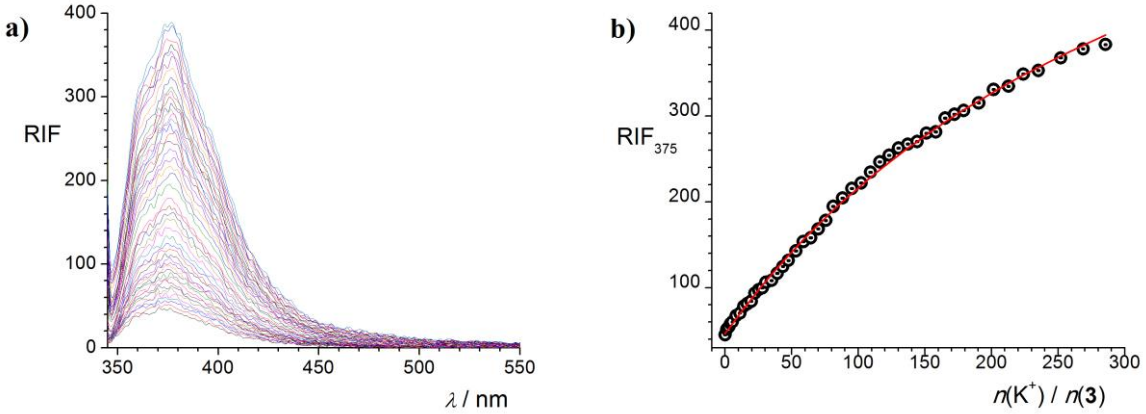
Fluorimetrijskim titracijama liganda **3** s $LiClO_4$ i $NaClO_4$ (Slike 54 i 55) dobivene se vrijednosti konstanti stabilnosti koje se jako dobro slažu s onima dobivenim spektrofotometrijski, odnosno potenciometrijski: $\lg(K_{Li\mathbf{3}^+}/dm^3\ mol^{-1}) = 5{,}566 \pm 0{,}001$ odnosno $\lg(K_{Na\mathbf{3}^+}/dm^3\ mol^{-1}) = 5{,}158 \pm 0{,}001$. Iako spektrofotometrijski nije bilo moguće odrediti konstantu stabilnosti kompleksa $K\mathbf{3}^+$ zbog nemogućnosti priprave otopina soli K^+ dovoljno velikih koncentracija, budući da se u fluorimetriji koriste znatno niže koncentracije, uspješno je određena konstanta stabilnosti ovog kompleksa za koju je dobiveno: $\lg(K_{K\mathbf{3}^+}/dm^3\ mol^{-1}) = 2{,}878 \pm 0{,}001$. Odgovarajuća fluorimetrijska titracija prikazana je na Slici 56. U slučaju Rb^+ i Cs^+ ni fluorimetrijski nije opaženo kompleksiranje s ligandom **3** u sustavu otapala acetonitril/diklormetan. Znatno manji afiniteti liganada prema većim kationima K^+ i Rb^+ očekivan je zbog nekompatibilnosti veličine tih kationa i veznog mjesta kaliks[4]arena.



Slika 54. a) Fluorimetrijska titracija spoja **3** (c = 1,945 × 10^{-6} mol dm^{-3}) s $LiClO_4$ (c = 3,572 × 10^{-5} mol dm^{-3}) u smjesi otapala $MeCN/CH_2Cl_2$ (φ = 0,5); ϑ = (25,0 ± 0,1) °C; V_0(**3**) = 2,5 cm^3; λ_{ex} = 333 nm; širine pukotina: ulazna 7,5 nm, izlazna 7,5 nm; l = 1 cm. Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost relativnog intenziteta fluorescencije otopine spoja **3** pri 375 nm o omjeru množina dodanog $LiClO_4$ i spoja **3**. ○ eksperimentalne vrijednosti; ─ izračunane vrijednosti.

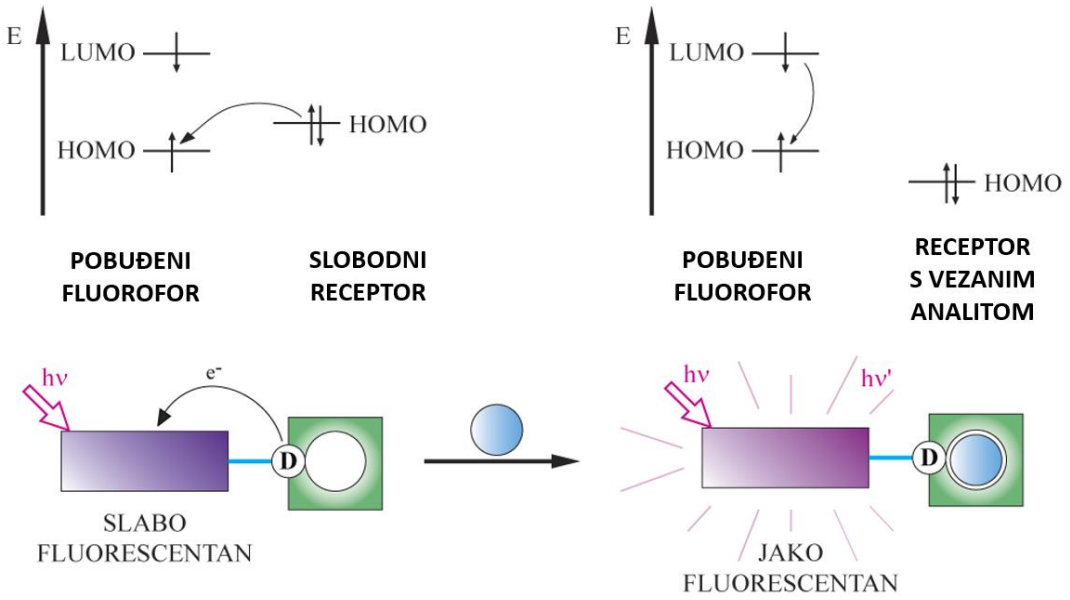


Slika 55. a) Fluorimetrijska titracija spoja **3** (c = 1,945 × 10^{-6} mol dm^{-3}) s $NaClO_4$ (c = 4,288 × 10^{-5} mol dm^{-3}) u smjesi otapala $MeCN/CH_2Cl_2$ (φ = 0,5); ϑ = (25,0 ± 0,1) °C; V_0(**3**) = 2,5 cm^3; λ_{ex} = 333 nm; širine pukotina: ulazna 10 nm, izlazna 10 nm; l = 1 cm. Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost relativnog intenziteta fluorescencije otopine spoja **3** pri 375 nm o omjeru množina dodanog $NaClO_4$ i spoja **3**. ○ eksperimentalne vrijednosti; ─ izračunane vrijednosti.



Slika 56. a) Fluorimetrijska titracija spoja **3** (c = 1,69 × 10^{-6} mol dm^{-3}) s $KClO_4$ (c = 1,184 × 10^{-3} mol dm^{-3}) u smjesi otapala $MeCN/CH_2Cl_2$ (φ = 0,5); ϑ = (25,0 ± 0,1) °C; V_0(**3**) = 2,5 cm^3; λ_{ex} = 333 nm; širine pukotina: ulazna 5 nm, izlazna 7,5 nm; l = 1 cm. Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost relativnog intenziteta fluorescencije otopine spoja **3** pri 375 nm o omjeru množina dodanog $KClO_4$ i spoja **3**. ○ eksperimentalne vrijednosti; ─ izračunane vrijednosti.

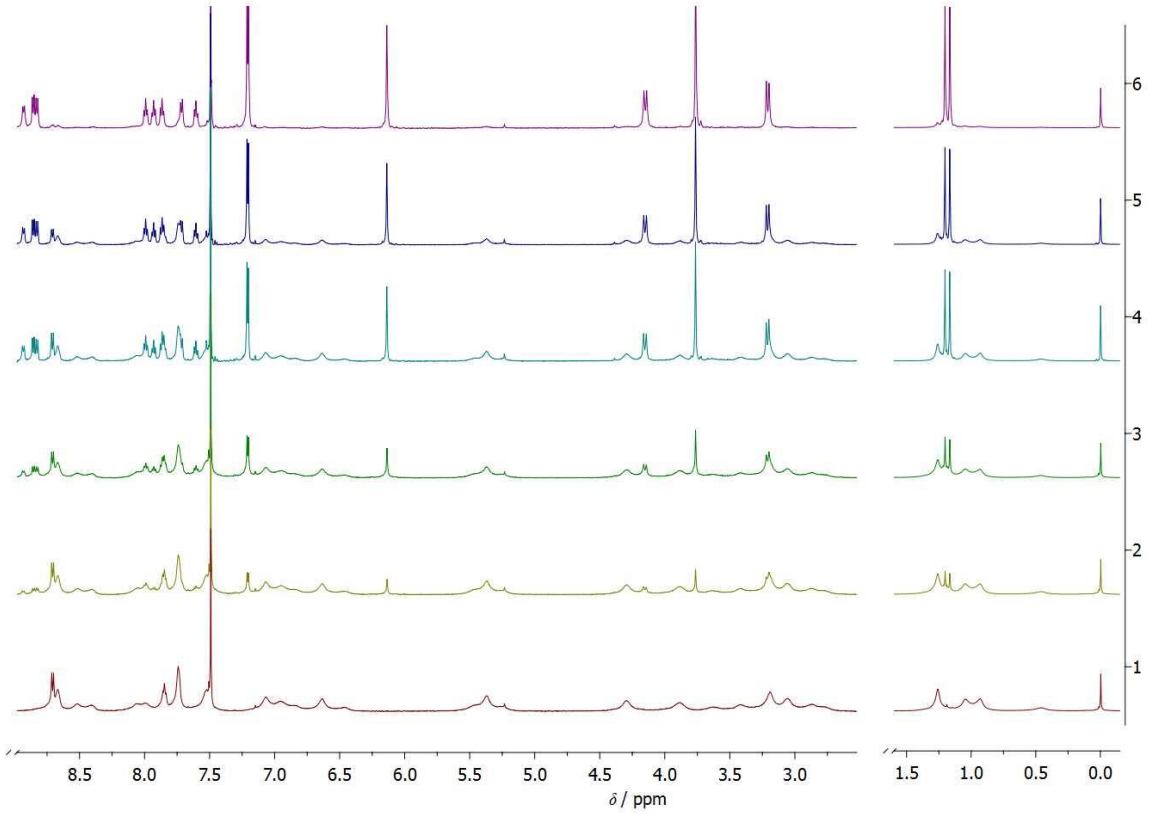
Opaženi porast intenziteta fluorescencije pri kompleksiranju je očekivan, budući da struktura samog liganda upućuje na mogućnost fotoinduciranog prijenosa elektrona (PET). Naime, pri pobudi fluorofora, elektron iz njegove HOMO orbitale prelazi u LUMO orbitalu što omogućuje prijenos elektrona iz HOMO donora (kisikov atom) u HOMO fluorofora (fenantridin) i uzrokuje njegovo gašenje fluorescencije (Slika 57). Prilikom vezanja kationa, redoks potencijal donora raste tako da njegova HOMO postaje niže energije od one fluorofora. Tada je fotoinducirani prijenos elektrona inhibiran i prestaje gašenje fluorescencije te se opaža njeno pojačanje.



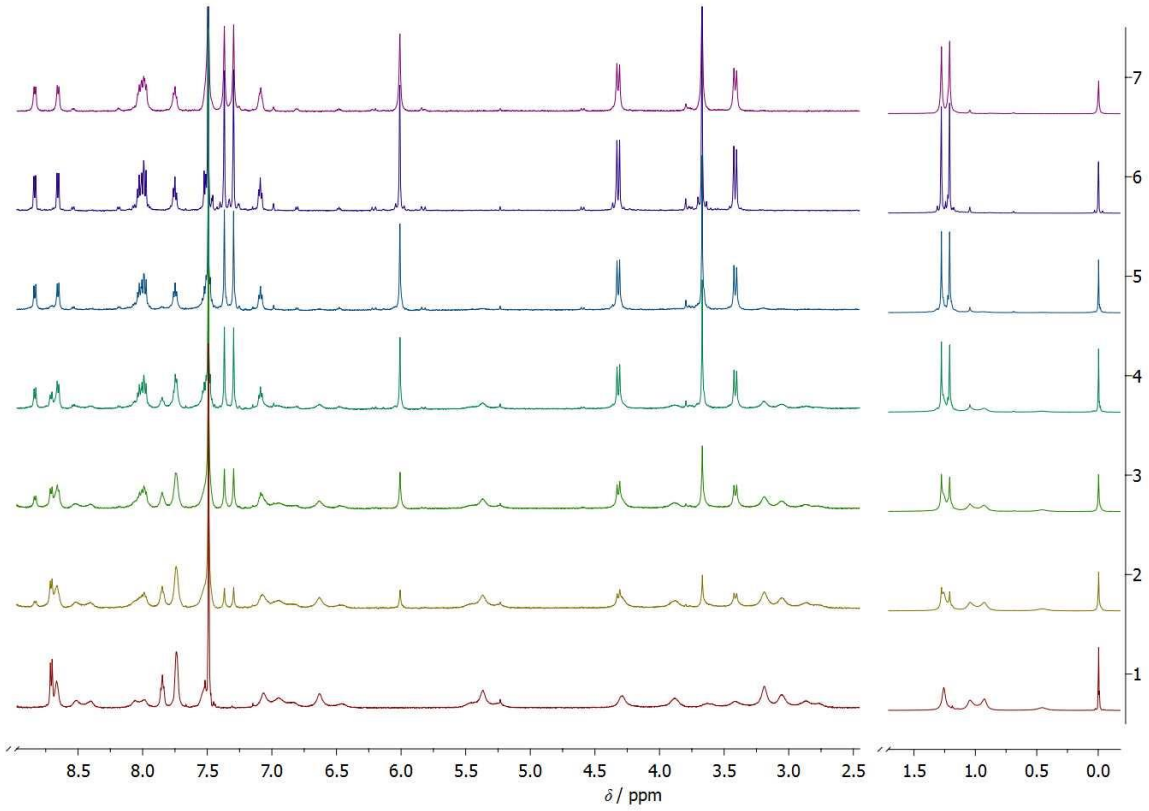
Slika 57. Pojačanje fluorescencije inhibicijom fotoinduciranog prijenosa elektrona vezanjem kationa.

Također su provedene ^{1}H NMR titracije u sustavu deuteriranih otapala $CD_3CN/CDCl_3$. Dodatak litijeva ili natrijeva perklorata otopini spoja **3** uzrokuje dramatične promjene u izgledu njegova ^{1}H NMR spektra (Slike 58 i 59): dolazi do izoštravanja širokih pikova uz istovremenu pojavu signala karakterističnih za konformaciju *stošca*. U slučaju titracije spoja **3** s $NaClO_4$, trostruki suvišak Na^+ u odnosu na **3** otkriva tipičan par blisko položenih singleta podjednakog

intenziteta koji odgovaraju protonima *tert*-butilnih skupina, te par dubleta pri 3,41 ppm i 4,32 ppm koji su karakteristični za aksijalne i ekvatorijalne protone metilenskih skupina koje premošćuju dvije arilne podjedinice te signali Ar–protona.[134] Sve to upućuje da su oba kompleksa u konformaciji *stošca*.



Slika 58. ^{1}H NMR titracija spoja **3** (c = 4,83 × 10^{-3} mol dm^{-3}) s $LiClO_4$ (c = 4,813 × 10^{-2} mol dm^{-3}) u smjesi otapala $CD_3CN/CDCl_3$ (φ = 0,5); ϑ = (25,0 ± 0,1) °C;V_0(**3**) = 0,5 cm^3; $n(Li^+)$ / n(**3**) = 0 (1), 0,25 (2), 0,5 (3), 0,75 (4), 1 (5), 1,5 (6).



Slika 59. ^{1}H NMR titracija spoja **3** (c = 2,91 × 10^{-3} mol dm^{-3}) s $NaClO_4$ ($c = 3{,}218 \times 10^{-2}$ mol dm^{-3}) u smjesi otapala $CD_3CN/CDCl_3$ ($\varphi = 0{,}5$); $\vartheta = (25{,}0 \pm 0{,}1)$ °C; V_0(**3**) = 0,5 cm^3; $n(Na^+)$ / n(**3**) = 0 (1), 0,33 (2), 0,66 (3), 1 (4), 1,5 (5), 2 (6), 3 (7).

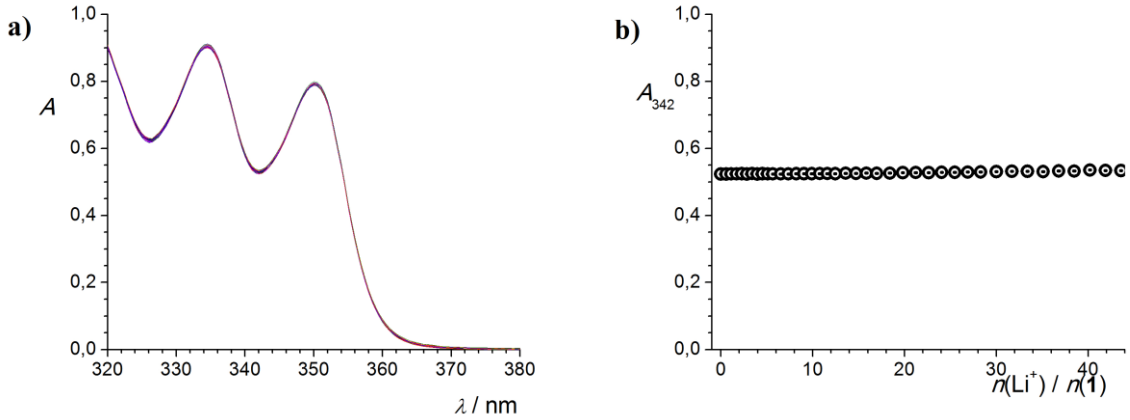
Rezultati istraživanja kompleksacijskih afiniteta spoja **3** prema kationima alkalijskih metala različitim fizikalno-kemijskim metodama (spektrofotometrija, fluorimetrija i potenciometrija) sažeti su u Tablici 5.

Tablica 5. Usporedba konstanti stabilnosti kompleksa kaliksarenskog derivata **3** s alkalijskim kationima u smjesi otapala $MeCN/CH_2Cl_2$ (φ = 0,5) dobivenih različitim metodama; $\vartheta = (25{,}0 \pm 0{,}1)$ °C.

kation	lg(K / dm^3 mol^{-1})		
	UV	fluorimetrija	potenciometrija
Li^+	5,52	5,566	–
Na^+	4,866	5,158	5,185
K^+	–	2,878	–
Rb^+	–	–	–
Cs^+	–	–	–

4.5. Kompleksiranje kationa alkalijskih metala s ligandima 1, 2 i 3 u smjesi otapala metanol/diklormetan

Za spoj **1** u sustavu otapala metanol/diklormetan pri primijenjenim eksperimentalnim uvjetima nije opaženo vezanje niti jednog od istraživanih kationa, bilo spektrofotometrijski, bilo fluorimetrijski. Kao primjer na Slici 60 prikazana je titracija s $LiClO_4$, gdje se vidi da dodatak soli ne uzrokuje promjene UV spektra spoja **1**.

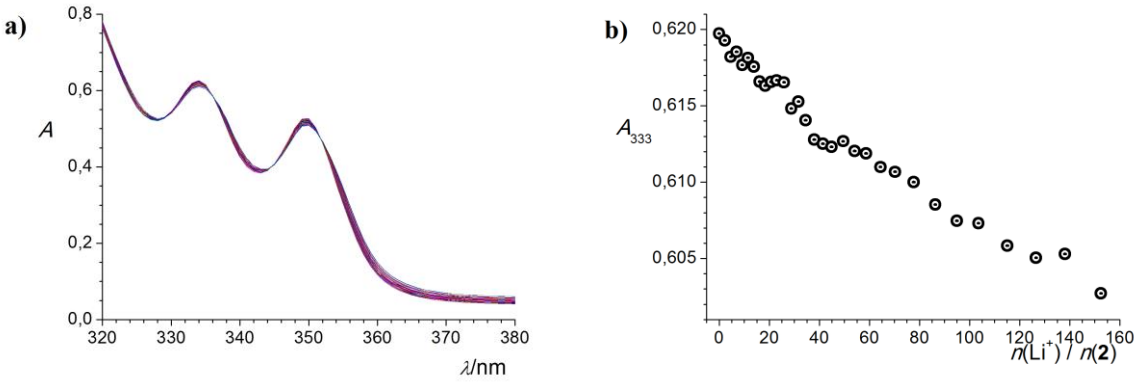


Slika 60. a) Spektrofotometrijska titracija spoja **1** (c = 2,424 × 10^{-4} mol dm^{-3}) s $LiClO_4$ (c = 1,372 × 10^{-3} mol dm^{-3}) u smjesi otapala $MeCN/CH_2Cl_2$ (φ = 0,5); ϑ = (25,0 ± 0,1) °C; V_0(**1**) = 2,0 cm^3; l = 1 cm. Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost apsorbancije otopine spoja **1** pri 342 nm o omjeru množina dodanog $LiClO_4$ i spoja **1**.

Takvo ponašanje spoja **1** u smjesi otapala metanol/diklormetan je i očekivano. Naime, u tom sustavu otapala može doći do stvaranja vodikovih veza između molekula metanola i kaliksarenskog liganda, a i alkalijski kationi bolje su solvatirani u tom otapalu u odnosu na acetonitril. Sve to doprinosi manjoj stabilnosti odgovarajućih kompleksa. U slučaju spoja **1**, koji i u sustavu otapala $MeCN/CH_2Cl_2$ relativno slabo veže katione alkalijskih metala, to rezultira izostankom kompleksiranja u $MeOH/CH_2Cl_2$.

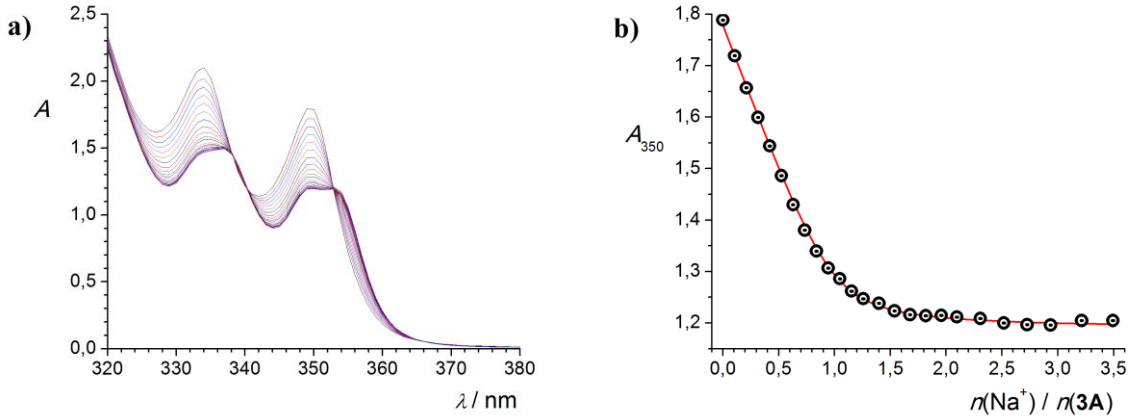
Baš kao i spoj **1**, spoj **2** u sustavu otapala metanol/diklormetan ne pokazuje afinitet prema vezanju Li^+. Naime, iako se pri titraciji spoja **2** otopinom $LiClO_4$ (Slika 61) u spektru liganda opaža pojava izosbestičkih točaka (pri 329, 337, 345 i 352 nm) koja upućuje na prisustvo dviju

spektralno aktivnih vrsta – slobodnog i kompleksiranog liganda, konstanta stabilnosti kompleksa premala je da bi se mogla odrediti spektrofotometrijski. U ovom slučaju, glavni doprinos znatno smanjenom afinitetu ovog liganda prema Li^+ je solvatacija kationa. Naime, Li^+ je mali kation velike „gustoće naboja“ koji je znatno bolje solvatiran u metanolu nego u acetonitrilu.[138] To otežava kompleksiranje, jer da bi se kation vezao s ligandom najprije treba doći do njegove energijski nepovoljne desolvatacije.

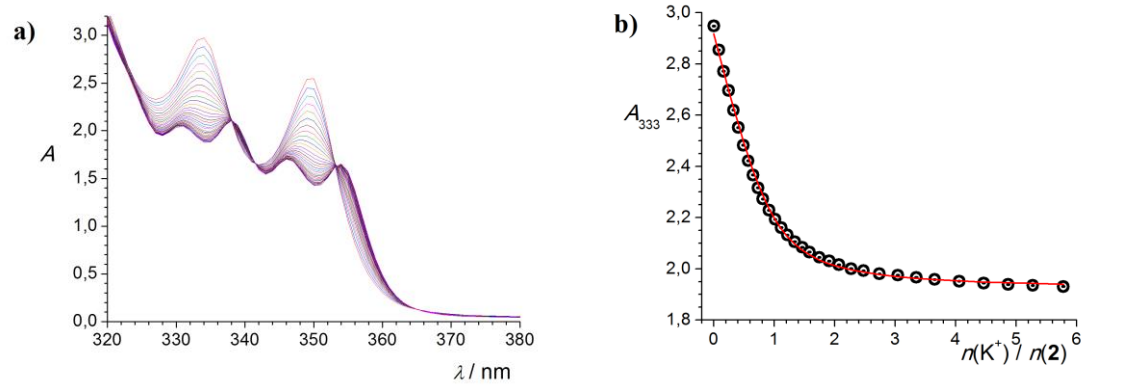


Slika 61. a) Spektrofotometrijska titracija spoja **2** (c = 6,5 × 10^{-5} mol dm^{-3}) s $LiClO_4$ (c = 1,490 × 10^{-2} mol dm^{-3}) u smjesi otapala MeOH/CH_2Cl_2 (φ = 0,5); ϑ = (25,0 ± 0,1) °C; V_0(**2**) = 2,0 cm^3; l = 1 cm. Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost apsorbancije otopine spoja **2** pri 333 nm o omjeru množina dodanog $LiClO_4$ i spoja **2**.

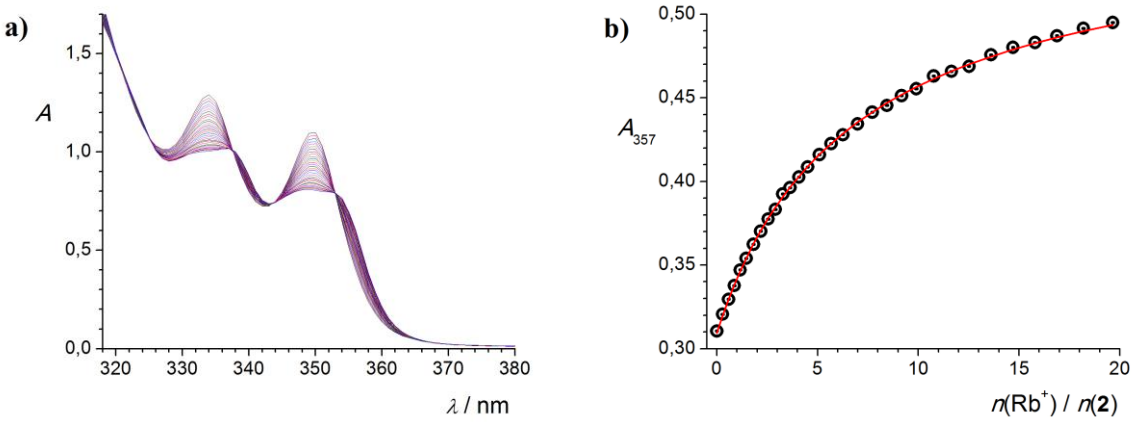
Za razliku od Li^+, za ostale alkalijske katione razlika u solvataciji u MeCN u odnosnu na MeOH bitno je manja.[138] Stoga su za komplekse Na**2**$^+$, K**2**$^+$ i Rb**2**$^+$ uspješno spektrofotometrijski određene konstante stabilnosti (Slike 62–64) koje iznose: lg(K_{Na2+}/dm^3 mol^{-1}) = 5,192 ± 0,008, lg(K_{K2+}/dm^3 mol^{-1}) = 4,463 ± 0,004 i lg(K_{Rb2+}/dm^3 mol^{-1}) = 2,943 ± 0,004.



Slika 62. a) Spektrofotometrijska titracija spoja **2** (c = 1,79 × 10^{-4} mol dm^{-3}) s $NaClO_4$ (c = 2,507 × 10^{-3} mol dm^{-3}) u smjesi otapala MeOH/CH_2Cl_2 (φ = 0,5); ϑ = (25,0 ± 0,1) °C; V_0(**2**) = 2,0 cm^3; l = 1 cm. Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost apsorbancije otopine spoja **2** pri 350 nm o omjeru množina dodanog $NaClO_4$ i spoja **2**. ○ eksperimentalne vrijednosti; ─ izračunane vrijednosti.



Slika 63. a) Spektrofotometrijska titracija spoja **2** (c = 1,28 × 10^{-4} mol dm^{-3}) s KCl (c = 2,562 × 10^{-3} mol dm^{-3}) u smjesi otapala MeOH/CH_2Cl_2 (φ = 0,5); ϑ = (25,0 ± 0,1) °C; V_0(**2**) = 2,0 cm^3; l = 1 cm. Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost apsorbancije otopine spoja **2** pri 333 nm o omjeru množina dodanog KCl i spoja **2**. ○ eksperimentalne vrijednosti; ─ izračunane vrijednosti.

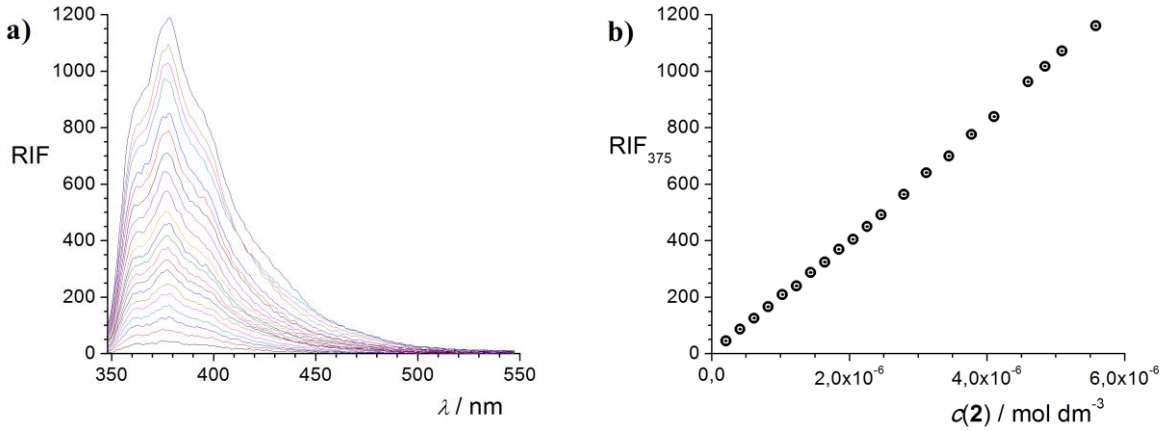


Slika 64. a) Spektrofotometrijska titracija spoja **2** (c = 1,19 × 10^{-4} mol dm^{-3}) s RbCl (c = 3,452 × 10^{-3} mol dm^{-3}) u smjesi otapala MeOH/CH_2Cl_2 (φ = 0,5); ϑ = (25,0 ± 0,1) °C; V_0(**2**) = 2,0 cm^3; l = 1 cm. Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost apsorbancije otopine spoja **2** pri 357 nm o omjeru množina dodanog RbCl i spoja **2**. ○ eksperimentalne vrijednosti; ─ izračunane vrijednosti.

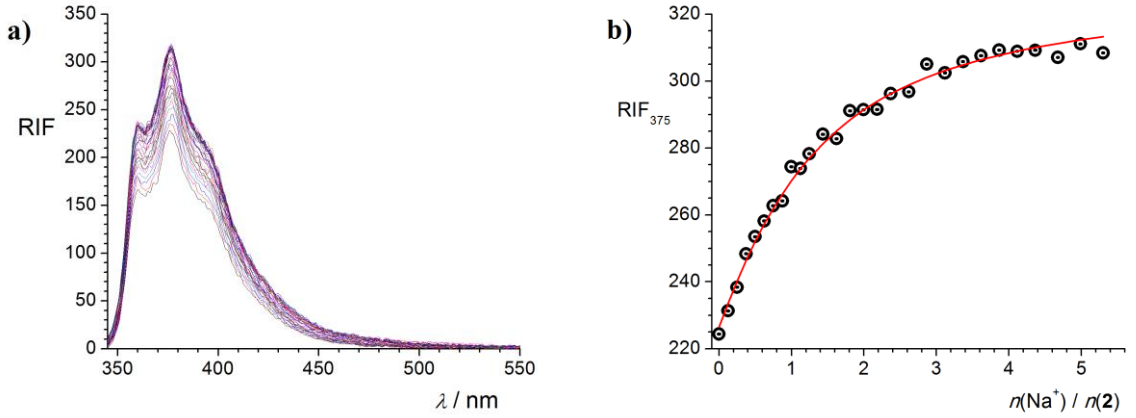
Relativan intenzitet fluorescencije spoja **2** u ovom sustavu otapala pokazuje linearnu ovisnost o koncentraciji do ≈ 5 × 10^{-6} mol dm^{-3} (Slika 65), te su fluorimetrijske titracije provedene korištenjem koncentracija liganda manjih od navedene (Slike 66–68). Obradom podataka multivarijatnom analizom dobivene su slijedeće vrijednosti konstanti stabilnosti kompleksa spoja **2** s Na^+, K^+ i Rb^+: lg(K_{Na2+}/dm^3 mol^{-1}) = 4,977 ± 0,005, lg(K_{K2+}/dm^3 mol^{-1}) = 4,367 ± 0,002 i lg(K_{Rb2+}/dm^3 mol^{-1}) = 2,812 ± 0,005. Fluorimetrijski dobivene konstante stabilnosti vrlo se dobro slažu s onima dobivenim spektrofotometrijski (Tablica 6).

Zanimljivo je primijetiti da dodatak otopine Na^+ otopini spoja **2** uzrokuje povećanje intenziteta njegove fluorescencije, dok se u slučaju K^+ i Rb^+ opaža suprotan efekt, njegovo smanjenje. To se može pripisati različitim interakcijama koje stabiliziraju nastale komplekse. Iz literature je poznato da derivati kaliks[4]arena u svoju hidrofobnu šupljinu vežu molekule otapala.[11,13,108] Simulacijama molekulske dinamike pokazano je da, u slučaju kompleksa Na**2**$^+$ u sustavu otapala MeOH/CH_2Cl_2, dolazi do inkluzije molekule metanola u hidrofobnu kaliksarensku šupljinu, pri čemu je ona orijentirana na način da je kisikov atom usmjeren prema supstituentima na donjem obodu.[137] To omogućuje interakciju vezanog Na^+ s tom molekulom metanola što rezultira „uvlačenjem“ Na^+ više prema hidrofobnoj šupljini. Kod kompleksa spoja

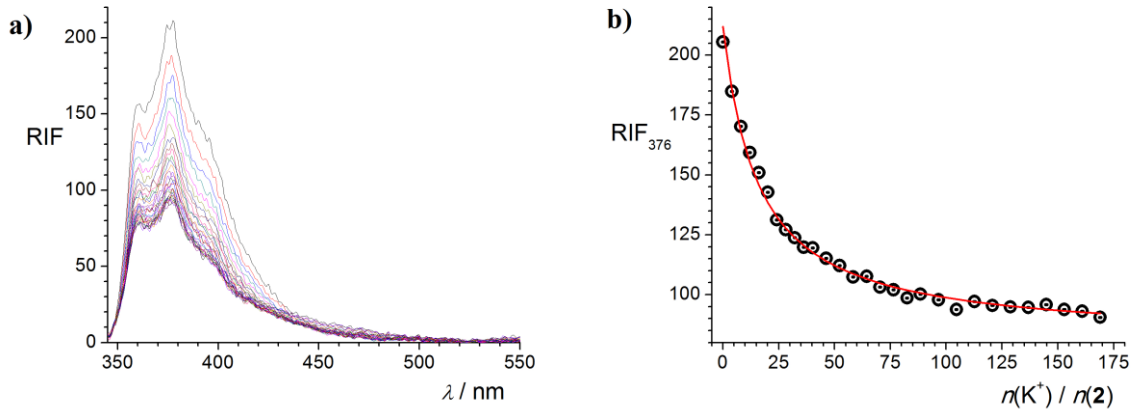
2 s većim kationima K^+ i Rb^+, također dolazi do inkluzije molekule metanola, međutim kod njih je ona orijentirana na način da je kisikov atom usmjeren prema *tert*-butilnim skupinama. Stoga ne dolazi do interakcije između kationa i vezane molekule otapala. Te razlike reflektiraju se u fluorescencijskim spektrima. Naime, Na**2**$^+$ kompleks stabiliziran je samo interakcijom s kaliksarenskim kisikovim atomima, dok su u kompleksiranje K**2**$^+$ i Rb**2**$^+$ uključene i fenantridinske podjedinice. Zato dodatak Na^+ uzrokuje inhibiciju fotoinduciranog prijenosa elektrona i pojačanje intenziteta fluorescencije. Nasuprot tome, slabija interakcija K^+ i Rb^+ s kisikovim atomima omogućava fotoinducirani prijenos elektrona što, uz interakciju kationa s fenantridinskim podjedinicama, rezultira gašenjem fluorescencije.[137]



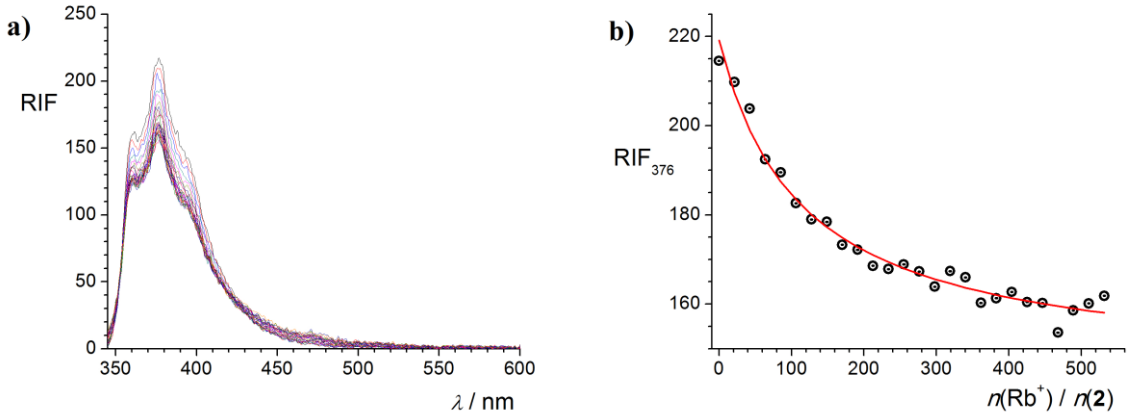
Slika 65. a) Ovisnost emisijskih spektara spoja **2** u smjesi otapala MeOH/CH_2Cl_2 (φ = 0,5) o njegovoj koncentraciji; ϑ = (25,0 ± 0,1) °C; V_0 = 2,5 cm^3; λ_{ex} = 333 nm; širine pukotina: ulazna 5 nm, izlazna 7,5 nm; l = 1 cm. **b)** Ovisnost relativnog intenziteta fluorescencije otopine spoja **2** pri 375 nm o njegovoj koncentraciji.



Slika 66. a) Fluorimetrijska titracija spoja **2** (c = 3,825 × 10^{-6} mol dm^{-3}) s $NaClO_4$ (c = 5,962 × 10^{-5} mol dm^{-3}) u smjesi otapala $MeOH/CH_2Cl_2$ (φ = 0,5); ϑ = (25,0 ± 0,1) °C; V_0(**2**) = 2,5 cm^3; λ_{ex} = 333 nm; širine pukotina: ulazna 5 nm, izlazna 5 nm; l = 1 cm. Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost relativnog intenziteta fluorescencije otopine spoja **2** pri 375 nm o omjeru množina dodanog $NaClO_4$ i spoja **2**. ○ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.



Slika 67. a) Fluorimetrijska titracija spoja **2** (c = 3,825 × 10^{-6} mol dm^{-3}) s KCl (c = 1,660 × 10^{-3} mol dm^{-3}) u smjesi otapala $MeOH/CH_2Cl_2$ (φ = 0,5); ϑ = (25,0 ± 0,1) °C; V_0(**2**) = 2,5 cm^3; λ_{ex} = 333 nm; širine pukotina: ulazna 5 nm, izlazna 5 nm; l = 1 cm. Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost relativnog intenziteta fluorescencije otopine spoja **2** pri 375 nm o omjeru množina dodanog $KClO_4$ i spoja **2**. ○ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.

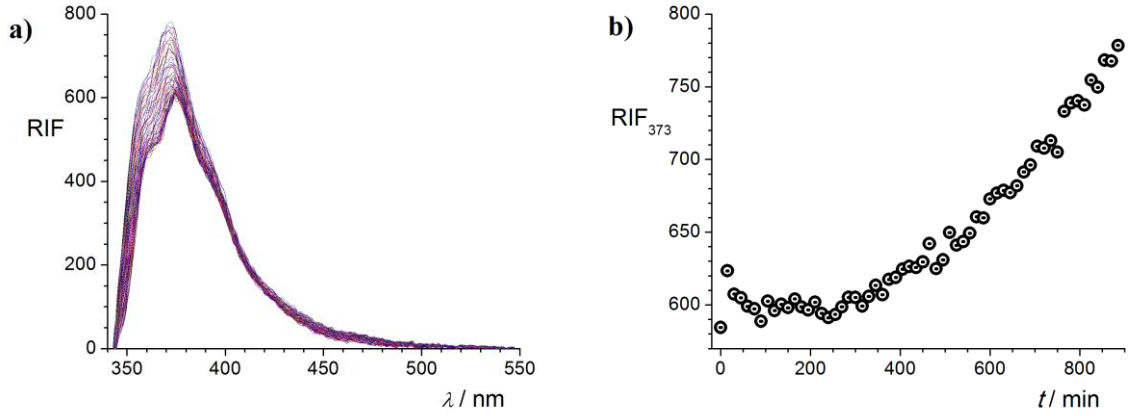


Slika 68. a) Fluorimetrijska titracija spoja **2** (c = 3,734 × 10^{-6} mol dm^{-3}) s RbCl (c = 3,970 × 10^{-3} mol dm^{-3}) u smjesi otapala $MeOH/CH_2Cl_2$ (φ = 0,5); ϑ = (25,0 ± 0,1) °C; V_0(**2**) = 2,5 cm^3; λ_{ex} = 333 nm; širine pukotina: ulazna 5 nm, izlazna 5 nm; l = 1 cm. Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost relativnog intenziteta fluorescencije otopine spoja **2** pri 376 nm o omjeru množina dodanog RbCl i spoja **2**. ○ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.

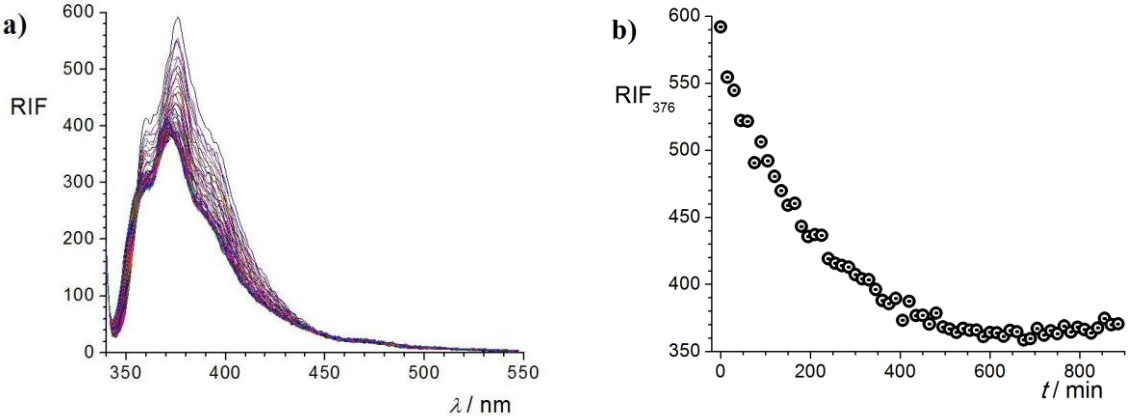
Tablica 6. Usporedba konstanti stabilnosti kompleksa kaliksarenskog derivata **2** s alkalijskim kationima u smjesi otapala $MeOH/CH_2Cl_2$ (φ = 0,5) dobivenih različitim metodama; ϑ = (25,0 ± 0,1) °C.

kation	lg(K / dm^3 mol^{-1})	
	UV	fluorimetrija
Li^+	–	–
Na^+	5,192	4,977
K^+	4,463	4,367
Rb^+	2,943	2,812
Cs^+	–	–

Kao i u sustavu otapala $MeCN/CH_2Cl_2$, i u smjesi otapala $MeOH/CH_2Cl_2$ provedena su kinetička ispitivanja. Utjecaj izloženosti otopine spoja **2** kao i otopine kompleksa Na**2**$^+$ svjetlu (poput pobudnog izvora fluorimetra) na njihove emisijske spektre u ovom je sustavu otapala znatno manje izražen (Slike 69 i 70). To se pogotovo odnosi na otopinu slobodnog liganda **2** koja je kroz period od ≈ 6 h fotostabilna. Nasuprot tome, i u smjesi $MeOH/CH_2Cl_2$ promjene su izraženije slučaju kompleksa Na**2**$^+$.

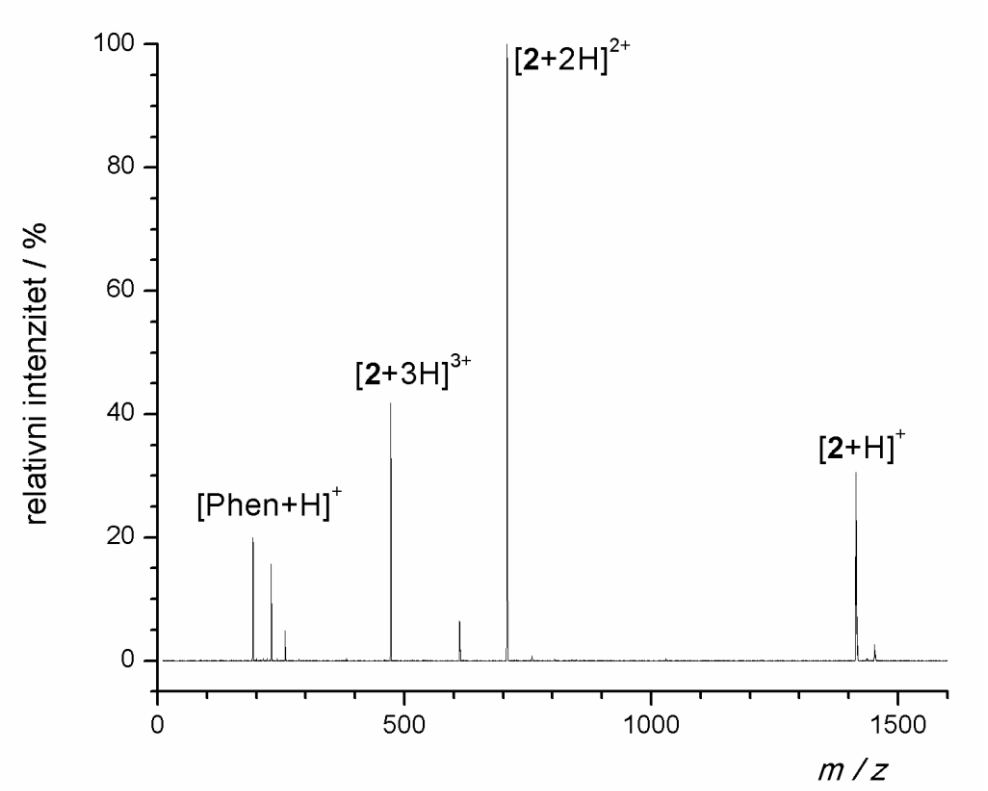


Slika 69. a) Ovisnost fluorescencijskih spektara otopine spoja **2** (c = 6,11 × 10^{-6} mol dm^{-3}) u smjesi otapala MeOH/CH_2Cl_2 (φ = 0,5) o vremenu izloženosti pobudnom svjetlu; ϑ = (25,0 ± 0,1) °C; V_0(**2**) = 2,5 cm^3; λ_{ex} = 333 nm; širine pukotina: ulazna 5 nm, izlazna 7,5 nm; l = 1 cm. **b)** Ovisnost relativnog intenziteta fluorescencije otopine spoja **2** pri 373 nm o vremenu izloženosti pobudnom svjetlu.

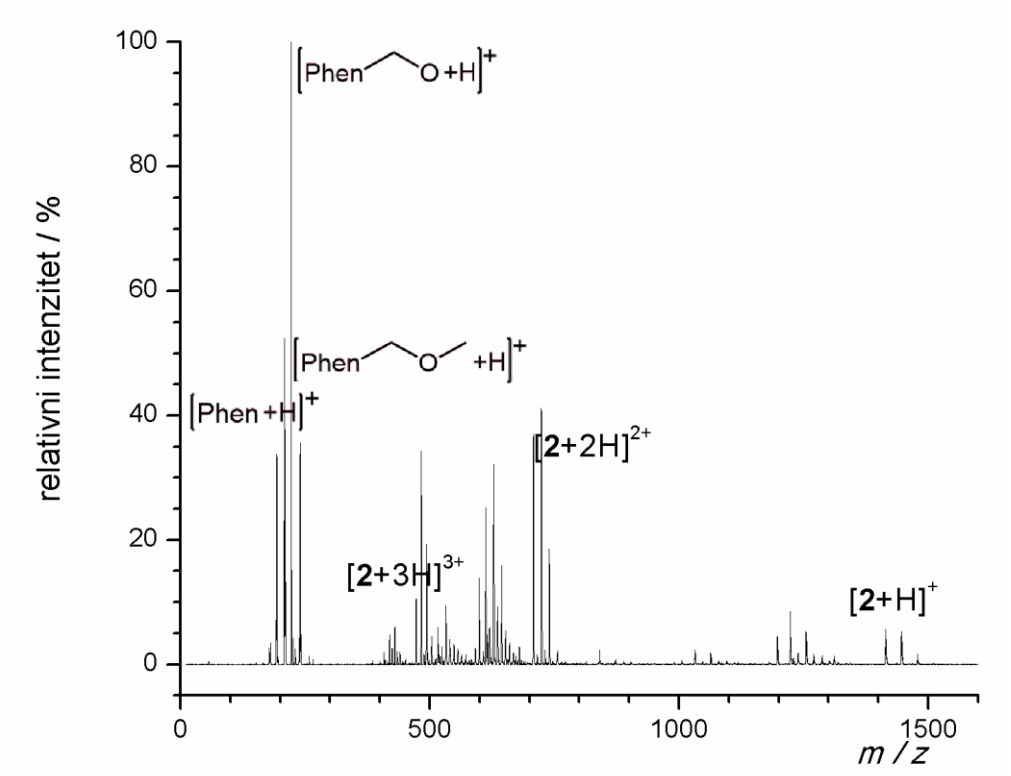


Slika 70. a) Ovisnost fluorescencijskih spektara otopine kompleksa Na**2**$^+$ (c = 6,11 × 10^{-6} mol dm^{-3}) u smjesi otapala MeOH/CH_2Cl_2 (φ = 0,5) o vremenu izloženosti pobudnom svjetlu; ϑ = (25,0 ± 0,1) °C; V_0(**2**) = 2,5 cm^3; λ_{ex} = 333 nm; širine pukotina: ulazna 5 nm, izlazna 5 nm; l = 1 cm. **b)** Ovisnost relativnog intenziteta fluorescencije otopine kompleksa Na**2**$^+$ pri 376 nm o vremenu izloženosti pobudnom svjetlu.

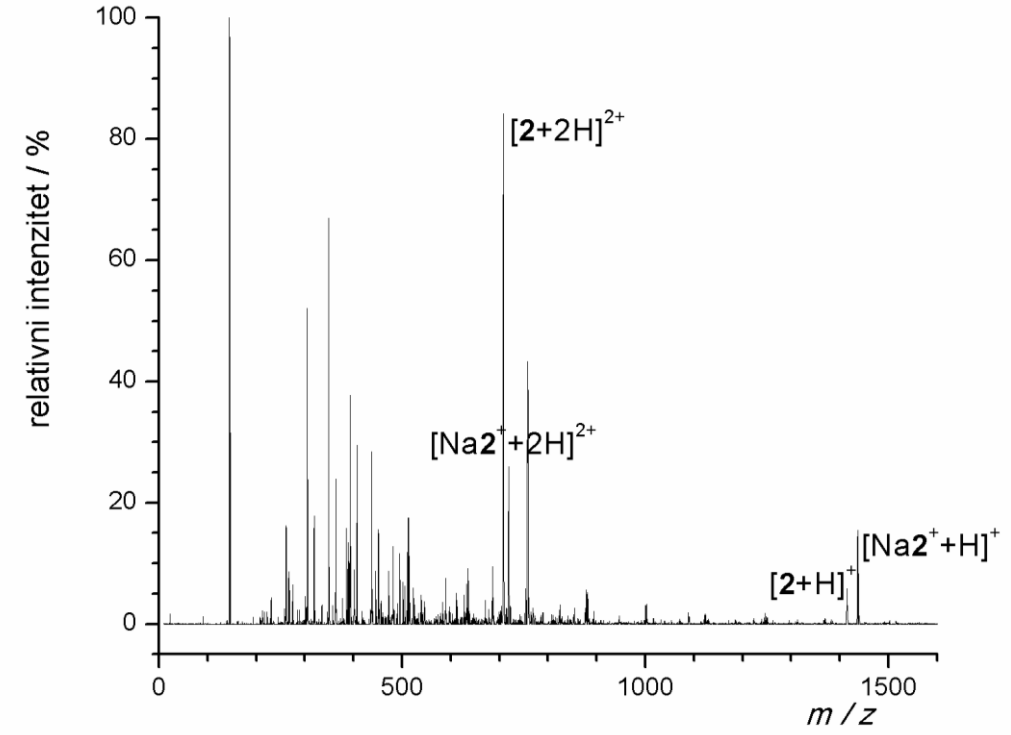
Snimanjem masenih spektara otopina spoja **2** i njegova kompleksa Na**2**$^+$ u smjesi otapala metanol/diklormetan prije i nakon 30 min izloženosti svjetlu (λ = 350 nm) u fotoreaktoru (Slike 71–74) potvrđena je njihova fotodekmpozicija i u ovom sustavu otapala. Međutim, maseni spektri kako ozračenog spoja **2**, tako i ozračenog kompleksa Na**2**$^+$ i dalje sadrže signale koji odgovaraju molekulskim ionima samog spoja odnosno kompleksa, što upućuje na veću stabilnost s obzirom na fotodekompoziciju u odnosu na sustav otapala acetonitril/diklormetan gdje su takvi signali izostali. To je i očekivano s obzirom na rezultate kinetičkih ispitivanja.



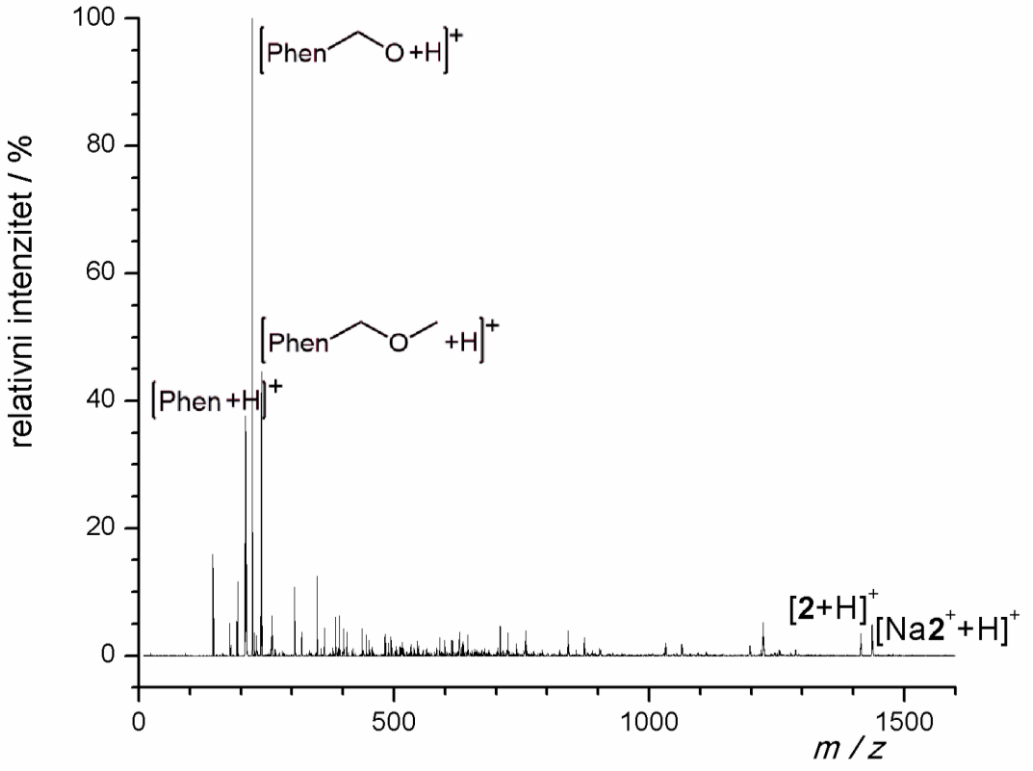
Slika 71. Maseni spektar spoja **2** u smjesi otapala MeOH/CH_2Cl_2 (φ = 0,5).



Slika 72. Maseni spektar spoja **2** u smjesi otapala MeOH/CH_2Cl_2 (φ = 0,5) nakon ozračivanja u fotoreaktoru.



Slika 73. Maseni spektar kompleksa Na**2**$^+$ u smjesi otapala MeOH/CH_2Cl_2 (φ = 0,5).

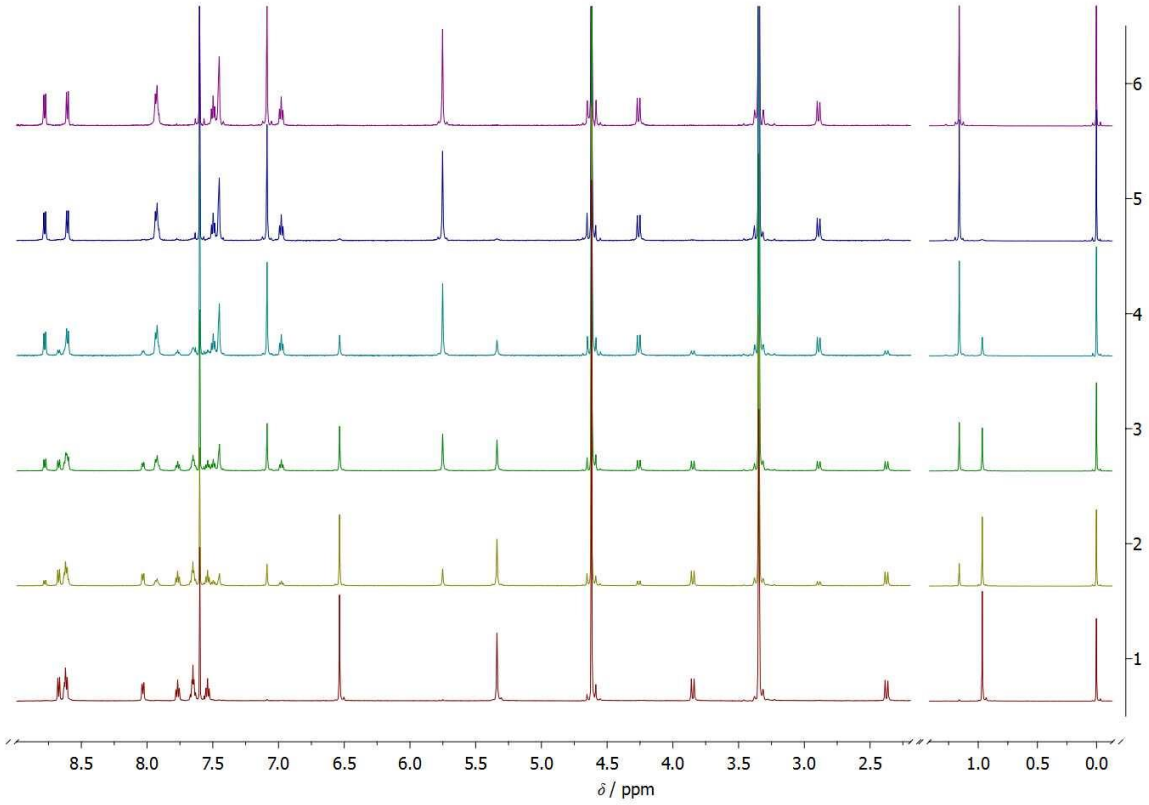


Slika 74. Maseni spektar kompleksa Na**2**$^+$ u smjesi otapala MeOH/CH_2Cl_2 (φ = 0,5) nakon ozračivanja u fotoreaktoru.

Kao što je dodatak Na^+ imao znatan utjecaj kako na UV, tako i na fluorescencijske spektre spoja **2**, i pri ^{1}H NMR titraciji opažen je znatan utjecaj dodatka otopine Na^+ na signale u ^{1}H NMR spektru spoja **2** u sustavu deuteriranih otapala $CD_3OD/CDCl_3$ (Slika 75). Pri omjerima manjim od 1:1 u spektru se javljaju kako signali slobodnog liganda, tako i signali koji odgovaraju kompleksu, što upućuje da je izmjena između dvije vrste spora na NMR vremenskoj skali. Nakon omjera 1:1 gube se signali slobodnog liganda te daljnji dodatak otopine soli ne uzrokuje daljnje spektralne promjene. Kompleksiranje ima utjecaj na kemijski pomak signala svih protona, uz znatno odsjenjenje odnosno pomak prema višem polju. To je najizraženije kod signala aromatskih protona koji se pomiču sa 6,54 na 7,09 ppm, signala protona O–CH_2–fenantridin s 5,20 na 5,75 ppm, te protona metilenskih mostova s 2,37 na 2,89 ppm odnosno 3,85 na 4,26 ppm. Nisu zanemarivi ni pomaci *t*-butilnih protona s 0,97 na 1,16 ppm. Kao i u prethodnim ^{1}H NMR titracijama, i ovdje je očigledna promjena u području koje odgovara fenantridinskim protonima.

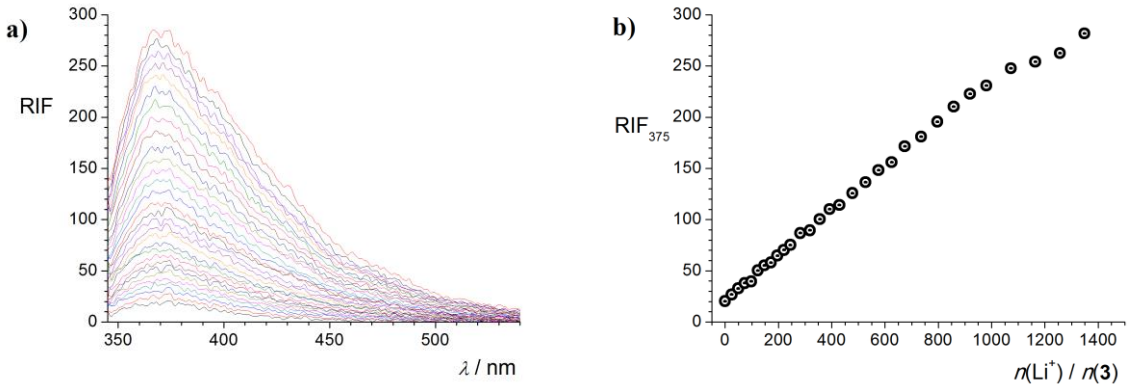
Nadalje, usporedi li se ova titracija s analognom u sustavu deuteriranih otapala acetonitril/kloroform, vidi se razlika u kemijskim pomacima aksijalnih protona, koji u tom

sustavu otapala imaju pomak prema nižim poljima, dok je u sustavu deuteriranih otapala kloroform/metanol trend obrnut te se pomiču prema višim poljima. To se može pripisati utjecaju ranije spomenute inkluzije molekule metanola u hidrofobnu šupljinu i njene interakcije s Na^+, dok odgovarajuća inkluzija molekule acetonitrila ne rezultira interakcijom s Na^+ budući da se acetonitril orijentira dušikovim atomom prema *tert*-butilnim skupinama.[137] Također je pri ovoj usporedbi očito zasjenjenje svih protona liganda **2** u smjesi deuteriranih otapala kloroform/metanol u odnosu na signale u smjesi deuteriranih otapala acetonitril/kloroform, kao posljedica različite solvatacije liganda u ta dva sustava otapala. Nasuprot tome, razlike između ^{1}H NMR spektara kompleksa Na**2**$^+$ znatno su manje, što govori o većem solvatacijskom utjecaju na strukturu slobodnog u odnosu na kompleksirani ligand.



Slika 75. ^{1}H NMR titracija spoja **2** ($c = 2{,}55 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3}) s $NaClO_4$ ($c = 2{,}336 \times 10^{-2}$ mol dm^{-3}) u smjesi otapala $CD_3OD/CDCl_3$ (φ = 0,5); ϑ = (25,0 ± 0,1) °C; V_0(**2**) = 0,5 cm^3; $n(Na^+) / n$(**2**) = 0 (1), 0,5 (2), 1 (3), 1,5 (4), 2 (5), 2,5 (6).

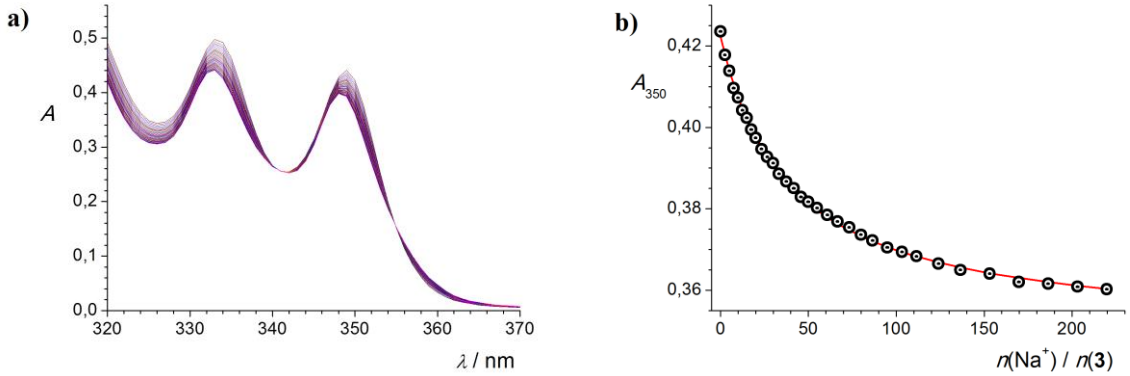
Kao i ligandi **1** i **2**, ni ligand **3** u sustavu otpala metanol/diklormetan nije pokazao afinitet prema vezanju Li^+ (zbog jake solvatacije kationa u tom sustavu otapala), što se vidi po izostanku promjena u UV spektru liganda pri dodatku otopine $LiClO_4$. Nasuprot tome, dodatak Li^+ otopini liganda **3** uzrokuje povećanje intenziteta fluorescencije. Međutim, ovisnost intenziteta fluorescencije o omjeru količina kationa i liganda prisutnih u otopini gotovo je linearna, što upućuje na vrlo malu vrijednost konstante stabilnosti odgovarajućeg kompleksa (Slika 76). Zanimljivo je primijetiti da sama otopina liganda **3** u sustavu otapala $MeOH/CH_2Cl_2$ ima jako malen, gotovo zanemariv intenzitet fluorescencije (to vrijedi i za otopine liganda znatno većih koncentracija, čak većih od 10^{-5} mol dm^{-3}), te da dodatak otopine soli uzrokuje njegovo povećanje. Iako i u sustavu otapala acetonitril/diklormetan spoj **3** ima relativno mali intenzitet fluorescencije, što je pripisano fotoinduciranom prijenosu naboja s kisikovih atoma na fenantridinske podjedinice, ovdje je taj efekt još izraženiji zbog razlika u solvataciji u ta dva sustava otapala.



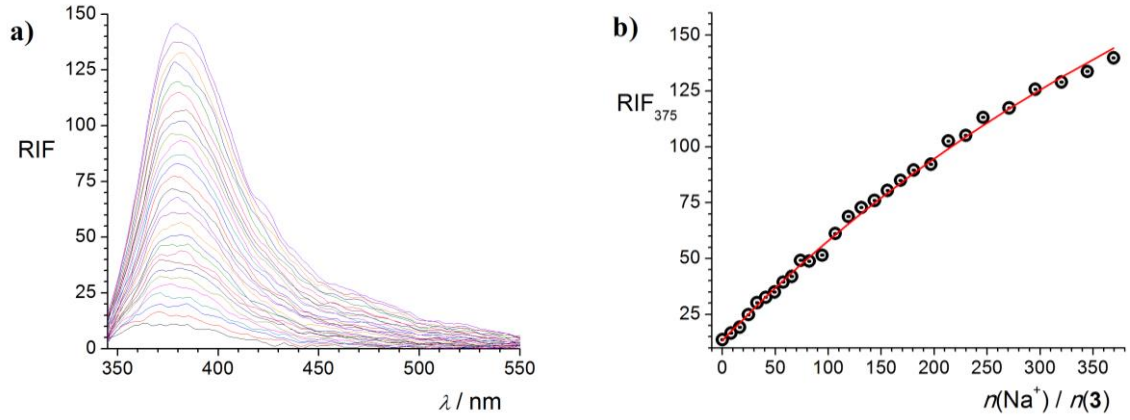
Slika 76. a) Fluorimetrijska titracija spoja **3** (c = 1,47 × 10^{-6} mol dm^{-3}) s $LiClO_4$ (c = 4,512 × 10^{-3} mol dm^{-3}) u smjesi otapala $MeOH/CH_2Cl_2$ (φ = 0,5); ϑ = (25,0 ± 0,1) °C; V_0 = 2,5 cm^3; λ_{ex} = 333 nm; širine pukotina: ulazna 5 nm, izlazna 7,5 nm; l = 1 cm. Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost relativnog intenziteta fluorescencije otopine spoja **3** pri 375 nm o omjeru množina dodanog $NaClO_4$ i spoja **3**.

U smjesi $MeOH/CH_2Cl_2$, kompleksiranje spoja **3** opaženo je samo u slučaju kationa Na^+, te je spektrofotometrijski ($\lg(K_{Na\mathbf{2}+}/dm^3\ mol^{-1})$ = 2,359 ± 0,003) i fluorimetrijski ($\lg(K_{Na\mathbf{2}+}/dm^3\ mol^{-1})$ = 2,495 ± 0,001) određena konstanta stabilnosti kompleksa $Na\mathbf{3}^+$, a

dobivene vrijednosti su u dobrom slaganju (Slike 77 i 78). Usporedba konstanti stabilnosti kompleksa Na**3**$^+$ u dva ispitivana sustava otapala otkriva da je njegova stabilnost u MeOH/CH_2Cl_2 znatno manja od one u MeCN/CH_2Cl_2, što je još jedan pokazatelj važnosti utjecaja otapala na ravnoteže ispitivanih reakcija kompleksiranja.



Slika 77. a) Spektrofotometrijska titracija spoja **3** (c = 1,004 × 10^{-4} mol dm^{-3}) s $NaClO_4$ (c = 3,342 × 10^{-2} mol dm^{-3}) u smjesi otapala MeOH/CH_2Cl_2 (φ = 0,5); ϑ = (25,0 ± 0,1) °C; V_0(**3**) = 2,0 cm^3; l = 1 cm. Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost apsorbancije otopine spoja **3** pri 350 nm o omjeru množina dodanog $NaClO_4$ i spoja **3**. ○ eksperimentalne vrijednosti; ─ izračunane vrijednosti.

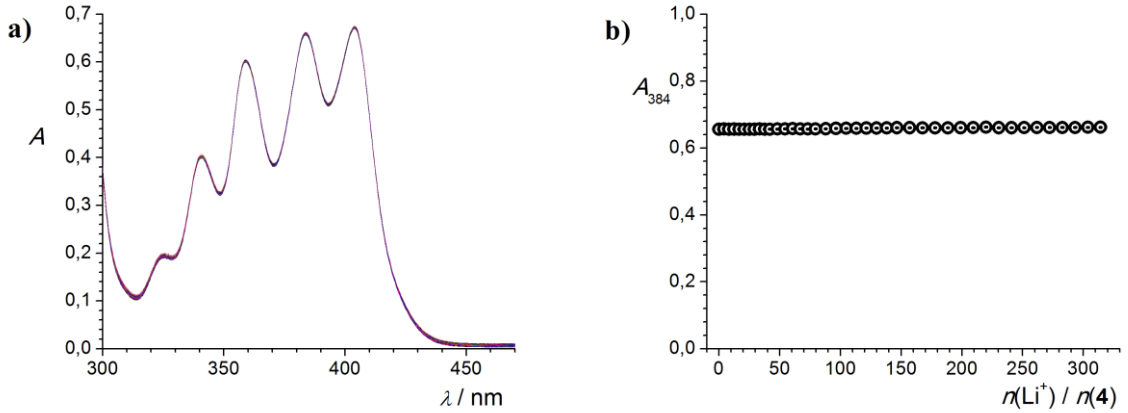


Slika 78. a) Fluorimetrijska titracija spoja **3** (c = 1,47 × 10^{-6} mol dm^{-3}) s $NaClO_4$ (c = 3,022 × 10^{-3} mol dm^{-3}) u smjesi otapala MeOH/CH_2Cl_2 (φ = 0,5); ϑ = (25,0 ± 0,1) °C; V_0(**3**) = 2,5 cm^3; λ_{ex} = 333 nm; širine pukotina: ulazna 5 nm, izlazna 7,5 nm; l = 1 cm. Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost relativnog intenziteta fluorescencije otopine spoja **3** pri 375 nm o omjeru množina dodanog $NaClO_4$ i spoja **3**. ○ eksperimentalne vrijednosti; ─ izračunane vrijednosti.

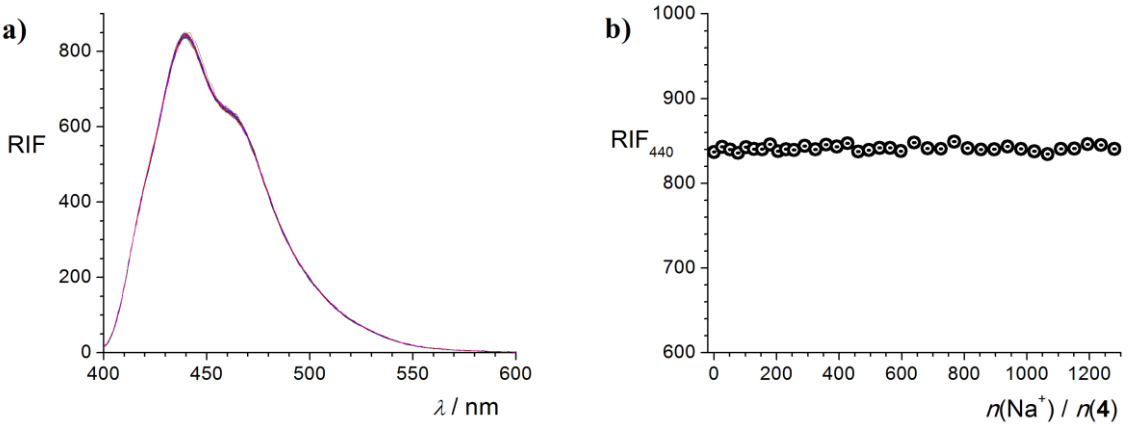
Iako dodatak soli K^+ i Rb^+ uzrokuje promjene i u UV i u emisijskom spektru liganda **3** (gotovo linearan porast apsorbancije odnosno intenziteta fluorescencije u ovisnosti o omjeru množina kationa i liganda prisutnih u otopini), zbog slabe topljivosti tih soli u smjesi otapala MeOH/CH_2Cl_2 nije bilo moguće prirediti otopine dovoljno velikih koncentracija da se omogući spektrofotometrijsko, pa čak ni fluorimetrijsko određivanje konstante ravnoteže kompleksiranja.

4.6. Kompleksiranje kationa alkalijskih metala s ligandima 4, 5, 6 i 7 u smjesi otapala acetonitril/diklormetan

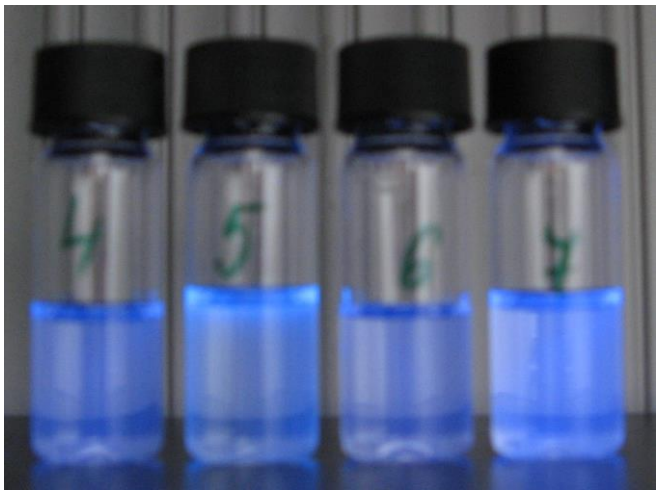
Niti spektrofotometrijski niti fluorimetrijski nije opaženo kompleksiranje liganda **4** s kationima alkalijskih metala. Naime, dodatak soli Li^+, Na^+, K^+ i Rb^+ nije uzrokovao nikakve promjene u UV odnosno emisijskim spektrima liganda (Slike 79 i 80). To ne iznenađuje, budući da se radi o derivatu kaliksarena koji je monosupstituiran difenilantracenom i ne sadrži druge funkcionalne skupine koje bi pogodovale vezanju kationa. Upravo je difenilantracenska podjedinica liganda **4** odgovorna za njegovu jaku fluorescenciju (Slika 81), za koju je pokazano da linearno ovisi o njegovoj koncentraciji (Slika 82). Treba napomenuti da se i UV i emisijski spektar, kako liganda **4**, tako i ostalih difenilantracenskih derivata kaliksarena istraživanih u sklopu ove disertacije, podudaraju s UV odnosno emisijskim spektrom samog difenilantracena (Slika 83).



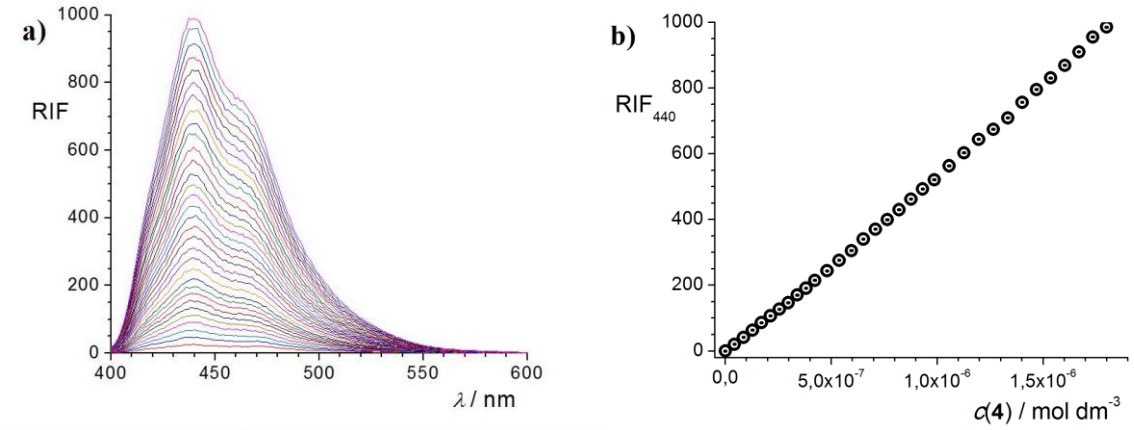
Slika 79. a) Spektrofotometrijska titracija spoja **4** (c = 4,44 × 10^{-4} mol dm^{-3}) s $LiClO_4$ (c = 1,65 × 10^{-3} mol dm^{-3}) u smjesi otapala $MeCN/CH_2Cl_2$ (φ = 0,5); ϑ = (25,0 ± 0,1) °C; V_0(**4**) = 2,0 cm^3; l = 1 cm. Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost apsorbancije otopine spoja **4** pri 384 nm o omjeru množina dodanog $LiClO_4$ i spoja **4**.



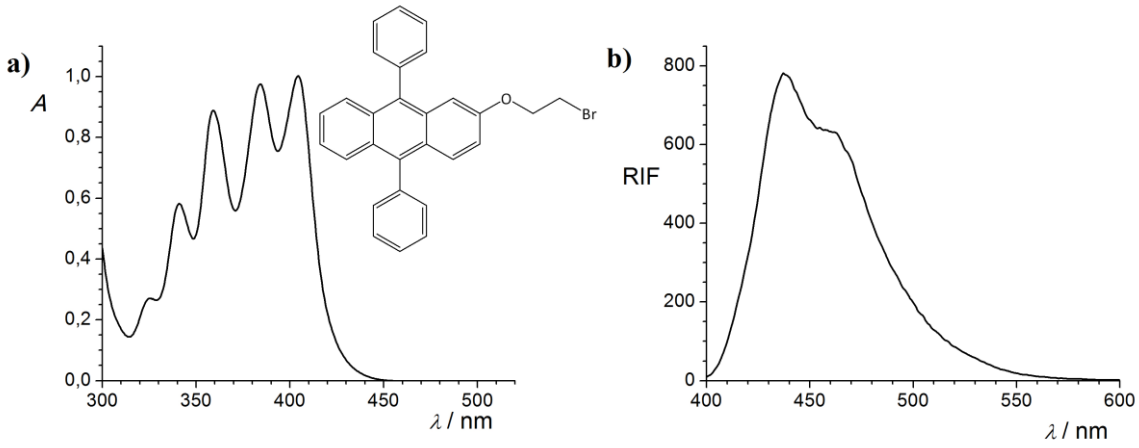
Slika 80. a) Fluorimetrijska titracija spoja **4** (c = 1,94 × 10^{-6} mol dm^{-3}) s $NaClO_4$ (c = 4,288 × 10^{-5} mol dm^{-3}) u smjesi otapala $MeCN/CH_2Cl_2$ (φ = 0,5); ϑ = (25,0 ± 0,1) °C; V_0(**4**) = 2,5 cm^3; λ_{ex} = 333 nm; širine pukotina: ulazna 7,5 nm, izlazna 5 nm; l = 1 cm. Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost relativnog intenziteta fluorescencije otopine spoja **4** pri 440 nm o omjeru množina dodanog $NaClO_4$ i spoja **4**. ○ eksperimentalne vrijednosti; ─ izračunane vrijednosti.



Slika 81. Fluorescencija otopina spojeva **4**, **5**, **6** i **7** u smjesi otapala acetonitril/diklormetan ($c \approx 10^{-4}$ mol dm^{-3}) pod UV lampom.

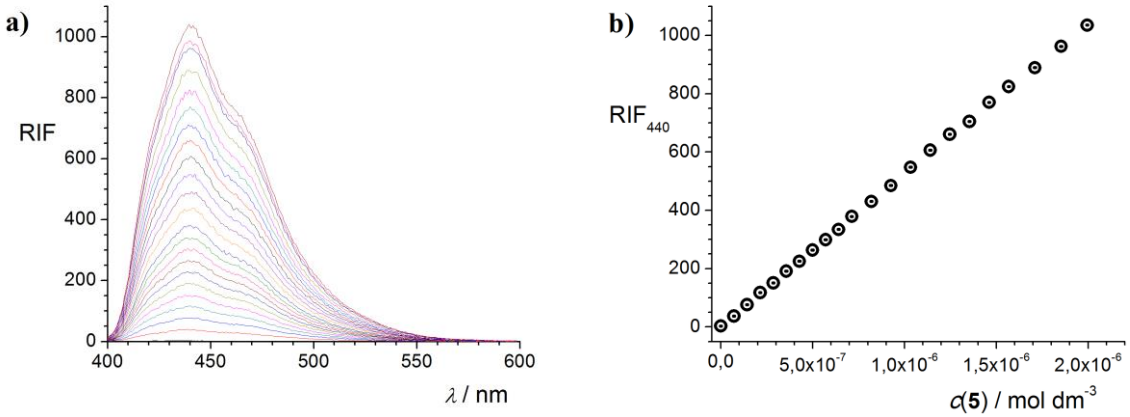


Slika 82. a) Ovisnost emisijskih spektara spoja **4** u smjesi otapala MeCN/CH_2Cl_2 (φ = 0,5) o njegovoj koncentraciji; ϑ = (25,0 ± 0,1) °C; V_0 = 2,5 cm^3; λ_{ex} = 386 nm; širine pukotina: ulazna 7 nm, izlazna 3 nm; l = 1 cm. **b)** Ovisnost relativnog intenziteta fluorescencije otopine spoja **4** pri 440 nm o njegovoj koncentraciji.



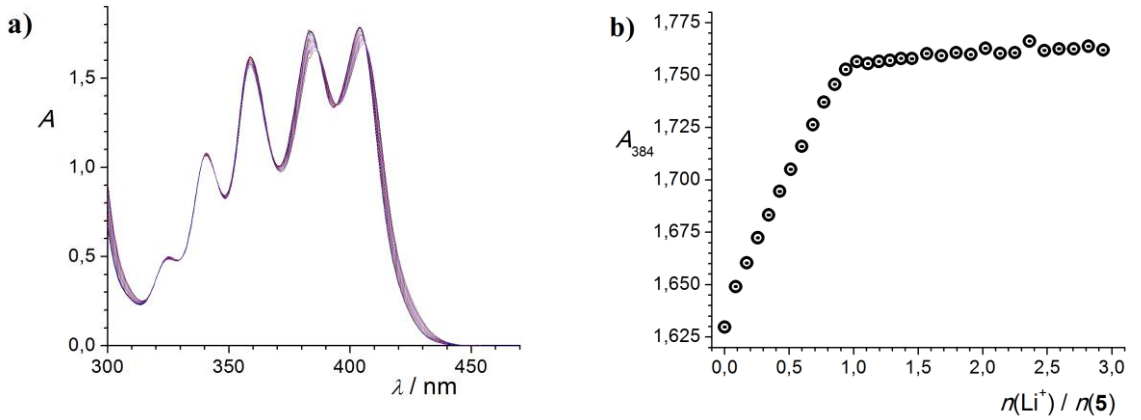
Slika 83. a) Apsorpcijski spektar 2-(2-brometoksi)-9,10-difenilantracena ($c \approx 10^{-4}$ mol dm^{-3}) i **b)** emisijski spektar 2-(2-brometoksi)-9,10-difenilantracena ($c \approx 10^{-4}$ mol dm^{-3}) u smjesi otapala MeCN/CH_2Cl_2 (φ = 0,5); ϑ = (25,0 ± 0,1) °C; l = 1 cm; λ_{ex} = 386 nm; širine pukotina: ulazna 7 nm, izlazna 3 nm.

Za razliku od spoja **4**, spoj **5** uz difenilantracensku podjedinicu sadrži i tri etilesterske podjedinice za koje je iz literature poznato da dobro vežu alkalijske katione.[3,42] Stoga on, osim što pokazuje jaku fluorescenciju (Slike 81 i 84) također djeluje kao dobar receptor za alkalijske katione.

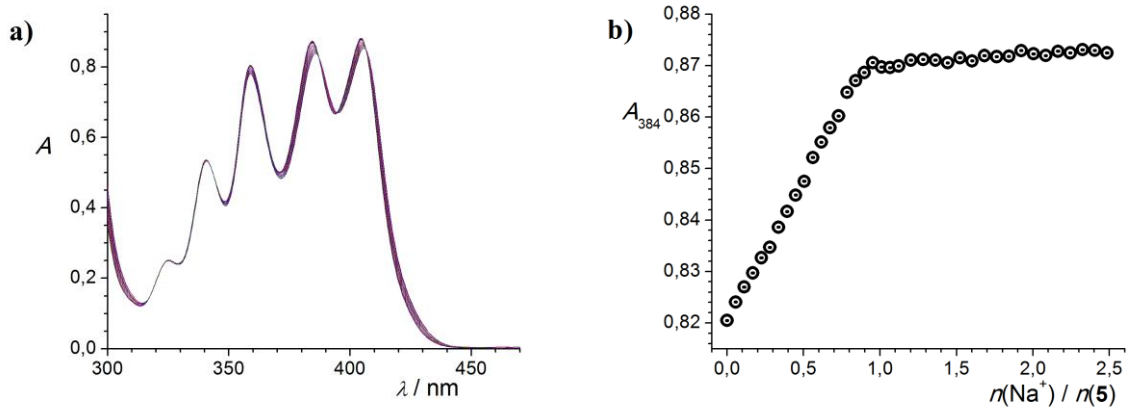


Slika 84. a) Ovisnost emisijskih spektara spoja **5** u smjesi otapala MeCN/CH_2Cl_2 (φ = 0,5) o njegovoj koncentraciji; ϑ = (25,0 ± 0,1) °C; V_0 = 2,5 cm^3; λ_{ex} = 384 nm; širine pukotina: ulazna 5 nm, izlazna 2,5 nm; l = 1 cm. **b)** Ovisnost relativnog intenziteta fluorescencije otopine spoja **5** pri 440 nm o njegovoj koncentraciji.

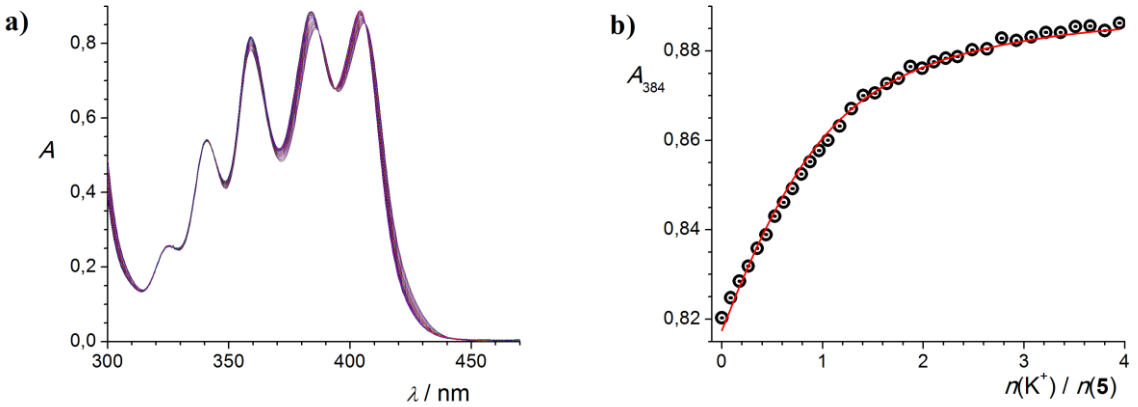
Provedene su spektrofotometrijske titracije spoja **5** s alkalijskim kationima (Slike 85–87). Jedino u slučaju Rb^+ i Cs^+, zbog slabe topljivosti njihovih soli u $MeCN/CH_2Cl_2$, ovom metodom nije bilo moguće odrediti konstante ravnoteže odgovarajućih reakcija kompleksiranja. Spektrofotometrijske titracije spoja **5** s kationima Li^+ i Na^+ pokazuju gotovo linearnu ovisnost apsorbancije do točke u kojoj su množine kationa i derivata kaliks[4]arena jednake, a nakon toga se apsorbancija gotovo ne mijenja. To upućuje na visoke konstante stabilnosti kompleksa stehiometrije 1:1, koje zbog gornje granice primjenjivosti UV spektrometrije nije moguće točno odrediti, nego samo procijeniti na $\lg(K_{Li5^+}/dm^3\ mol^{-1}) > 6$ i $\lg(K_{Na5^+}/dm^3\ mol^{-1}) > 6$. Kation K^+ ima veći radijus od Li^+ i Na^+ te je manje kompatibilan s veličinom kaliksarenskog veznog mjesta, što se odražava u nešto manjoj konstanti stabilnosti kompleksa $K\mathbf{5}^+$, za koju je obradom spektrofotometrijskih podataka izračunana vrijednost $\lg(K_{K5^+}/dm^3\ mol^{-1}) = 4{,}427 \pm 0{,}003$. Tijekom svih triju opisanih spektrofotometrijskih titracija u spektrima se javljaju izosbestičke točke pri ≈ 387, ≈ 394,5 i ≈ 406,5 nm.



Slika 85. a) Spektrofotometrijska titracija spoja **5** (c = 9,494× 10^{-4} mol dm^{-3}) s $LiClO_4$ (c = 2,50 × 10^{-4} mol dm^{-4}) u smjesi otapala $MeCN/CH_2Cl_2$ (φ = 0,5); ϑ = (25,0 ± 0,1) °C; V_0(**5**) = 2,0 cm^3; l = 1 cm. Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost apsorbancije otopine spoja **5** pri 377 nm o omjeru množina dodanog $LiClO_4$ i spoja **5**.



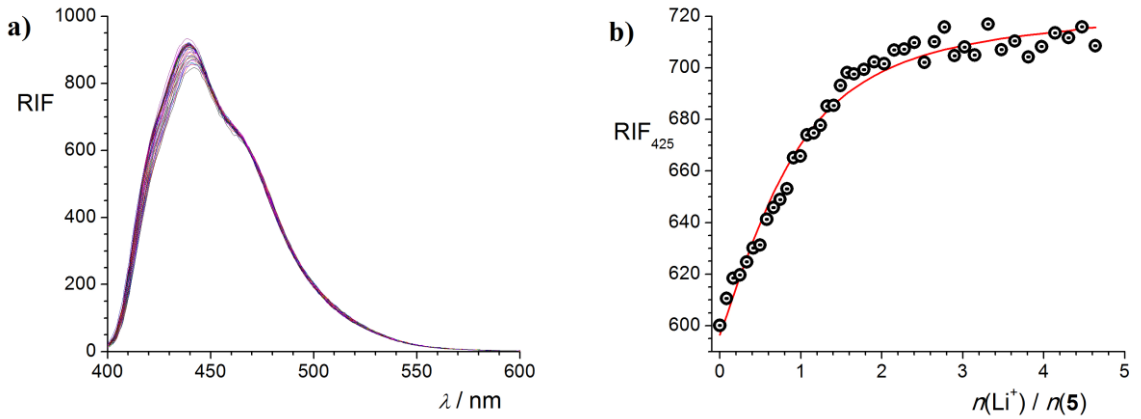
Slika 86. a) Spektrofotometrijska titracija spoja **5** (c = 1,17 × 10^{-4} mol dm^{-3}) s $NaClO_4$ (c = 1,879 × 10^{-3} mol dm^{-3}) u smjesi otapala $MeCN/CH_2Cl_2$ (φ = 0,5); ϑ = (25,0 ± 0,1) °C; V_0(**5**) = 2,0 cm^3; l = 1 cm. Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost apsorbancije otopine spoja **5** pri 384 nm o omjeru množina dodanog $NaClO_4$ i spoja **5**.



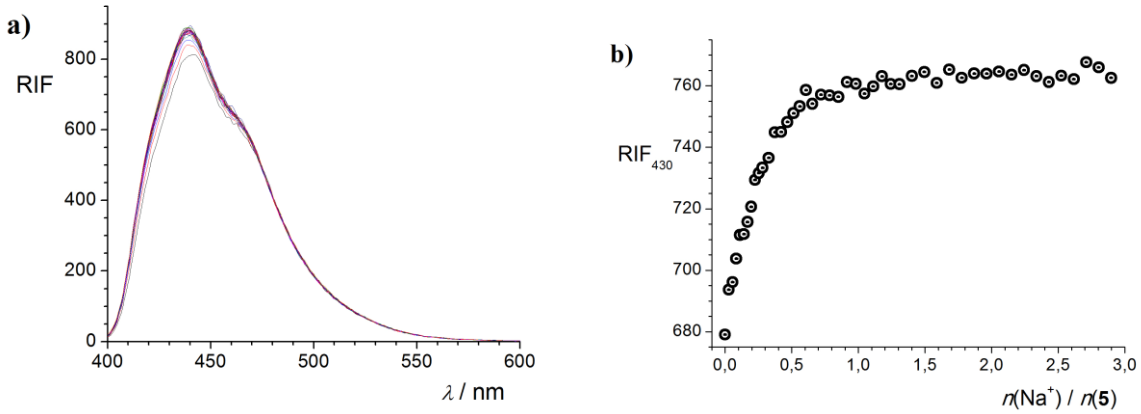
Slika 87. a) Spektrofotometrijska titracija spoja **5** (c = 1,17 × 10^{-4} mol dm^{-3}) s $KClO_4$ (c = 1,37 × 10^{-3} mol dm^{-3}) u smjesi otapala $MeCN/CH_2Cl_2$ (φ = 0,5); ϑ = (25,0 ± 0,1) °C; V_0(**5**) = 2,0 cm^3; l = 1 cm. Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost apsorbancije otopine spoja **5** pri 384 nm o omjeru množina dodanog $KClO_4$ i spoja **5**. ○ eksperimentalne vrijednosti; ─ izračunane vrijednosti.

Provedene su i fluorimetrijske titracije liganda **5** s alkalijskim kationima, čiji su rezultati prikazani na Slike 88–91. Slično kao i za ranije opisane fenantridinske derivate kaliksarena, i ovdje se uslijed dodatka kationa opaža povećanje intenziteta fluorescencije koje se može pripisati inhibiciji fotoinduciranog prijenosa elektrona. Međutim, difenilantracenski derivati kaliksarena ispitivani u sklopu ove disertacije dizajnirani su na način da eterski kisikovi atomi u neposrednoj blizini difenilantracena manjim dijelom sudjeluju u koordinaciji kationa (znatno je veća interakcija s etilesterkim podjedinicama), pa su samim tim i promjene u emisijskim spektrima manje izražene nego kod fenantridinskih derivata.

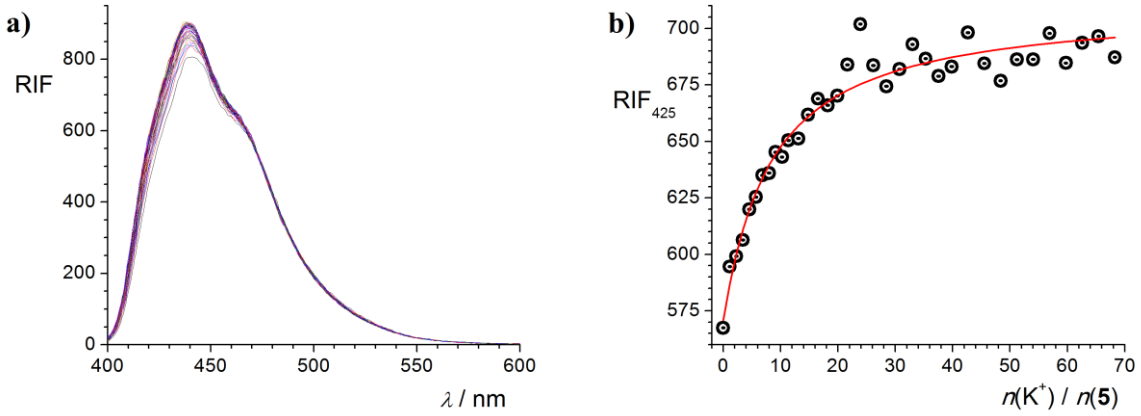
Na primjeru kompleksa spoja **5** s alkalijskim kationima u sustavu otapala acetonitril/diklormetan jasno su se pokazale neke prednosti fluorimetrije u odnosu na spektrofotometriju. Naime, ta tehnika omogućuje određivanje većih konstanti stabilnosti kompleksa koje nije moguće odrediti spektrofotometrijski (lg$K$ > 6), što se pokazalo ključnim u slučaju kompleksa Li**5**$^+$ za koji je obrada podataka fluorimetrijske titracije dala vrijednost lg(K_{Li5^+}/dm^3 mol^{-1}) = 6,566 ± 0,004. Nadalje, fluorimetrijska mjerenja obično zahtijevaju korištenje manjih koncentracija (za dva do tri reda veličine u odnosu na spektrofotometrijska mjerenja), što je omogućilo određivanje konstante stabilnosti Rb**5**$^+$ (lg(K_{Rb5^+}/dm^3 mol^{-1}) = 4,877 ± 0,003), budući da je slaba topljivost soli Rb^+ u ispitivanom sustavu otapala priječila njeno spektrofotometrijsko određivanje. Multivarijatnom analizom podataka fluorimetrijske titracije liganda **5** s kalijevim perkloratom dobivena je konstanta stabilnosti kompleksa lg(K_{K5^+}/dm^3 mol^{-1}) = 5,152 ± 0,003, dok je iz podataka spektrofotometrijske titracije dobivena vrijednost lg(K_{K5^+}/dm^3 mol^{-1}) = 4,427 ± 0,03. Budući da su promjene u fluorescencijskim spektrima prilikom titracija relativno male, razlika u vrijednostima konstante stabilnosti kompleksa K**5**$^+$ može se u ovom slučaju pripisati manjoj pouzdanosti fluorimetrijskih mjerenja.



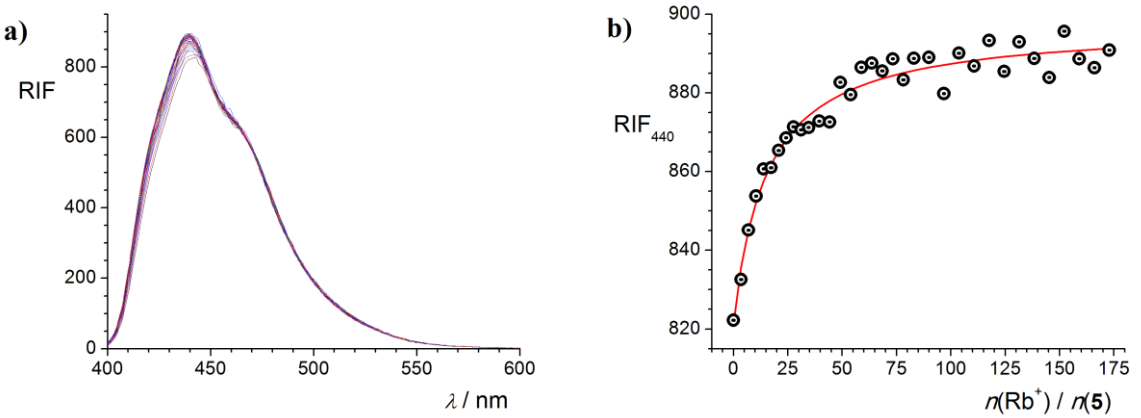
Slika 88. a) Fluorimetrijska titracija spoja **5** (c = 8,63 × 10^{-7} mol dm^{-3}) s $LiClO_4$ (c = 1,79 × 10^{-5} mol dm^{-3}) u smjesi otapala $MeCN/CH_2Cl_2$ (φ = 0,5); ϑ = (25,0 ± 0,1) °C; V_0(**5**) = 2,5 cm^3; λ_{ex} = 384 nm; širine pukotina: ulazna 7 nm, izlazna 3,7 nm; l = 1 cm. Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost relativnog intenziteta fluorescencije otopine spoja **5** pri 425 nm o omjeru množina dodanog $LiClO_4$ i spoja **5**. ○ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.



Slika 89. a) Fluorimetrijska titracija spoja **5** (c = 8,63 × 10^{-7} mol dm^{-3}) s $NaClO_4$ (c = 3,15 × 10^{-5} mol dm^{-3}) u smjesi otapala $MeCN/CH_2Cl_2$ (φ = 0,5); ϑ = (25,0 ± 0,1) °C; V_0(**5**) = 2,5 cm^3; λ_{ex} = 384 nm; širine pukotina: ulazna 10 nm, izlazna 3,8 nm; l = 1 cm. Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost relativnog intenziteta fluorescencije otopine spoja **5** pri 430 nm o omjeru množina dodanog $NaClO_4$ i spoja **5**.

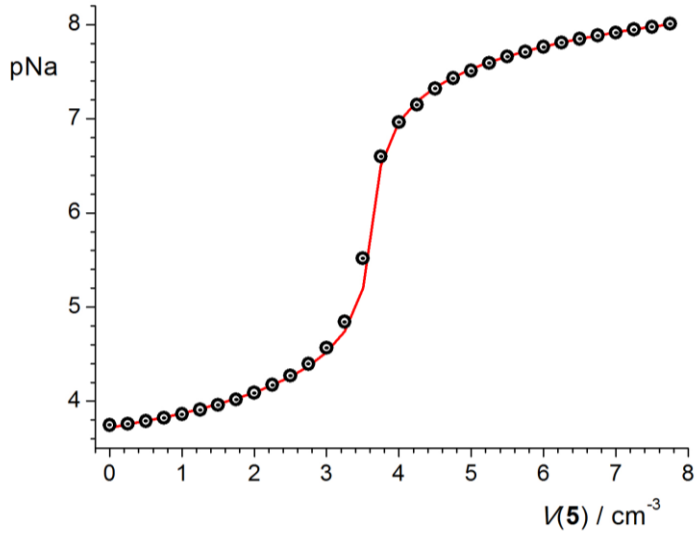


Slika 90. a) Fluorimetrijska titracija spoja **5** (c = 8,63 × 10^{-7} mol dm^{-3}) s $KClO_4$ (c = 1,23 × 10^{-4} mol dm^{-3}) u smjesi otapala MeCN/CH_2Cl_2 (φ = 0,5); ϑ = (25,0 ± 0,1) °C; V_0(**5**) = 2,5 cm^3; λ_{ex} = 385 nm; širine pukotina: ulazna 7 nm, izlazna 3,7 nm; l = 1 cm. Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost relativnog intenziteta fluorescencije otopine spoja **5** pri 425 nm o omjeru množina dodanog $KClO_4$ i spoja **5** ○ eksperimentalne vrijednosti; ─ izračunane vrijednosti.



Slika 91. a) Fluorimetrijska titracija spoja **5** (c = 8,63 × 10^{-7} mol dm^{-3}) s RbCl (c = 7,46 × 10^{-4} mol dm^{-3}) u smjesi otapala MeCN/CH_2Cl_2 (φ = 0,5); ϑ = (25,0 ± 0,1) °C; V_0(**5**) = 2,5 cm^3; λ_{ex} = 385 nm; širine pukotina: ulazna 7 nm, izlazna 3,7 nm; l = 1 cm. Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost relativnog intenziteta fluorescencije otopine spoja **5** pri 440 nm o omjeru množina dodanog RbCl i spoja **5**. ○ eksperimentalne vrijednosti; ─ izračunane vrijednosti.

Budući da je vrijednost konstante stabilnosti kompleksa Na**5**$^+$ u smjesi otapala acetonitril/diklormetan bila previsoka da bi se mogla odrediti spektrofotometrijski ili fluorimetrijski, ona je određena potenciometrijskom titracijom uz Na^+–selektivnu elektrodu (Slika 92) pri čemu je dobivena vrijednost $\lg(K_{Na\mathbf{5}^+}/dm^3\ mol^{-1}) = 7{,}949 \pm 0{,}015$. Titracijska krivulja pokazuje točku infleksije koja potvrđuje stehiometriju 1:1, u skladu s rezultatima spektrofotometrijskih mjerenja. Konstante stabilnosti dobivene različitim metodama uspoređene su u Tablici 7.

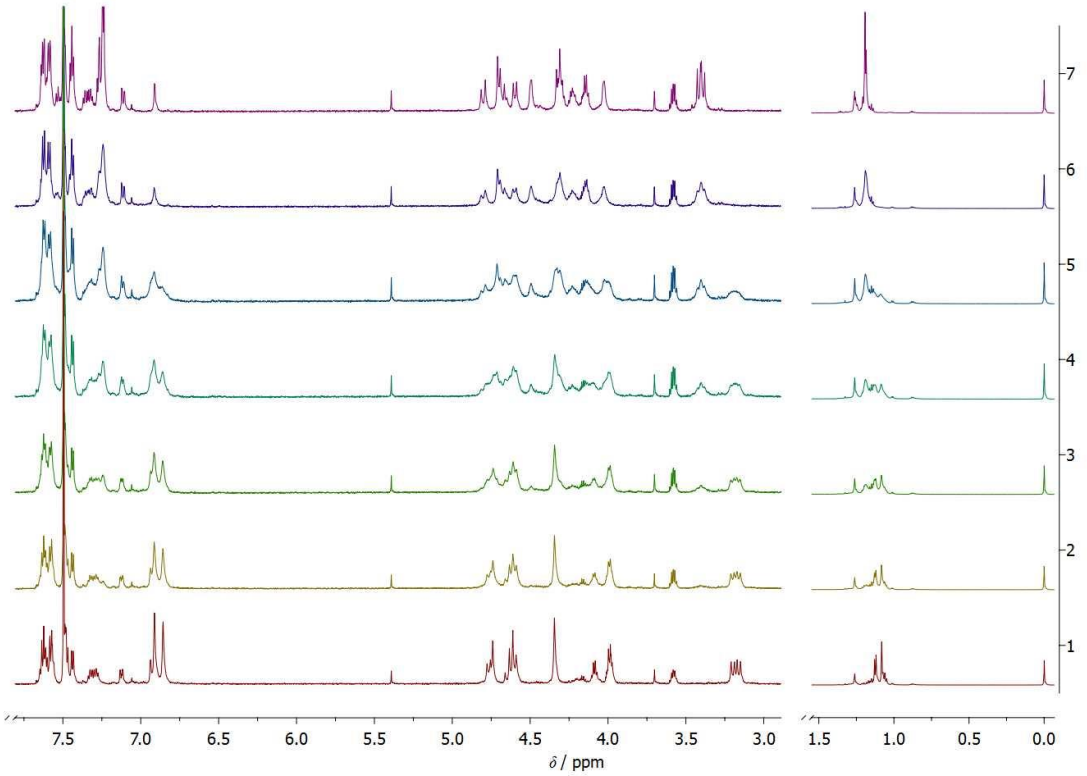


Slika 92. Potenciometrijska titracija $NaClO_4$ ($c = 9{,}90 \times 10^{-4}$ mol dm^{-3}) sa spojem **5** ($c = 1{,}02 \times 10^{-2}$ mol dm^{-3}) u smjesi otapala $MeCN/CH_2Cl_2$ ($\varphi = 0{,}5$); $\vartheta = (25{,}0 \pm 0{,}1)$ °C; $V_0(NaClO_4) = 30{,}3$ cm^3; $I_c = 0{,}01$ mol dm^{-3} ($(C_2H_5)_4NClO_4$). ○ eksperimentalne vrijednosti; ─ izračunane vrijednosti.

Tablica 7. Usporedba konstanti stabilnosti kompleksa kaliksarenskog derivata **5** s alkalijskim kationima u smjesi otapala $MeCN/CH_2Cl_2$ ($\varphi = 0{,}5$) dobivenih različitim metodama; $\vartheta = (25{,}0 \pm 0{,}1)$ °C.

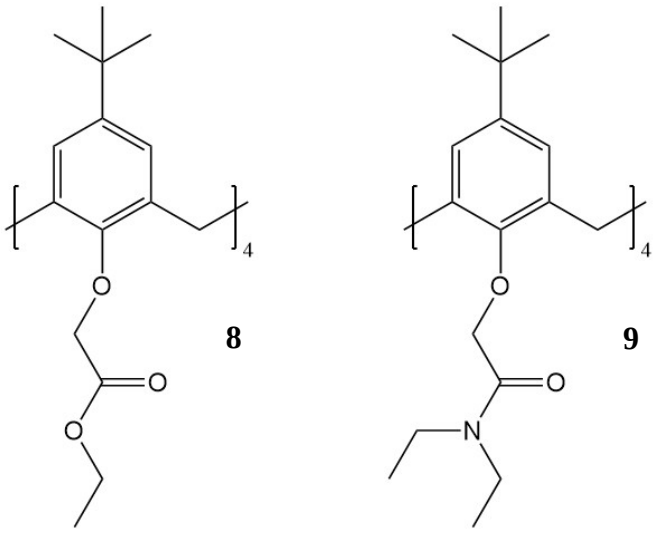
kation	$\lg(K / dm^3\ mol^{-1})$		
	UV	fluorimetrija	potenciometrija
Li^+	>6	6,566	–
Na^+	>6	>7	7,949
K^+	4,427	5,152	–
Rb^+	–	4,877	–
Cs^+	–	–	–

Na Slici 93 prikazana je ^{1}H NMR titracija spoja **5** s $LiClO_4$. Budući da se radi o nesimetrično supstituiranom derivatu kaliks[4]arena, njegov ^{1}H NMR spektar pokazuje daleko veći broj signala u odnosu na spojeve **1**–**3**. Tijekom titracije dolazi do znatnih promjena u izgledu spektra, a očekivano najizraženije su promjene signala protona etilesterskih skupina koje direktno sudjeluju u vezanju kationa i protona metilenskih mostova (područje ≈ 3,0 – 5,0 ppm). Većina tih signala pokazuje blagi pomak prema višem polju uzrokovan odsjenjenjem uslijed interakcije s kationom. Promjene su znatne i za signale Ar–protona i *t*-butilnih skupina, dok su najmanje izražene u području koje odgovara signalima difenilantracenskih protona (≈ 7,0 – 8,0 ppm), budući da ta skupina ne koordinira kation pri kompleksiranju. Naime, za razliku od liganada **2** i **3** gdje je fluorofor (fenantridin) doprinosio stabilizaciji kompleksa, difenilantracen kao fluorofor ne sadrži donorske atome koji bi mogli sudjelovati u koordinaciji. Izmjena između slobodnog i kompleksiranog liganda je spora na NMR vremenskoj skali, što se očituje pojavom dva seta signala za pojedine protone tijekom titracije.



Slika 93. ^{1}H NMR titracija spoja **5** (c = 3,09 × 10^{-3} mol dm^{-3}) s $LiClO_4$ (c = 7,52 × 10^{-2} mol dm^{-3}) u smjesi otapala $CD_3CN/CDCl_3$ (φ = 0,5); ϑ = (25,0 ± 0,1) °C; V_0(**5**) = 0,5 cm^3; $n(Na^+)$: n(**5**) = 0 (1), 0,25 (2), 0,5 (3), 0,75 (4), 1 (5), 1,5 (6), 2 (7).

Spoj **6** uz difenilantracensku podjedinicu, koja je odgovorna za njegovu jaku fluorescenciju (Slika 81), sadrži i tri dietilamidne podjedinice zahvaljujući kojima bi trebao djelovati kao dobar receptor alkalijskih kationa. Naime, niz je primjera u literaturi koji pokazuju da kaliksareni supstituirani na donjem obodu tercijarnim amidnim derivatima imaju velik afinitet prema vezanju alkalijskih kationa,[7,13,132,139,140] čak i veći od analognih esterskih derivata.[7,141] Konstante stabilnosti kompleksa tetrasupstituiranih etilesterskih (**8**, Slika 94a)[139,142] odnosno tetrasupstituiranih dietilamidnih derivata kaliksarena (**9**, Slika 94b)[139] u acetonitrilu uspoređene su u Tablici 8, gdje se jasno vidi da tercijarni amidni derivat kaliksarena ima znatno veći afinitet prema vezanju alkalijskih kationa. Iako ligandi **4**–**7** ne sadrže četiri vezna mjesta kao ligandi **8** i **9**, budući da eterski kisik u neposrednoj blizini difenilantracenske podjedinice vjerojatno ne sudjeluje direktno u kompleksiranju, već samo tri, trebali bi pokazivati sličan trend. Odnosno, za spoj **6** očekuje se da će bolje vezati alkalijske katione u odnosu na spoj **5**. Nažalost, ovu pretpostavku nije bilo moguće eksperimentalno potvrditi spektrofotometrijski niti fluorimetrijski s obzirom da su promjene u UV i emisijskim spektrima spoja **6** izazvane dodatkom soli alkalijskih kationa, iako reproducibilne, bile vrlo male i stoga nedovoljne da omoguće pouzdano određivanje konstanti stabilnosti kompleksa.



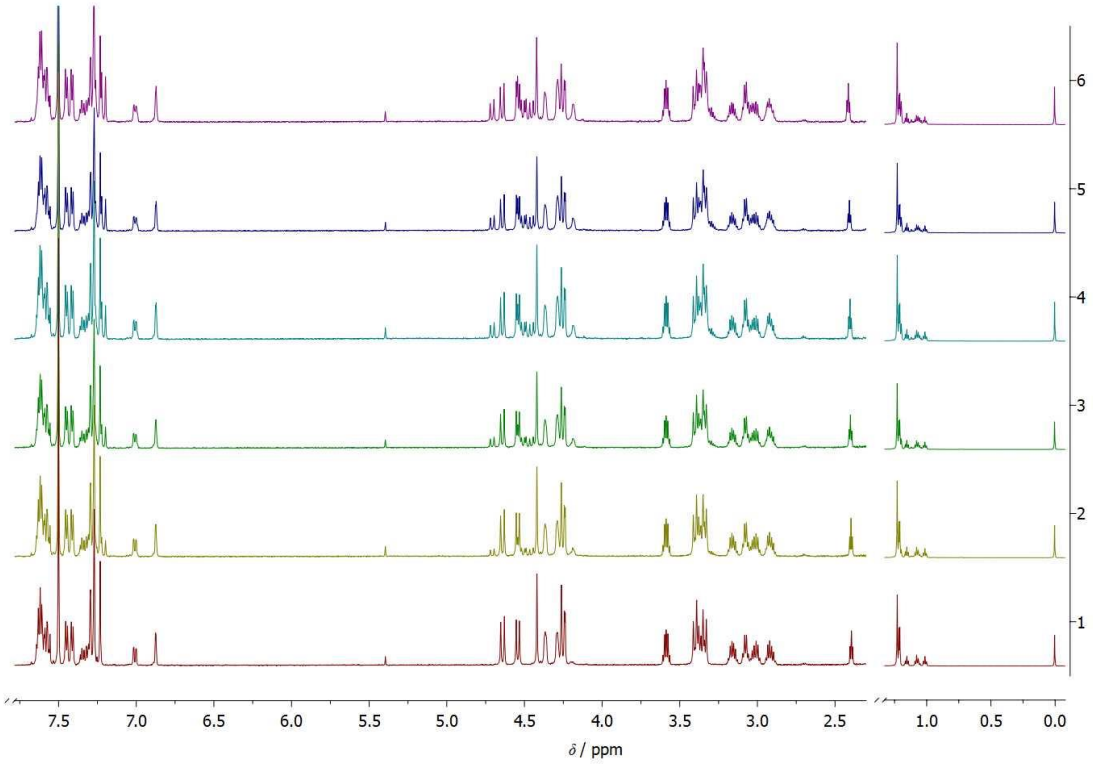
Slika 94. Strukture spojeva **8** i **9** (ref. 139,142).

Tablica 8. Konstante stabilnosti kompleksa spojeva **8** i **9** s alkalijskim kationima u MeCN pri ϑ = (25,0 ± 0,1) °C.[7,139,142]

kation	lg(K / dm^3 mol^{-1})	
	8	**9**
Li^+	6,1[a]	>8,5[a]
Na^+	7,53[a]	>8,5[a]
K^+	4,5[b]	>8,5[a]
Rb^+	1,9[b]	3,8[b]

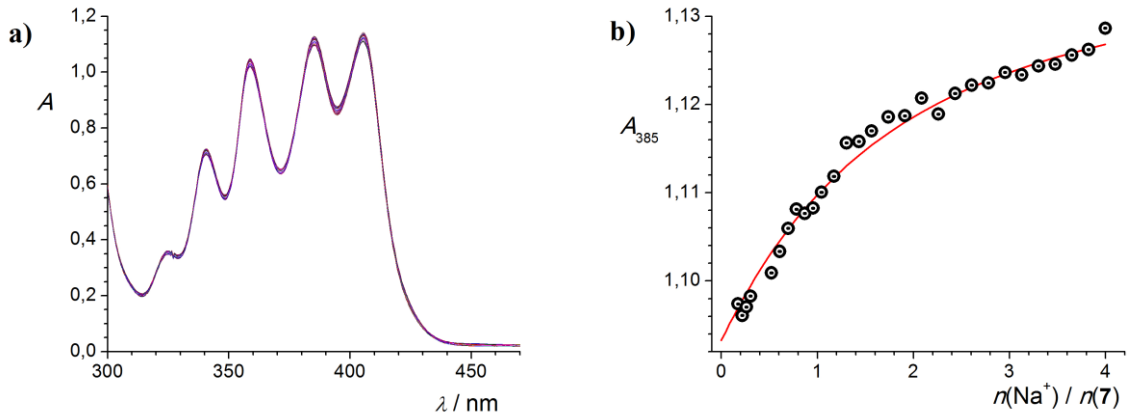
[a] određeno potenciometrijski
[b] određeno spektrofotometrijski
[c] određeno kalorimetrijski

^{1}H NMR titracija spoja **6** u smjesi deuteriranih otapala $CD_3CN/CDCl_3$ otopinom litijeva perklorata (Slika 95) ukazala je na njegove strukturne promjene do kojih dolazi prilikom kompleksiranja. I ovaj nesimetrično supstituirani derivat kaliks[4]arena ima poprilično složen NMR spektar. Za razliku od spoja **5**, u području između ≈ 7 i ≈ 8 ppm, koje odgovara signalima protona difenilantracena ne dolazi do značajnijih promjena. To upućuje na zaključak da kompleksiranje kationa ima još manji učinak na difenilantracensku podjedinicu nego što je to slučaj kod spoja **5**. To je ujedno i razlog vrlo malih promjena u UV i fluorescencijskim spektrima tijekom titracija. Nasuprot tome, jasno se opažaju promjene u području ≈ 4,0 – 4,7 ppm u kojem se nalaze signali koji odgovaraju protonima dietilamidnih podjedinica kao odraz sudjelovanja tih skupina u stvaranju kompleksa. Tijekom cijele titracije za svaki proton uočeni su odvojeni signali koji odgovaraju protonima slobodnog i kompleksiranog liganda, što ukazuje na sporu izmjenu između te dvije vrste na NMR vremenskoj skali.

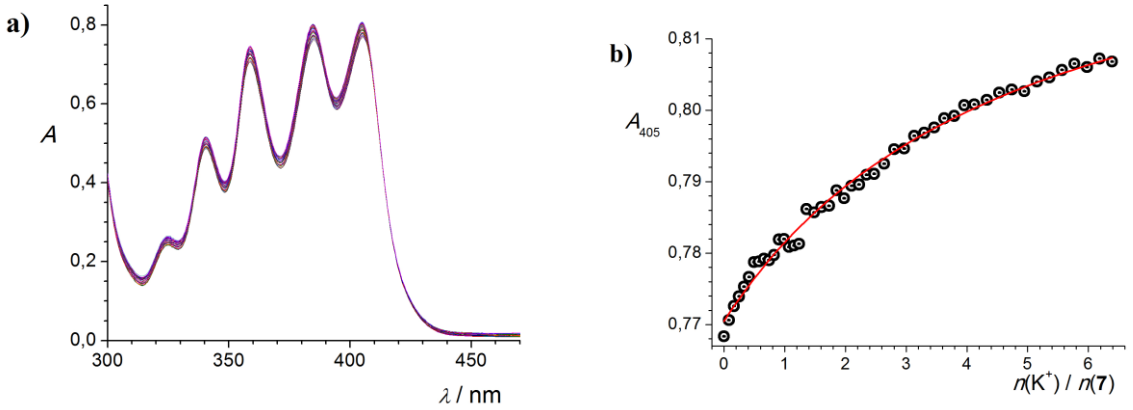


Slika 95. ^{1}H NMR titracija spoja **6** (c = 3,29 × 10^{-3} mol dm^{-3}) s $LiClO_4$ (c = 4,324 × 10^{-2} mol dm^{-3}) u smjesi otapala $CD_3CN/CDCl_3$ (φ = 0,5); ϑ = (25,0 ± 0,1) °C; V_0(**6**) = 0,5 cm^3; $n(Li^+)$: n(**6**) = 0 (1), 0,5 (2), 1 (3), 1,5 (4), 2 (5), 3 (6).

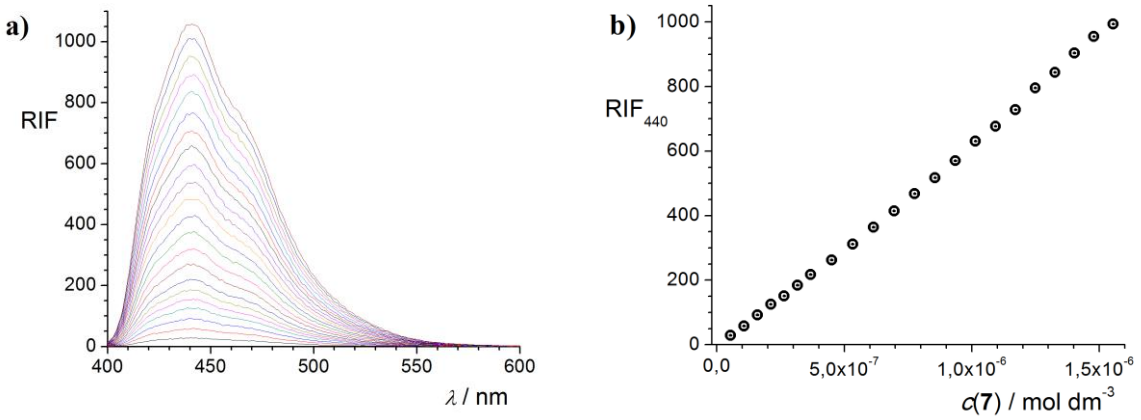
Kompleksiranje liganda **7** s alkalijskim kationima u smjesi $MeCN/CH_2Cl_2$ istraženo je spektrofotometrijski (Slike 96 i 97) i fluorimetrijski (Slike 98–101). Kao i kod spoja **6**, dodatak soli otopini spoja **7** uzrokuje male promjene kako u njegovom apsorpcijskom tako i u emisijskom spektru, kao odraz nesudjelovanja fluorofora u koordinaciji kationa. Ipak, u slučaju liganda **7** i te male promjene bile su dovoljne da se odrede konstante stabilnosti njegovih kompleksa s alkalijskim kationima. Iznimka je jedino spektrofotometrijska titracija spoja **7** s Li^+, pri čemu premale promjene u apsorpcijskim spektrima tijekom titracije nisu omogućile detaljniji uvid u njegov afinitet prema tom kationu. Za kompleksiranje s ostalim alkalijskim kationima spektrofotometrijski su određene vrijednosti konstanti stabilnosti: $\lg(K_{Na7^+}/dm^3\ mol^{-1})$ = 3,56 ± 0,01 i $\lg(K_{K7^+}/dm^3\ mol^{-1})$ = 2,47 ± 0,02, dok su fluorimetrijski dobivene vrijednosti: $\lg(K_{Li7^+}/dm^3\ mol^{-1})$ = 5,225 ± 0,002, $\lg(K_{Na7^+}/dm^3\ mol^{-1})$ = 3,505 ± 0,002 i $\lg(K_{K7^+}/dm^3\ mol^{-1})$ = 2,420 ± 0,003. Konstante stabilnosti odgovarajućih kompleksa dobivene tim dvjema metodama u dobrom su slaganju (Tablica 9).



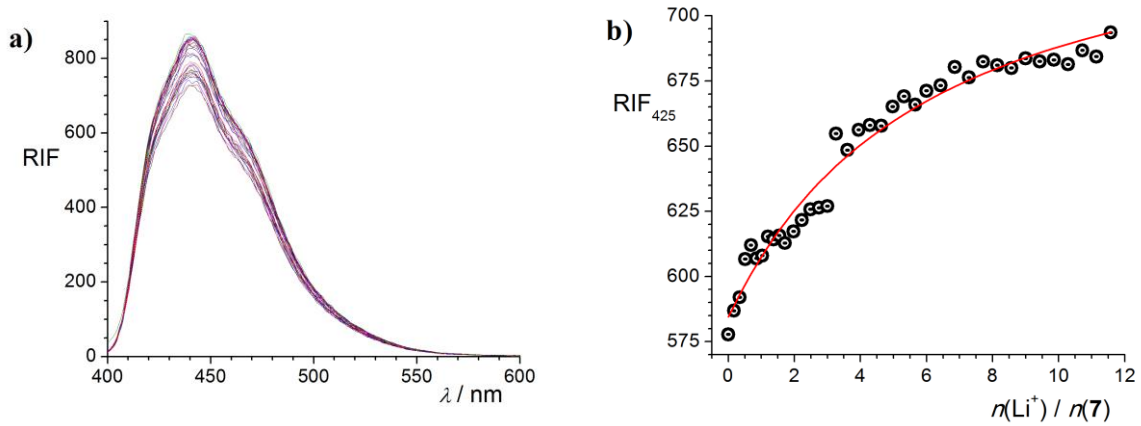
Slika 96. a) Spektrofotometrijska titracija spoja **7** (c = 2,11 × 10^{-4} mol dm^{-3}) s $NaClO_4$ (c = 3,675 × 10^{-3} mol dm^{-3}) u smjesi otapala MeCN/CH_2Cl_2 (φ = 0,5); ϑ = (25,0 ± 0,1) °C; V_0(**7**) = 2,0 cm^3; l = 1 cm. Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost apsorbancije otopine spoja **7** pri 385 nm o omjeru množina dodanog $NaClO_4$ i spoja **7**.



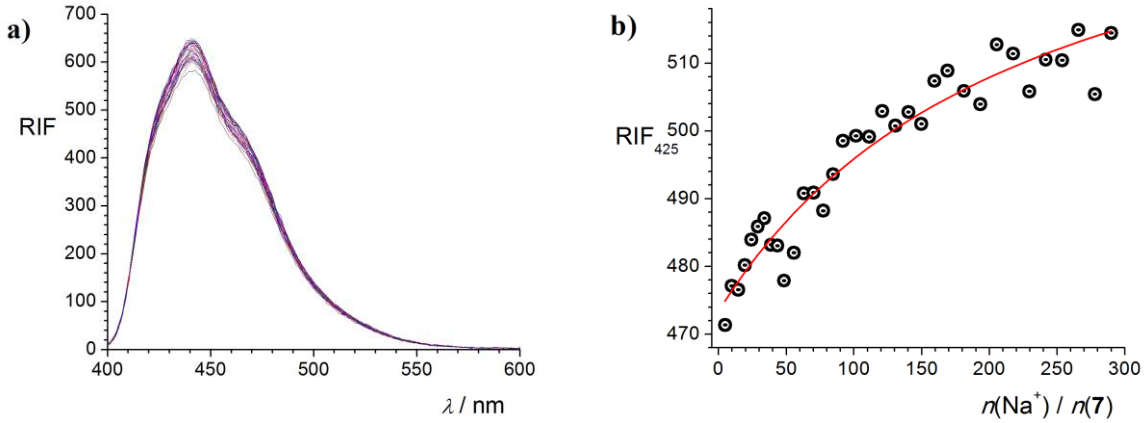
Slika 97. a) Spektrofotometrijska titracija spoja **7** (c = 1,49 × 10^{-4} mol dm^{-3}) s $KClO_4$ (c = 1,227 × 10^{-3} mol dm^{-3}) u smjesi otapala MeCN/CH_2Cl_2 (φ = 0,5); ϑ = (25,0 ± 0,1) °C; V_0(**7**) = 2,0 cm^3; l = 1 cm. Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost apsorbancije otopine spoja **7** pri 405 nm o omjeru množina dodanog $KClO_4$ i spoja **7**. ○ eksperimentalne vrijednosti; ─ izračunane vrijednosti.



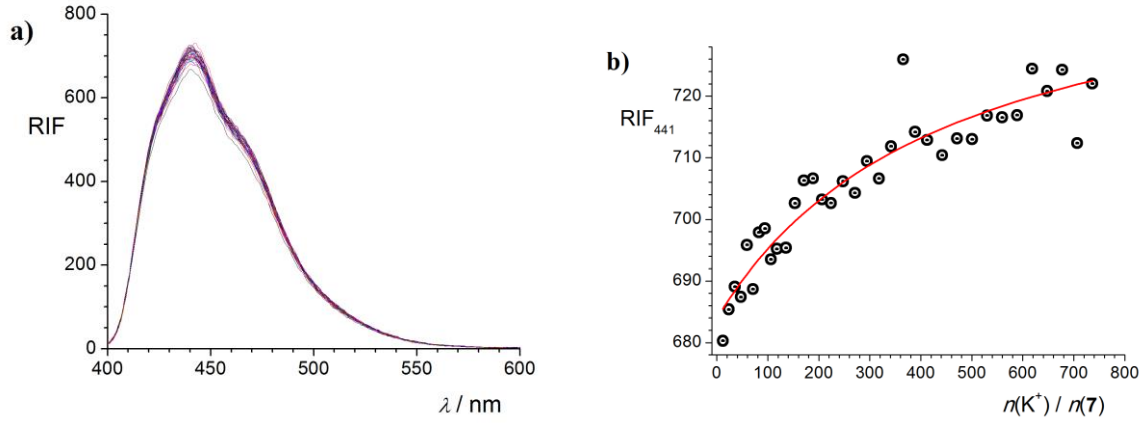
Slika 98. a) Ovisnost emisijskih spektara spoja **7** u smjesi otapala $MeCN/CH_2Cl_2$ (φ = 0,5) o njegovoj koncentraciji; ϑ = (25,0 ± 0,1) °C; V_0 = 2,5 cm^3; λ_{ex} = 386 nm; širine pukotina: ulazna 7 nm, izlazna 3 nm; l = 1 cm. **b)** Ovisnost relativnog intenziteta fluorescencije otopine spoja **7** pri 440 nm o njegovoj koncentraciji.



Slika 99. a) Fluorimetrijska titracija spoja **7** (c = 8,3 × 10^{-7} mol dm^{-3}) s $LiClO_4$ (c = 1,79 × 10^{-5} mol dm^{-3}) u smjesi otapala $MeCN/CH_2Cl_2$ (φ = 0,5); ϑ = (25,0 ± 0,1) °C; V_0(**7**) = 2,5 cm^3; λ_{ex} = 386 nm; širine pukotina: ulazna 7 nm, izlazna 4 nm; l = 1 cm. Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost relativnog intenziteta fluorescencije otopine spoja **7** pri 425 nm o omjeru množina dodanog $LiClO_4$ i spoja **7** ○ eksperimentalne vrijednosti; ─ izračunane vrijednosti.



Slika 100. a) Fluorimetrijska titracija spoja **7** (c = 8,3 × 10^{-7} mol dm^{-3}) s $NaClO_4$ (c = 5,04 × 10^{-5} mol dm^{-3}) u smjesi otapala $MeCN/CH_2Cl_2$ (φ = 0,5); ϑ = (25,0 ± 0,1) °C; V_0(**7**) = 2,5 cm^3; λ_{ex} = 384 nm; širine pukotina: ulazna 7 nm, izlazna 4 nm; l = 1 cm. Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost relativnog intenziteta fluorescencije otopine spoja **7** pri 425 nm o omjeru množina dodanog $NaClO_4$ i spoja **7**.



Slika 101. a) Fluorimetrijska titracija spoja **7** (c = 8,3 × 10^{-7} mol dm^{-3}) s $KClO_4$ (c = 1,23 × 10^{-4} mol dm^{-3}) u smjesi otapala $MeCN/CH_2Cl_2$ (φ = 0,5); ϑ = (25,0 ± 0,1) °C; V_0(**7**) = 2,5 cm^3; λ_{ex} = 386 nm; širine pukotina: ulazna 7 nm, izlazna 4 nm; l = 1 cm. Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost relativnog intenziteta fluorescencije otopine spoja **7** pri 425 nm o omjeru množina dodanog $KClO_4$ i spoja **7**. ○ eksperimentalne vrijednosti; ─ izračunane vrijednosti.

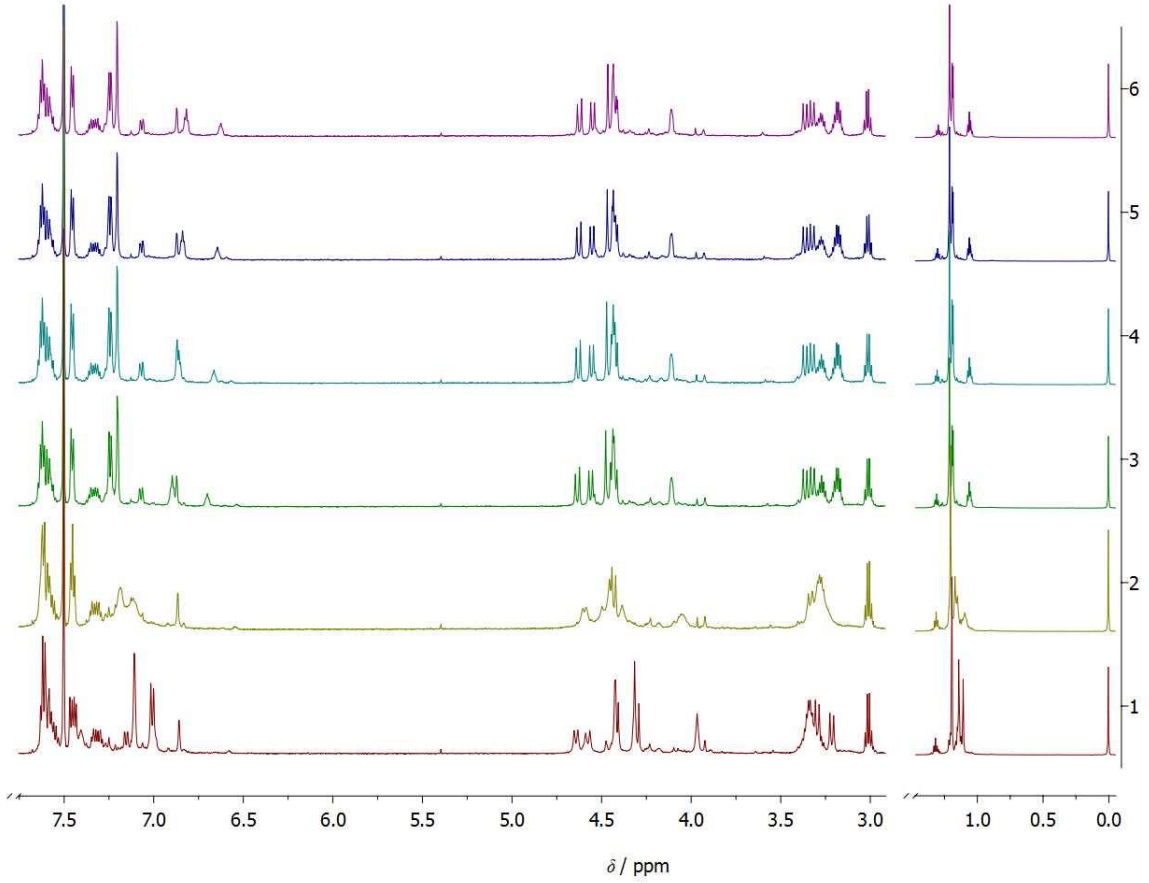
Tablica 9. Usporedba konstanti stabilnosti kompleksa kaliksarenskog derivata **7** s alkalijskim kationima u smjesi otapala $MeCN/CH_2Cl_2$ (φ = 0,5) dobivenih različitim metodama; ϑ = (25,0 ± 0,1) °C.

kation	lg(K / dm^3 mol^{-1})	
	UV	fluorimetrija
Li^+	–	5,225
Na^+	3,56	3,505
K^+	2,47	2,420
Rb^+	–	–
Cs^+	–	–

Iako su kisikovi amidni atomi spoja **7** znatno bazičniji u odnosu na esterske kisikove atome spoja **5** , te bi, kao i za spoj **6**, bio očekivan njegov veći afinitet prema alkalijskim kationima, ovaj derivat kaliksarena ima mogućnost stvaranja intramolekulskih C=O···H–N vodikovih veza. Da bi došlo do vezanja kationa, prethodno mora doći do energijski nepovoljnog pucanja tih intramolekulskih vodikovih veza, pa je kation ustvari u kompeticiji s amidnim protonom za vezno mjesto (karbonilni atom ksika). To se odražava u nešto nižim vrijednostima konstanti stabilnosti odgovarajućih kompleksa u odnosu na ligand **5**. Iz istog razloga očekuje se i da bi ove vrijednosti bile manje i od odgovarajućih za spoj **6**, ukoliko bi se one mogle odrediti, budući da ni u njegovom slučaju tvorba intramolekulskih vodikovih veza nije moguća, a i iz literature je poznato da su konstante stabilnosti tercijarnih derivata kaliksarena nešto više u odnosu na analogne sekundarne derivate.[140,143]

Budući da je i spoj **7** nesimetrično supstituirani derivat kaliks[4]arena, njegov složen ^{1}H NMR spektar otežava interpretaciju rezultata dobivenih njegovom titracijom u sustavu deuteriranih otapala $CD_3CN/CDCl_3$ otopinom litijeva perklorata (Slika 102). Znatne su promjene u području ≈ 2,8 – 4,7 ppm u kojem se nalaze signali koji odgovaraju protonima etilamidnih podjedinica (N–C$\underline{H}_2$CH$_3$) te aksijalnim i ekvatorijalnim protonima metilenskih mostova. To je odraz pucanja intramolekulskih vodikovih veza te sudjelovanja amidnih podjedinica u koordinaciji kationa, ali i promjena u geometriji liganda uslijed vezanja kationa. Dok se te promjene očituju i u pomaku signala koji odgovara Ar–protonima prema nižem polju, signali protona difenilantracena tijekom titracije ostaju gotovo nepromijenjeni, pa se, slično kao i za spoj **6**, može zaključiti da kompleksiranje kationa ne utječe znatnije na difenilantracensku

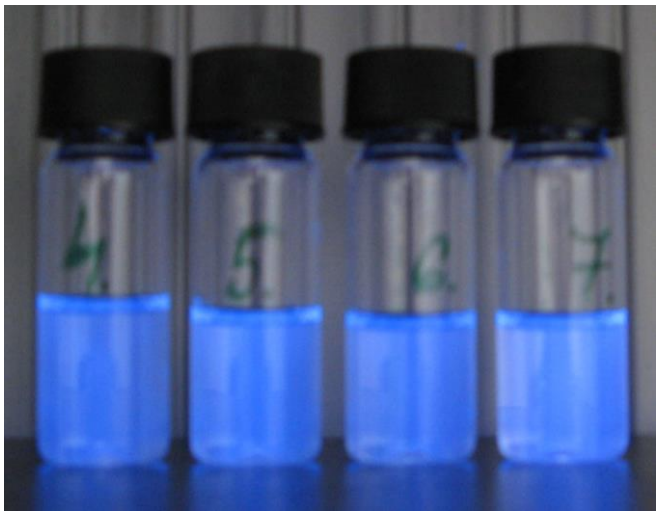
podjedinicu, što potvrđuju i male promjene u apsorpcijskim i emisijskim spektrima tog liganda tijekom titracija s alkalijskim kationima.



Slika 102. ^{1}H NMR titracija spoja **7** (c = 3,09 × 10^{-3} mol dm^{-3}) s $LiClO_4$ (c = 7,52 × 10^{-2} mol dm^{-3}) u smjesi otapala $CD_3CN/CDCl_3$ (φ = 0,5); ϑ = (25,0 ± 0,1) °C; V_0(**7**) = 0,5 cm^3; $n(Na^+)$: n(**7**) = 0 (1), 0,75 (2), 1,5 (3), 2,5 (4), 3,5 (5), 6 (6).

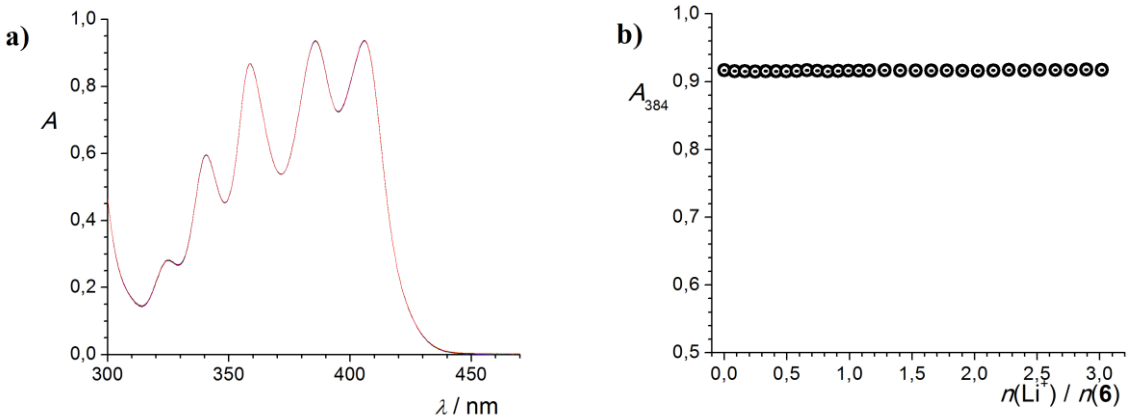
4.7. Kompleksiranje kationa alkalijskih metala s ligandima 4, 5, 6 i 7 u smjesi otapala metanol/diklormetan

Spoj **4** niti u smjesi otapala metanol/diklormetan nije pokazao afinitet prema alkalijskim kationima. Međutim, i u tom otapalu, zahvaljujući difenilantracenskom supstituentu na donjem obodu kaliksarena, spoj **4**, kao i spojevi **5**, **6** i **7**, pokazuje jaku fluorescenciju (Slika 103).

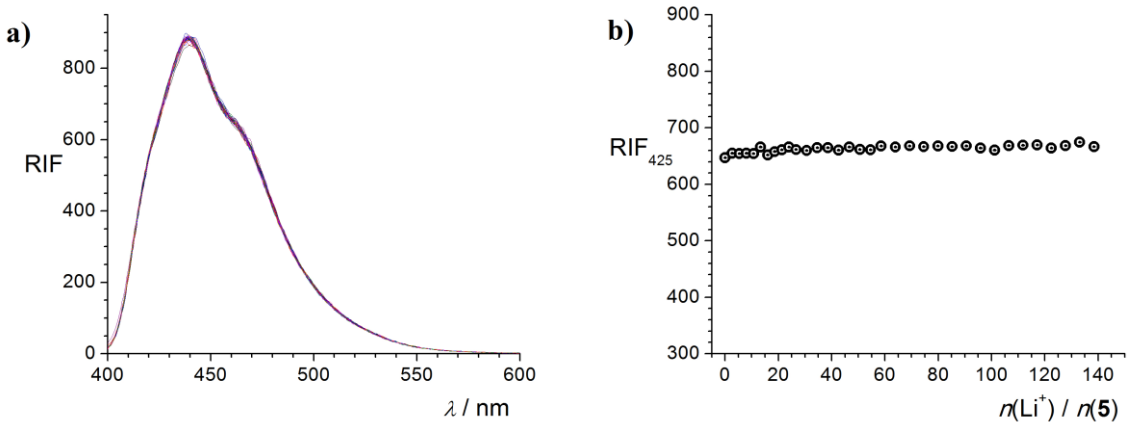


Slika 103. Fluorescencija otopina spojeva **4**, **5**, **6** i **7** u smjesi otapala MeOH/CH_2Cl_2 ($c \approx 10^{-4}$ mol dm^{-3}) pod UV lampom.

Kompleksiranje s kationom Li^+ u smjesi metanol/diklormetan nije uočeno ni za ostale difenilantracenske derivate kaliksarena **5**, **6** i **7**, bilo spektrofotometrijski, bilo fluorimetrijski (kao primjeri na Slikama 104 i 108 prikazane su spektrofotometrijska titracija spoja **5** odnosno fluorimetrijska titracija spoja **6** s $LiClO_4$). I u tom je slučaju, kao i kod fenantridinskih derivata **1**–**3**, to rezultat jače solvatacije litijeva kationa u metanolu u usporedbi s acetonitrilom.

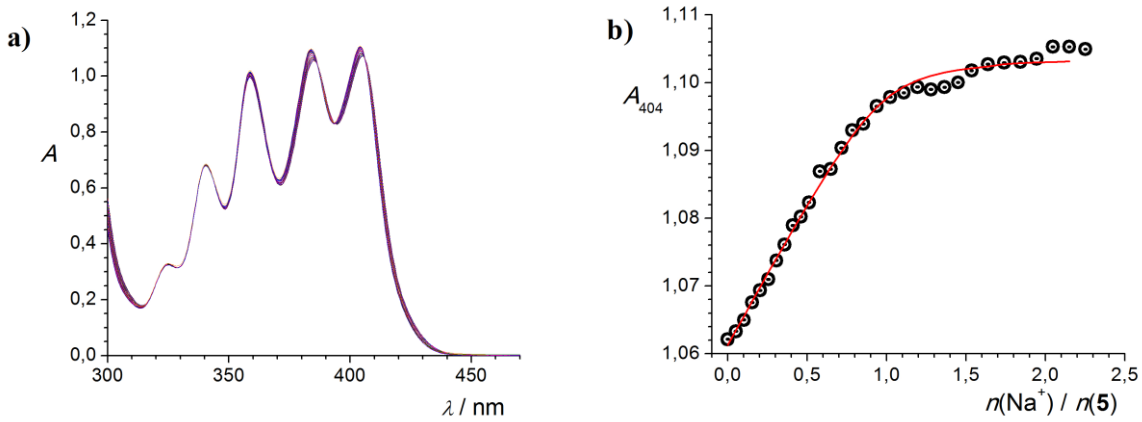


Slika 104. a) Spektrofotometrijska titracija spoja **6** (c = 1,44 × 10^{-4} mol dm^{-3}) s $LiClO_4$ (c = 2,382 × 10^{-3} mol dm^{-4}) u smjesi otapala MeOH/CH_2Cl_2 (φ = 0,5); ϑ = (25,0 ± 0,1) °C; V_0(**6**) = 2,0 cm^3; l = 1 cm. Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost apsorbancije otopine spoja **6** pri 384 nm o omjeru množina dodanog $LiClO_4$ i spoja **6**.

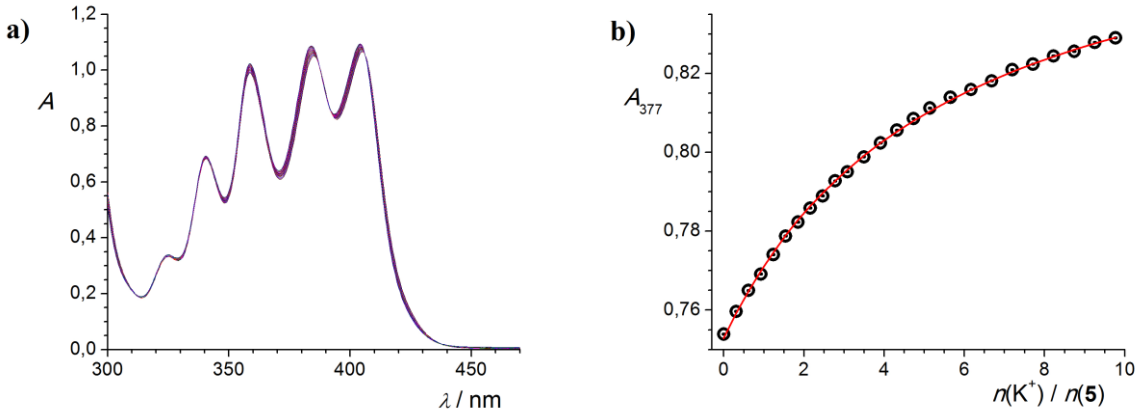


Slika 105. a) Fluorimetrijska titracija spoja **5** (c = 7,20 × 10^{-7} mol dm^{-3}) s $LiClO_4$ (c = 4,794 × 10^{-4} mol dm^{-3}) u smjesi otapala $MeOH/CH_2Cl_2$ (φ = 0,5); ϑ = (25,0 ± 0,1) °C; V_0(**5**) = 2,5 cm^3; λ_{ex} = 384 nm; širine pukotina: ulazna 7 nm, izlazna 3,5 nm; l = 1 cm. Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost relativnog intenziteta fluorescencije otopine spoja **5** pri 440 nm o omjeru množina dodanog $LiClO_4$ i spoja **5**.

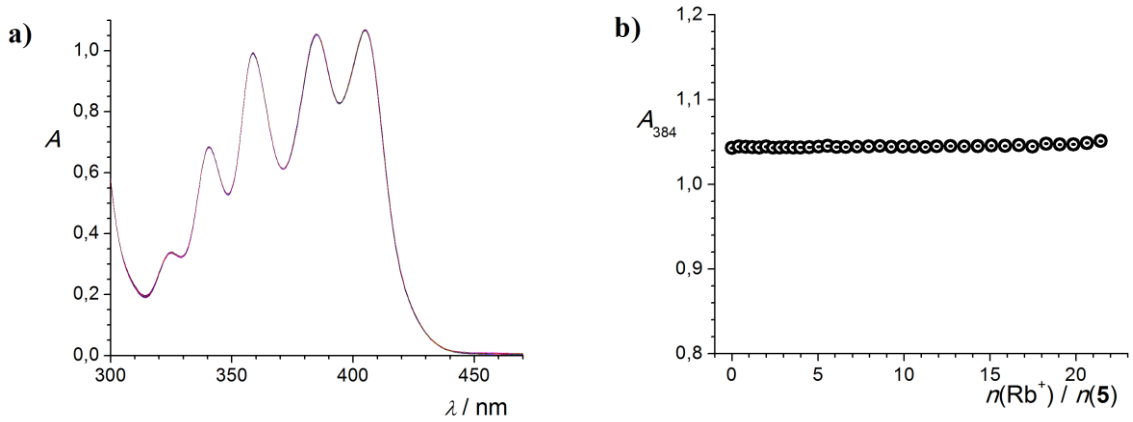
Za razliku od rezultata dobivenih titracijama s Li^+, dodatak otopine soli Na^+ odnosno K^+ otopini liganda **5** uzrokovao je blagi porast apsorbancije uz pojavu izosbestičkih točaka pri 386,5, 394 i 406 nm odnosno 387, 392 i 406 nm koje upućuju na ravnotežu između dviju spektralno aktivnih vrsta, slobodnog liganda i kompleksa. Stoga je bilo moguće odrediti konstante stabilnosti odgovarajućih kompleksa (Slike 106 i 107) koje iznose: lg(K_{Na5+}/dm^3 mol^{-1}) = 5,49 ± 0,01 i lg(K_{K5+}/dm^3 mol^{-1}) = 2,952 ± 0,005. Slično kao i u slučaju Li^+, dodatak otopine RbCl nije uzrokovao promjene UV spektra spoja **5** (Slika 108).



Slika 106. a) Spektrofotometrijska titracija spoja **5** (c = 1,50 × 10^{-4} mol dm^{-3}) s $NaClO_4$ (c = 5,12 × 10^{-4} mol dm^{-3}) u smjesi otapala MeOH/CH_2Cl_2 (φ = 0,5); ϑ = (25,0 ± 0,1) °C; V_0(**5**) = 2,0 cm^3; l = 1 cm. Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost apsorbancije otopine spoja **5** pri 404 nm o omjeru množina dodanog $NaClO_4$ i spoja **5**.



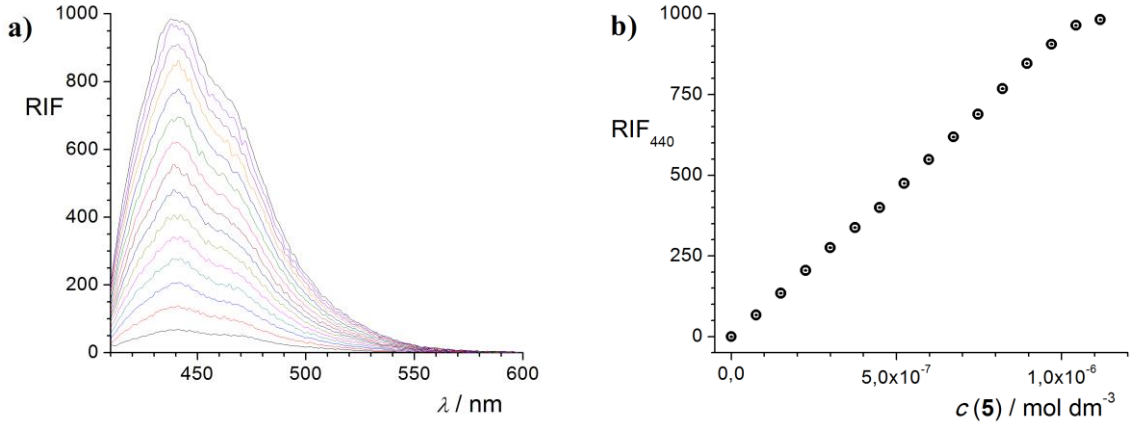
Slika 107. a) Spektrofotometrijska titracija spoja **5** (c = 1,50 × 10^{-4} mol dm^{-3}) s KCl (c = 3,085 × 10^{-3} mol dm^{-3}) u smjesi otapala MeOH/CH_2Cl_2 (φ = 0,5); ϑ = (25,0 ± 0,1) °C; V_0(**5**) = 2,0 cm^3; l = 1 cm. Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost apsorbancije otopine spoja **5** pri 377 nm o omjeru množina dodanog KCl i spoja **5**. ○ eksperimentalne vrijednosti; ─ izračunane vrijednosti.



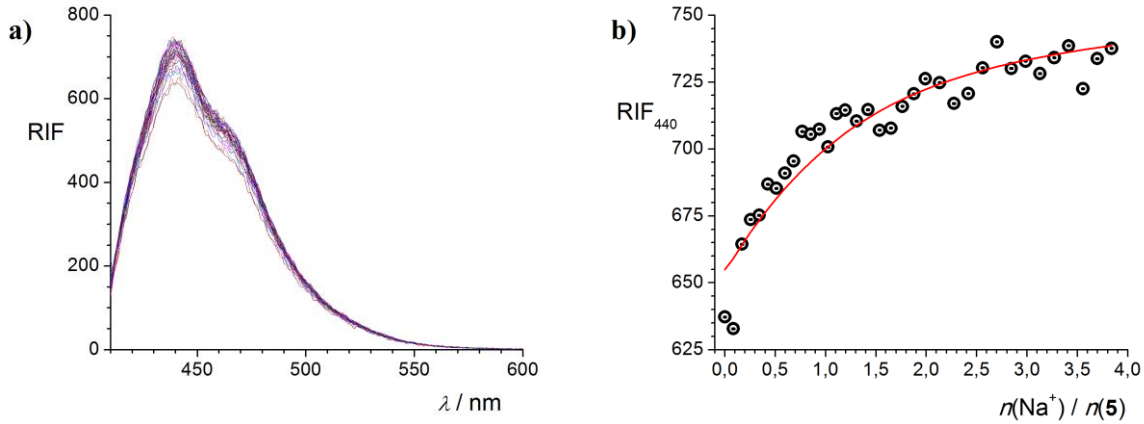
Slika 108. a) Spektrofotometrijska titracija spoja **5** (c = 1,50 × 10^{-4} mol dm^{-3}) s RbCl (c = 3,970 × 10^{-3} mol dm^{-3}) u smjesi otapala MeOH/CH_2Cl_2 (φ = 0,5); ϑ = (25,0 ± 0,1) °C; V_0(**5**) = 2,0 cm^3; l = 1 cm. Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost apsorbancije otopine spoja **5** pri 377 nm o omjeru množina dodanog RbCl i spoja **5**. ○ eksperimentalne vrijednosti; ─ izračunane vrijednosti.

I u smjesi MeOH/CH_2Cl_2, spoj **5** pokazuje fluorescenciju (Slika 103), još jaču nego u otapalu MeCN/CH_2Cl_2. Pri tome intenzitet fluorescencije linearno raste s porastom njegove koncentracije (Slika 109). Iako kompleksiranje spektrofotometrijski nije opaženo ni za Li^+ ni za Rb^+, rezultati fluorimetrijskih titracija otopine liganda **5** s otopinama ta dva kationa bili su različiti. Dodatak Li^+ nije uzrokovao promjene u emisijskom spektru liganda **5** (Slika 105), čime je potvrđeno da u MeOH/CH_2Cl_2 ne dolazi do njegova kompleksiranja. S druge strane, baš kao u slučaju titracija s Na^+ i K^+ (Slike 110 i 111), dodatak Rb^+ otopini spoja **5** doveo je do porasta intenziteta fluorescencije (Slika 112). Obradom fluorimetrijskih podataka dobivene su slijedeće konstante stabilnosti kompleksa: lg($K_{Na\mathbf{5}^+}$/dm^3 mol^{-1}) = 5,500 ± 0,008, lg($K_{K\mathbf{5}^+}$/dm^3 mol^{-1}) = 3,37 ± 0,01 i lg($K_{Rb\mathbf{5}^+}$/dm^3 mol^{-1}) = 2,947 ± 0,003 (Tablica 10). Odstupanje tako dobivene vrijednosti konstante stabilnosti kompleksa K**5**$^+$ od one dobivene spektrofotometrijski vjerojatno je posljedica nedovoljne pouzdanosti fluorimetrijskih rezultata zbog malih promjena u spektrima prilikom titracija. Osim toga, treba napomenuti da intenzitet fluorescencije osim o osnovnom elektronskom stanju, kao što je to slučaj kod spektrofotometrije, ovisi i o pobuđenom elektronskom stanju, te je moguć utjecaj reakcije kompleksiranja u pobuđenom stanju na fluorimetrijsko određivanje konstante ravnoteže reakcije u osnovnom stanju, što također može biti uzrok neslaganja rezultata dobivenih tim

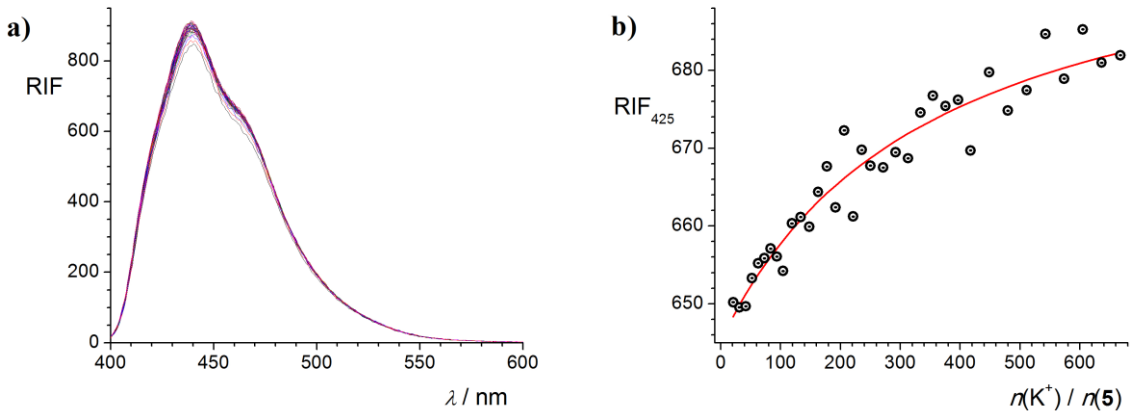
dvjema metodama.[144] Eventualni utjecaj reakcije u pobuđenom stanju na ravnotežu reakcije u osnovnom stanju mogao bi se odrediti vremenski razlučenim fluorescencijskim tehnikama.



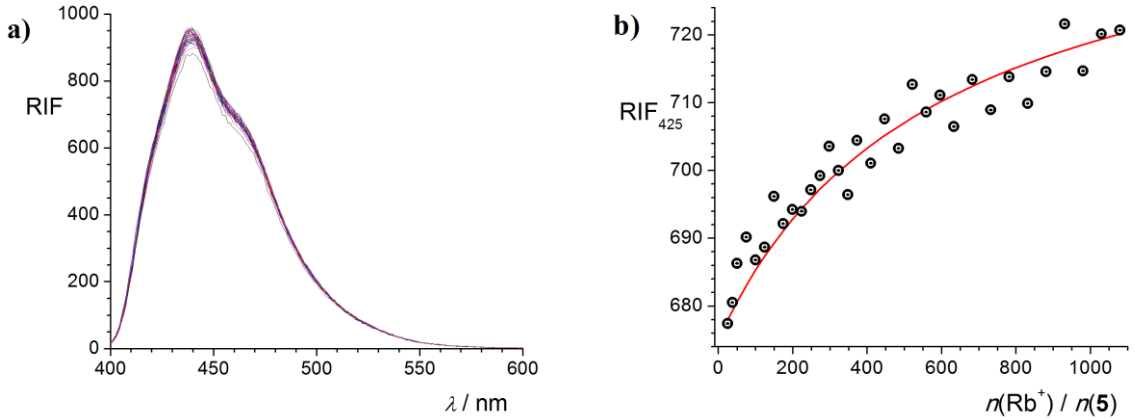
Slika 109. a) Ovisnost emisijskih spektara spoja **5** u smjesi otapala MeOH/CH_2Cl_2 (φ = 0,5) o njegovoj koncentraciji; ϑ = (25,0 ± 0,1) °C; V_0 = 2,5 cm^3; λ_{ex} = 404 nm; širine pukotina: ulazna 5 nm, izlazna 2,5 nm; l = 1 cm. **b)** Ovisnost relativnog intenziteta fluorescencije otopine spoja **5** pri 440 nm o njegovoj koncentraciji.



Slika 110. a) Fluorimetrijska titracija spoja **5** (c = 7,2 × 10^{-7} mol dm^{-3}) s $NaClO_4$ (c = 5,121 × 10^{-5} mol dm^{-3}) u smjesi otapala MeOH/CH_2Cl_2 (φ = 0,5); ϑ = (25,0 ± 0,1) °C; V_0(**5**) = 2,5 cm^3; λ_{ex} = 404 nm; širine pukotina: ulazna 5 nm, izlazna 2,5 nm; l = 1 cm. Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost relativnog intenziteta fluorescencije otopine spoja **5** pri 440 nm o omjeru množina dodanog $NaClO_4$ i spoja **5**. ○ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.



Slika 111. a) Fluorimetrijska titracija spoja **5** (c = 7,2 × 10^{-7} mol dm^{-3}) s KCl (c = 3,756 × 10^{-3} mol dm^{-3}) u smjesi otapala MeOH/CH_2Cl_2 (φ = 0,5); ϑ = (25,0 ± 0,1) °C; V_0(**5**) = 2,5 cm^3; λ_{ex} = 384 nm; širine pukotina: ulazna 7 nm, izlazna 3,5 nm; l = 1 cm. Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost relativnog intenziteta fluorescencije otopine spoja **5** pri 425 nm o omjeru množina dodanog KCl i spoja **5**. ○ eksperimentalne vrijednosti; ─ izračunane vrijednosti.



Slika 112. a) Fluorimetrijska titracija spoja **5** (c = 1,20 × 10^{-6} mol dm^{-3}) s RbCl (c = 3,72 × 10^{-5} mol dm^{-3}) u smjesi otapala MeOH/CH_2Cl_2 (φ = 0,5); ϑ = (25,0 ± 0,1) °C; V_0(**5**) = 2,5 cm^3; λ_{ex} = 384 nm; širine pukotina: ulazna 7 nm, izlazna 3,4 nm; l = 1 cm. Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost relativnog intenziteta fluorescencije otopine spoja **5** pri 440 nm o omjeru množina dodanog RbCl i spoja **5** ○ eksperimentalne vrijednosti; ─ izračunane vrijednosti.

Tablica 10. Usporedba konstanti stabilnosti kompleksa kaliksarenskog derivata **5** s alkalijskim kationima u smjesi otapala MeOH/CH_2Cl_2 (φ = 0,5) dobivenih različitim metodama; ϑ = (25,0 ± 0,1) °C.

kation	lg(K / dm^3 mol^{-1})	
	UV	fluorimetrija
Li^+	–	–
Na^+	5,491	5,500
K^+	2,952	3,37
Rb^+	–	2,947
Cs^+	–	–

Slično kao i u smjesi otapala acetonitril/diklormetan, i u smjesi metanol/diklormetan, promjene u apsorpcijskim i emisijskim spektrima spoja **6** pri titracijama sa solima alkalijskih kationa bile su premale da bi omogućile pouzdano određivanje konstanti stabilnosti njegovih kompleksa. Isto vrijedi i za spoj **7** u tom sustavu otapala, te bi stoga u svrhu dobivanja detaljnijeg uvida u kompleksacijske afinitete tih dvaju liganada prema alkalijskim kationima u otapalu metanol/diklormetan trebalo razmotriti korištenje drugih eksperimentalnih metoda, poput potenciometrije, konduktometrije i (mikro)kalorimetrije.

5.ZAKLJUČAK

5. ZAKLJUČAK

Sintetizirano je sedam novih fluorescentnih derivata kaliks[4]arena s fenantridinskim odnosno difenilantracenskim podjedinicama na donjem obodu kaliksarenskog prstena.

Reakcijom kloro-derivata fenantridina s 5,11,17,23-tetra-*tert*-butil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]arenom pripravljeni su disupstituirani i tetrasupstituirani derivati kaliks[4]arena: 5,11,17,23-tetra-*tert*-butil-25,27-(bis(6-fenantridinilmetoksi)-26,28-dihidroksikaliks[4]aren (**1**) i 5,11,17,23-tetra-*tert*-butil-25,26,27,28-tetrakis-(6-fenantridinilmetiloksi)kaliks[4]aren (**2**). Pripravljen je i 5,11,17,23-tetra-*tert*-butil-25,27-bis(6-fenantridinilmetiloksi)-26,28-dimetoksikaliks[4]aren (**3**) iz dimetoksi-derivata kaliks[4]arena i kloro-derivata fenantridina.

Na sličan je način reakcijom bromo-derivata difenilantracena s 5,11,17,23-tetra-*tert*-butil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]arenom dobiven monosupstituirani 5,11,17,23-tetra-*tert*-butil-25-(9,10-difenilantracen-2-iloksietoksi)-26,27,28-trihidroksikaliks[4]aren (**4**). Njegovom daljnjom modifikacijom brometil acetatom odnosno *N*,*N*-dietilkloroacteamidom dobiveni su 5,11,17,23-tetra-*tert*-butil-25-(9,10-difenilantracen-2-iloksietoksi)-26,27,28-tris(etiloksikarbonilmetoksi)kaliks[4]aren (**5**) i 5,11,17,23-tetra-*tert*-butil-25-(9,10-difenilantracen-2-iloksietoksi)-26,27,28-tris(*N*,*N*-dietil-karbamoilmetoksi)kaliks[4]aren (**6**). Reakcija spoja **5** s etilaminom dala je kao produkt 5,11,17,23-tetra-*tert*-butil-25-(9,10-difenilantracen-2-iloksietoksi)-26,27,28-tris(*N*-etil-karbamoilmetoksi)kaliks[4]aren (**7**).

Iako mikrovalovima potpomognutom sintezom nisu dobivena osjetno veća iskorištenja u odnosu na konvencionalnu sintezu, tom je tehnikom postignuto značajno skraćenje reakcijskih vremena te je izbjegnuta potreba za bezvodnim uvjetima, što se pokazalo kao znatna prednost u slučaju reakcija modifikacije donjeg oboda kaliksarena.

Budući da su svi pripravljeni ligandi slabo topljivi u acetonitrilu odnosno metanolu, njihovi kompleksacijski afiniteti prema kationima alkalijskih metala istraživani su u sustavima otapala acetonitril/diklormetan i metanol/diklormetan. Konduktometrijski su određene konstante ionskog sparivanja alkalijskih kationa i nekoliko aniona u tim otapalima. Nadalje, UV/Vis, fluorescencijskim, ^{1}H NMR i potenciometrijskim titracijama određene su konstante stabilnosti kompleksa pripravljenih kaliksarenskih liganada s alkalijskim kationima pri 25 °C, uzimajući pritom u obzir ionsko sparivanje. U slučajevima kada su vrijednosti konstanti ravnoteže bile iznad gornje granice primjenjivosti korištenih metoda, njihove su vrijednosti

samo procijenjene. Stehiometrija svih istraživanih kompleksa je 1:1, a vrijednosti konstanti stabilnosti određene raznim metodama uglavnom se dobro slažu.

Pokazano je da tetrafenantridinski derivat kaliksarena **2** vrlo dobro veže sve ispitivane katione u oba otapala, uz iznimku najvećeg kationa Cs^+. Afiniteti spojeva **1** i **3** prema alkalijskim kationima u oba otapala znatno su niži u odnosu na spoj **2**, što je rezultat manjeg broja koordinacijskih mjesta, te dodatno, u slučaju liganda **1**, mogućnosti stvaranja intramolkulskih vodikovih veza između fenolnih OH–skupina i eterskih kisikovih atoma. Jedini spoj za koji nije uočeno vezanje alkalijskih kationa u ovim otapalima bio je spoj **4** koji ne sadrži funkcionalne skupine koje bi mogle sudjelovati u koordinaciji metalnih iona. Nasuprot tome, uvođenje esterskih odnosno sekundarnih amidnih supstituenata na donji obod kaliksarena dovodi do znatnog poboljšanja kompleksacijskih svojstava liganada, pa su se spojevi **5** i **7** pokazali dobrim receptorima alkalijskih kationa. Pritom esterski derivat **5** ima nešto veći afinitet prema kationima u usporedbi s amidnim derivatom **7**. Posljedica je to mogućnosti stvaranja intramolekulskih vodikovih veza u sekundarnim amidnim derivatima kaliksarena, kao što je spoj **7**, dok kod esterskih derivata takve mogućnosti nema. Tercijarni amidni derivat, ligand **6**, za kojeg je očekivano da će najjače vezati alkalijske katione, te ligand **7** u smjesi otapala $MeOH/CH_2Cl_2$, pri kompleksiranju nisu pokazivali dovoljne promjene u spektrima koje bi omogućile spektrofotometrijsko odnosno fluorimetrijsko određivanje konstanti stabilnosti odgovarajućih kompleksa. Rezultat je to nesudjelovanja difenilantracenske podjedinice u koordinaciji kationa prilikom njegova vezanja u kaliksarensku šupljinu. Nadalje, treba naglasiti da su, zbog razlike u solvatacijskim svojstvima acetonitrila i metanola, konstante stabilnosti kompleksa svih liganada s alkalijskim kationima veće u smjesi $MeCN/CH_2Cl_2$ u odnosu na $MeOH/CH_2Cl_2$ (taj utjecaj najizraženiji je kod kompleksa s Li^+).

Rezultati ^1H NMR titracija pokazali su da kod svih liganada pri vezanju kationa dolazi do strukturnih promjena. U tom je smislu posebno zanimljiv ligand **3** koji u otopini postoji kao smjesa nekoliko konformera pa njegov ^1H NMR sadrži niz širokih signala. Međutim, prilikom vezanja kationa dolazi do izoštravanja signala i pojave onih karakterističnih za konformaciju *stošca* što znači da su kompleksi isključivo u toj konformaciji. Razumno je pretpostaviti da je uzrok manje stabilnosti kompleksa spoja **3** u odnosu na ostale to što su u potonjem slučaju spojevi već u konformaciji *stošca* pogodnoj za vezanje kationa.

Također je pokazano da vezanje kationa ima izražen utjecaj na fluorescencijske spektre spojeva **2** i **3**, dok su kod ostalih ispitivanih liganada promjene u fluorescencijskim spektrima uslijed kompleksiranja znatno manje. To je razumljivo ima li se na umu da vjerojatno samo u

spojevima **2** i **3** fluoroforne podjedinice direktno sudjeluju u koordinaciji kationa, dok kod ostalih liganada to nije slučaj. Može se zaključiti da bi zahvaljujući znatnim promjenama u fluorescenciji spojeva **2** i **3** oni mogli poslužiti kao potencijalni osjetljivi fluorescencijski senzori.

6.LITERATURNA VRELA

6. LITERATURNA VRELA

1. J. S. Kim, D. T. Quang, *Chem. Rev.* **107** (2007) 3780–3799.

2. V. Böhmer, *Angew. Chemie Int. Ed. English* **34** (1995) 713–745.

3. B. S. Creaven, D. F. Donlon, J. McGinley, *Coord. Chem. Rev.* **253** (2009) 893–962.

4. D. C. Gutsche, *in Calixarenes: An Introduction (Monographs in Supramolecular Chemistry), ed. J. F. Stoddard*, 2nd ed., RSC Publishing, Cambridge, 2008.

5. P. Jose, S. Menon, *Bioinorg. Chem. Appl.* **2007** (2007) 65815.

6. G. McMahon, S. O'Malley, K. Nolan, D. Diamond, *Arkivoc* **2003** (2003) 23–31.

7. A. F. Danil De Namor, R. M. Cleverley, M. L. Zapata-Ormachea, *Chem. Rev.* **98** (1998) 2495–2526.

8. V. Tomišić, N. Galić, B. Bertoša, L. Frkanec, V. Simeon, M. Žinić, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **53** (2005) 263–268.

9. A. F. Danil De Namor, R. G. Hutcherson, F. J. Sueros Velarde, M. L. Zapata-Ormachea, L. E. Pulcha Salazar, I. Al Jammaz, N. Al Rawi, *Pure Appl. Chem.* **70** (1998) 769–778.

10. J. Požar, T. Preočanin, L. Frkanec, V. Tomišić, *J. Solution Chem.* **39** (2010) 835–848.

11. G. Horvat, V. Stilinović, T. Hrenar, B. Kaitner, L. Frkanec, V. Tomišić, *Inorg. Chem.* **51** (2012) 6264–6278.

12. J. Požar, G. Horvat, M. Čalogović, N. Galić, L. Frkanec, V. Tomišić, *Croat. Chem. Acta* **85** (2012) 541–552.

13. G. Horvat, V. Stilinović, B. Kaitner, L. Frkanec, V. Tomišić, *Inorg. Chem.* **52** (2013) 12702–12712.

14. A. F. Danil de Namor, D. Kowalska, E. E. Castellano, O. E. Piro, F. J. Sueros Velarde, J. Villanueva Salasa, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3** (2001) 4010–4021.

15. M. Kumar, J. N. Babu, V. Bhalla, R. Kumar, *Sensors Actuators B Chem.* **144** (2010) 183–191.

16. J. Vicens, J. Harrowfield, L. Baklouti, Eds., *Calixarenes in the Nanoworld*, Springer, 2007.

17. B. Valeur, I. Leray, *Inorg. Chim. Acta* **360** (2007) 765–774.

18. K. K. Sadhu, S. Sen, P. K. Bharadwaj, *Dalton Trans.* **40** (2011) 726–734.

19. D. F. Eaton, *Pure Appl. Chem.* **60** (1988) 1107–1114.

20. S. R. Meech, D. Phillips, *J. Photochem.* **23** (1983) 193–217.

21. C. A. Heller, R. A. Henry, B. A. McLaughlin, D. E. Bliss, *J. Chem. Eng. Data* **19** (1974) 214–219.

22. S. Alihodžić, M. Žinić, *Croat. Chem. Acta* **72** (1999) 803–817.

23. S. Alihodžić, M. Žinić, B. Klaić, R. Kiralj, B. Kojić-Prodić, M. Herceg, Z. Cimerman, *Tetrahedron Lett.* **34** (1993) 8345–8348.

24. F. Wöhler, *Ann. Phys. (N. Y).* **88** (1828) 253–256.

25. R. B. Woodward, *Pure Appl. Chem.* **33** (1973) 145–177.

26. J.-M. Lehn, *Science* **260** (1993) 1762–1763.

27. K. L. Wolf, H. Frahm, H. Harms, *Zeitschrift für Phys. Chemie B* **36** (1937) 237–282.

28. C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 2495–2496.

29. E. P. Kyba, M. G. Siegel, L. R. Sousa, G. D. Y. Sogah, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1972) 2691–2692.

30. J.-M. Lehn, M. R. Truter, W. Simon, W. W. Morf, P. C. Meier, R. M. Izatt, D. J. Eatough, J. J. Christensen, *STRUCTURE AND BONDING 16, Alkali Metal Complexes with Organic Ligands*, Springer-Verlag, Berlin, 1973.

31. J.-M. Lehn, *Pure Appl. Chem.* **49** (1977) 857–870.

32. J.-M. Lehn, *Pure Appl. Chem.* **50** (1978) 871–892.

33. J.-M. Lehn, *Pure Appl. Chem* **52** (1980) 2303–2319.

34. V. Balzani, M. Gomez-Lopez, J. F. Stoddart, *Acc. Chem. Res.* **31** (1998) 405–414.

35. J.-M. Lehn, *Chem. Soc. Rev.* **36** (2007) 151–160.

36. A. D. McNaught, A. Wilkinson, *IUPAC. Compendium of Chemical Terminology (the 'Gold Book')*, 2nd edition., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1997.

37. L. F. Lindoy, *The Chemistry of Macrocyclic Ligand Complexes*, Cambridge University Press, Cambridge, 1989.

38. D. K. Cabbiness, D. W. Margerum, *J. Am. Chem. Soc.* (1969) 6540–6541.

39. J. W. Steed, P. A. Gale, *Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials*, WILEY-VCH, 2012.

40. J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2009.

41. Y. K. Agrawal, J. P. Pancholi, J. M. Vyas, *J. Sci. Ind. Res.* **68** (2009) 745–768.

42. Sodium ionophore X.

43. T. Grady, T. Butler, B. D. MacCraith, D. Diamond, M. A. McKervey, *Analyst* **122** (1997) 803–806.

44. T. Grady, T. Joyce, M. R. Smyth, S. J. Harris, D. Diamond, *Anal. Commun.* **35** (1998) 123–125.

45. Y. K. Agrawal, H. Bhatt, *Bioinorg. Chem. Appl.* **2** (2004) 237–274.

46. J. L. Atwood, G. W. Orr, K. D. Robinson, F. Hamada, *Supramol. Chem.* **2** (1993) 309–317.

47. S. Shinkai, S. Mori, H. Koreishi, T. Tsubaki, O. Manabe, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 2409–16.

48. D. M. Homden, C. Redshaw, *Chem. Rev.* **108** (2008) 5086–130.

49. D. M. Roundhill, I. B. Solangi, S. Memom, M. I. Bhanger, M. Yilmaz, *Pakistan J. Anal. Environ. Chem.* **10** (2009) 1–13.

50. A. von Baeyer, *Chem. Ber.* **5** (1872) 1094–1100.

51. L. H. Baekeland, *US Pat. 942,699* (1909) .

52. A. Zinke, E. Ziegler, *Chem. Ber.* **74** (1941) 1729–1805.

53. A. Zinke, E. Ziegler, *Chem. Ber.* **77** (1944) 264–272.

54. A. Zinke, E. Ziegler, *Wiener Chem. Ztg.* **47** (1944) 151.

55. J. W. Cornforth, E. D. Morgan, K. T. Potts, R. J. W. Rees, *Tetrahedron* **29** (1973) 1659–1667.

56. D. C. Gutsche, B. Dhawan, K. H. No, R. Muthukrishnan, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 3782–3792.

57. D. C. Gutsche, M. Iqbal, *Org. Synth.* **68** (1990) 234.

58. J. W. Cornforth, P. D. Hart, G. A. Nicholls, R. J. W. Rees, J. A. Stock, *Br. J. Pharmacol. Chemother.* **10** (1955) 73–86.

59. H. Kämmerer, G. Happel, F. Caesar, *Die Makromol. Chemie* **162** (1972) 179–197.

60. G. Happel, B. Mathiasch, H. Kämmerer, *Die Makromol. Chemie* **176** (1975) 3317–3334.

61. M. Perrin, D. Oehler, *in Calixarenes: A Versatile Class of Macrocyclic Compounds, eds. J. Vicens and V. Böhmer*, Springer, Dordrecht, 1991, pp. 65–85.

62. G. D. Andreetti, F. Ugozzoli, *in Calixarenes: A Versatile Class of Macrocyclic Compounds, eds. J. Vicens and V. Böhmer*, Springer, Dordrecht, 1991, pp. 87–123.

63. N. Ehlinger, S. Lecocq, R. Perrin, M. Perrin, *Supramol. Chem.* **2** (1993) 77–82.

64. E. M. Georgiev, J. T. Mague, D. M. Roundhill, *Supramol. Chem.* **2** (1993) 53–60.

65. S. Shinkai, T. Nagasaki, K. Iwamoto, A. Ikeda, G.-X. He, T. Matsuda, M. Iwamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **64** (1991) 381–386.

66. G. D. Andreetti, R. Ungaro, A. Pochini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1979) 1005–1007.

67. D. C. Gutsche, *Calixarenes Revisited*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1998.

68. D. C. Gutsche, B. Dhawan, J. A. Levine, K. Hyun No, L. J. Bauer, *Tetrahedron* **39** (1983) 409–426.

69. K. Iwamoto, K. Araki, S. Shinkai, *J. Org. Chem.* **56** (1991) 4955–4962.

70. K. Araki, K. Iwamoto, S. Shinkai, T. Matsuda, *Chem. Lett.* **18** (1989) 1747–1750.

71. A. Guelzim, S. Khrifi, F. Baert, C. Loeber, Z. Asfari, D. Matt, J. Vicens, *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **C49** (1993) 72–75.

72. K. Iwamoto, S. Shinkai, *J. Org. Chem.* **57** (1992) 7066–7073.

73. S. T. Hailu, R. J. Butcher, P. F. Hudrlik, A. M. Hudrlik, *Acta Crystallogr. Sect. E. Struct. Rep. Online* **69** (2013) o1001–1002.

74. M. Conner, V. Janout, S. L. Regen, *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 9670–9671.

75. A. F. Danil de Namor, T. T. Matsufuji-Yasuda, K. Zegarra-Fernandez, O. A. Webb, A. El Gamouz, *Croat. Chem. Acta* **86** (2013) 1–19.

76. E. Fischer, *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft* **27** (1894) 2985–2993.

77. D. E. Koshland, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **44** (1958) 98–104.

78. D. E. Koshland, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **33** (1994) 2375–2378.

79. C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 5525–5534.

80. F. D. M. Ramírez, I. García-Sosa, *in Stoichiometry and Research - The Importance of Quantity in Biomedicine, ed. A. Innocenti*, InTech, Rijeka, Croatia, 2012, pp. 1–27.

81. B. Valeur, *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, WILEY-VCH, Weinheim, 2001.

82. A. P. Demchenko, *Introduction to Fluorescence Sensing*, Springer, 2009.

83. H. Liu, Y. Xu, B. Li, G. Yin, Z. Xu, *Chem. Phys. Lett.* **345** (2001) 395–399.

84. M. H. Lee, D. T. Quang, H. S. Jung, J. Yoon, C.-H. Lee, J. S. Kim, *J. Org. Chem.* **72** (2007) 4242–4245.

85. T. Jin, T. Koyamaa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1992) 499–501.

86. C. Pérez-Jiménez, S. J. Harris, D. Diamond, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **22** (1993) 480–483.

87. D. C. Gutsche, L.-G. Lin, *Tetrahedron* **42** (1986) 1633–1640.

88. K. A. See, F. R. Fronczek, W. H. Watson, R. P. Kashyap, D. C. Gutsche, *J. Org. Chem.* **56** (1991) 7256–7268.

89. C. Lynam, *Fluorescent Calixarenes as Molecular Receptors*, Dublin City University, 2002.

90. A. Arduini, A. Casnati, L. Dodi, A. Pochini, R. Ungaro, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **56** (1990) 1597.

91. B. L. Hayes, *Microwave Synthesis: Chemistry at the Speed of Light*, CEM Publishing, Matthews, 2002.

92. P. Lidström, J. Tierney, B. Wathey, J. Westman, *Tetrahedron* **57** (2001) 9225–9283.

93. L. Perreux, A. Loupy, *Tetrahedron* **57** (2001) 9199–9223.

94. R. Gedye, F. Smith, K. Westaway, H. Ali, L. Baldisera, L. Laberge, J. Rousell, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 279–282.

95. A. de la Hoz, A. Díaz-Ortiz, A. Moreno, *Chem. Soc. Rev.* **34** (2005) 164–78.

96. R. J. Giguere, T. L. Bray, S. M. Duncan, G. Majetich, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 4945–4948.

97. D. M. P. Mingos, D. R. Baghurst, *Chem. Soc. Rev.* **20** (1991) 1.

98. M. Larhed, A. Hallberg, *Drug Discov. Today* **6** (2001) 406–416.

99. L. Baozhi, Y. Gengliang, Z. Jinsong, D. Kefang, *E-Journal Chem.* **2** (2005) 70–74.

100. M. Makha, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, *Green Chem.* **6** (2004) 158.

101. V. K. Jain, H. C. Mandalia, E. Suresh, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **62** (2008) 167–178.

102. M. Hedidi, S. M. Hamdi, T. Mazari, B. Boutemeur, C. Rabia, F. Chemat, M. Hamdi, *Tetrahedron* **62** (2006) 5652–5655.

103. S. K. Nayak, M. K. Choudhary, *Tetrahedron Lett.* **53** (2012) 141–144.

104. Y. K. Agrawal, D. N. Thaker, *Synth. Commun.* **38** (2008) 2437–2445.

105. A. F. Danil de Namor, O. E. Piro, L. E. Pulcha Salazar, A. F. Aguilar-Cornejo, N. Al-Rawi, E. E. Castellano, F. J. Sueros Velarde, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **94** (1998) 3097–3104.

106. A. F. Danil de Namor, *Coord. Chem. Rev.* **190-192** (1999) 283–295.

107. A. F. Danil de Namor, M. L. Zapata-Ormachea, R. G. Hutcherson, *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) 7839–7844.

108. A. F. Danil de Namor, S. Chahine, E. E. Castellano, O. E. Piro, *J. Phys. Chem. A* **109** (2005) 6743–51.

109. A. F. Danil De Namor, M. C. Cabaleiro, B. M. Vuano, M. Salomon, O. I. Pieroni et al., *Pure Appl. Chem.* **66** (1994) 435–440.

110. N. Bjerrum, *Mat.-Fys. Medd. K.Dan. Vidensk* **7** (1926) .

111. P. Debye, E. Hückel, *Physik.Z.* **24** (1923) 185–206.

112. J.-C. Justice, *J. Solution Chem.* **20** (1991) 1017–1029.

113. J.-C. Justice, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 1246–1255.

114. J.-F. Côté, G. Perron, J. E. Desnoyers, *J. Solution Chem.* **27** (1998) 707–718.

115. V. Simeon, *in Interfacial Dynamics in Surfactant science series; vol. 88, ed. N. Kallay*, Marcel Dekker Inc., New York, 1999.

116. M. Hojo, *Pure Appl. Chem.* **80** (2008) 1539–1560.

117. R. M. Fuoss, F. Accascina, *Electrolyte Conductance*, Interscience, New York, 1959.

118. W. H. Lee, R. J. Wheaton, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **74** (1978) 743.

119. A. D. Pethybridge, S. S. Taba, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **76** (1980) 368–376.

120. J.-C. Justice, *Electrochim. Acta* **16** (1971) 701–712.

121. P. Beronius, *Acta Chem. Scand.* **28** (1974) 77–82.

122. W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals*, 6th edition., Elsevier, Burlington, 2009.

123. D. Jadreško, *Priprava i svojstva novih kaliks[4]arena s fenantridinskim podjedinicama*, diplomski rad, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2006.

124. G. T. Morgan, L. P. Walls, *J. Chem. Soc.* (1931) 2447–2456.

125. E. C. Taylor, N. W. Kalenda, *J. Am. Chem. Soc.* **76** (1954) 1699–1700.

126. T. Portada, N. Cindro, *neobjavljeni rezultati*, Zagreb, 2014.

127. S. Alihodžić, *Sinteza i svojstva fluoroionofora s fenantridinskim jedinicama*, doktorska disertacija, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 1995.

128. A. I. Mishustin, *Russ. J. Inorg. Chem.* **58** (2013) 684–690.

129. G. A. Kriss, *in Astronomical Data Analysis Software & Systems III, A.S.P. Conf. Series, Vol. 61, eds. D. R. Crabtree, R. J. Hanisch and J. Barnes*, Astronomical Society of the Pacific, San Francisco, 1994, p. 437.

130. P. Gans, A. Sabatini, A. Vacca, *Talanta* **43** (1996) 1739–1753.

131. M. A. McKervey, E. M. Seward, G. Ferguson, B. Ruhl, S. J. Harrisc, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1985) 388–390.

132. F. Arnaud-Neu, S. Fanni, L. Guerra, W. McGregor, K. Ziat et al., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1995) 113–118.

133. G. Qing, Y. He, F. Wang, H. Qin, C. Hu, X. Yang, *Eur. J. Org. Chem.* **2007** (2007) 1768–1778.

134. N. M. Buie, V. S. Talanov, R. J. Butcher, G. G. Talanova, *Inorg. Chem.* **47** (2008) 3549–3558.

135. O. A. Omran, *Molecules* **14** (2009) 1755–61.

136. N. G. Tsierkezos, *J. Mol. Liq.* **138** (2008) 1–8.

137. M. Tranfić Bakić, D. Jadreško, T. Hrenar, G. Horvat, J. Požar et al., *RSC Adv.* (2015) .

138. Y. Marcus, *Ion Properties*, CRC Press, Boca Raton, FL, 1997.

139. F. Arnaud-Neu, G. Barrett, S. Fanni, D. Marrs, W. McGregor, M. A. McKervey, M.-J. Schwing-Weill, V. Vetrogon, S. Wechsler, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **3** (1995) 453.

140. F. Arnaud-Neu, M. A. McKervey, M.-J. Schwing-Weill, *in Calixarenes 2001, eds. Z. Asfari, V. Böhmer, J. Harrowfield, J. Vicens and M. Saadioui*, Springer, Netherlands, 2001, pp. 385–406.

141. M. R. Yaftian, M. Vahedpour, H. Abdollahi, C. Jeunesse, D. Matt, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **47** (2003) 129–132.

142. A. F. Danil de Namor, E. Gil, M. A. Llosa Tanco, D. A. Pacheco Tanaka, L. E. Pulcha Salazar, R. A. Schulz, J. Wang, *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 16776–16780.

143. I. Sviben, *Kompleksiranje alkalijskih i zemnoalkalijskih kationa s dietilenglikolskim amidnim derivatima kaliks[4]arena*, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2012.

144. E. Novikov, N. Boens, *J. Phys. Chem. A* **111** (2007) 6054–6061.

7.ŽIVOTOPIS

7. ŽIVOTOPIS

Osobni podaci:

Datum rođenja: 1. prosinca 1982.

Mjesto rođenja: Split

Školovanje:

2008. – Poslijediplomski doktorski studij kemije, Fizikalna kemija, Prirodoslovno–matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb

2001. – 2008 Prirodoslovno–matematički fakultet, Kemijski odsjek, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, (dipl. ing. kemije)

1997. – 2001. I. jezična gimnazija, Split

Radno iskustvo:

2009. – Asistent, Laboratorij fizikalnu kemiju i koroziju, Zavod za kemiju i biokemiju, Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb

2008. – 2009. Suradnik, Zavod za opću i anorgansku kemiju, Farmaceutsko-biokemijski fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb

Znanstvene publikacije:

- M. Tranfić, J. Halambek, M. Cetina, M. Jukić, *Synthesis, X-ray and spectroscopic analysis of 2-hydrazino-6-methyl-4-(methoxymethyl)-5- nitropyridine-3-carbonitrile, J. Mol. Struct*. **1001** (2011) 145-151.

- M. Cetina, M. Tranfić, I. Sviben, M. Jukić, *Synthesis, X-ray and spectroscopic analysis of some pyridine derivatives, J. Mol. Struct*. **969** (2010) 25-32.

- M. Tranfić Bakić, D. Jadreško, T. Hrenar, G. Horvat, J. Požar, N. Galić, V. Sokol, R. Tomaš, S. Alihodžić, M. Žinić, L. Frkanec, V. Tomišić, *Fluorescent Phenanthridine-*

Based Calix[4]arene Derivatives: Synthesis and Thermodynamic and Computational Studies of their Complexation with Alkali-Metal Cations, RSC Adv. ***5*** (2015), 23900-23914.

Priopćenja na kongresima:

- M. Tranfić, M. Andlar, D. Crnić, M. Jukić, *Photochemical Rearrangement of 2, 6-di(p-tolyl)-4H- pyran-4-one,* XXIII. Hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera, Knjiga sažetaka / A. Hadžiev, Z. Blažeković (ur.), Zagreb: HDKI/Kemija u industriji, 2013., 161 (poster).

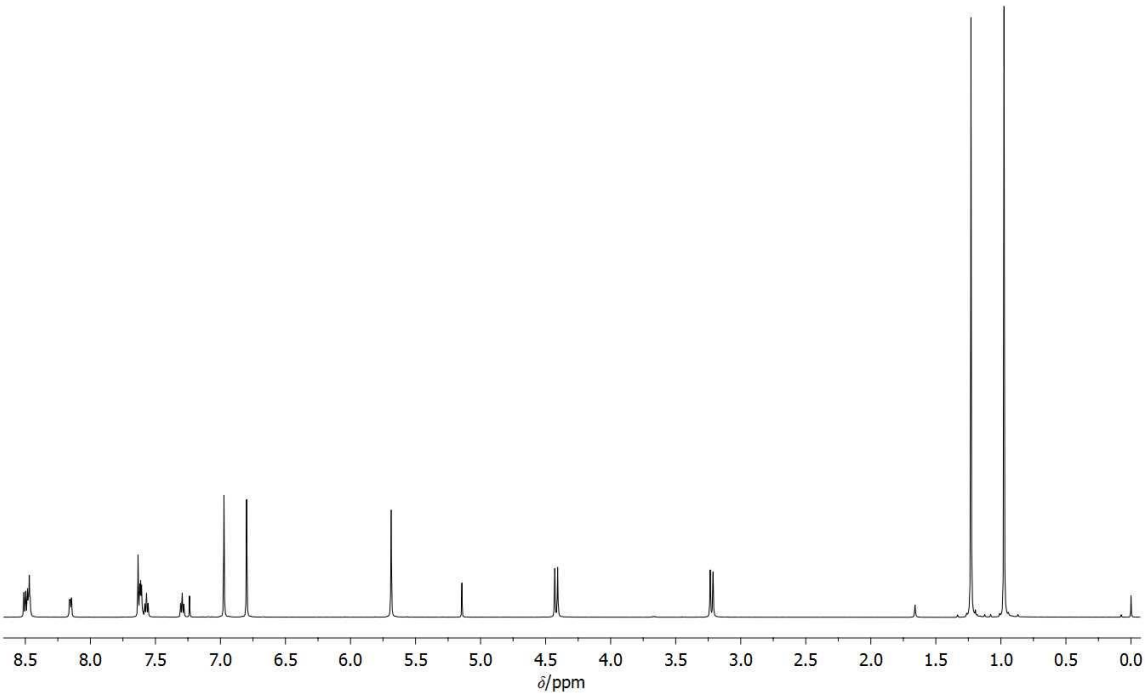
- M. Tranfić, D. Jadreško, N. Galić, L. Frkanec, V. Tomišić, *Kompleksiranje alkalijskih kationa s fenantridinskim derivatima kalkis[4]arena*, XXIII. Skup kemičara i kemijskih inženjera, Knjiga sažetaka / A. Hadžiev, Z. Blažeković (ur.), Zagreb: HDKI/Kemija u industriji, 2013., 33 (predavanje).

- M. Tranfić, J. Halambek, I. Sviben, M. Cetina, M. Jukić, *Synthesis, x-ray and spectroscopic analysis of 2- hydrazino-6-methyl-4(methoxymethyl)-5- nitropyridine-3-carbonitrile*, XXII. Hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera, Knjiga sažetaka / V. Tomašić, K. Maduna Valkaj (ur.), Zagreb: HDKI/Kemija u industriji, 2011., 209 (poster).

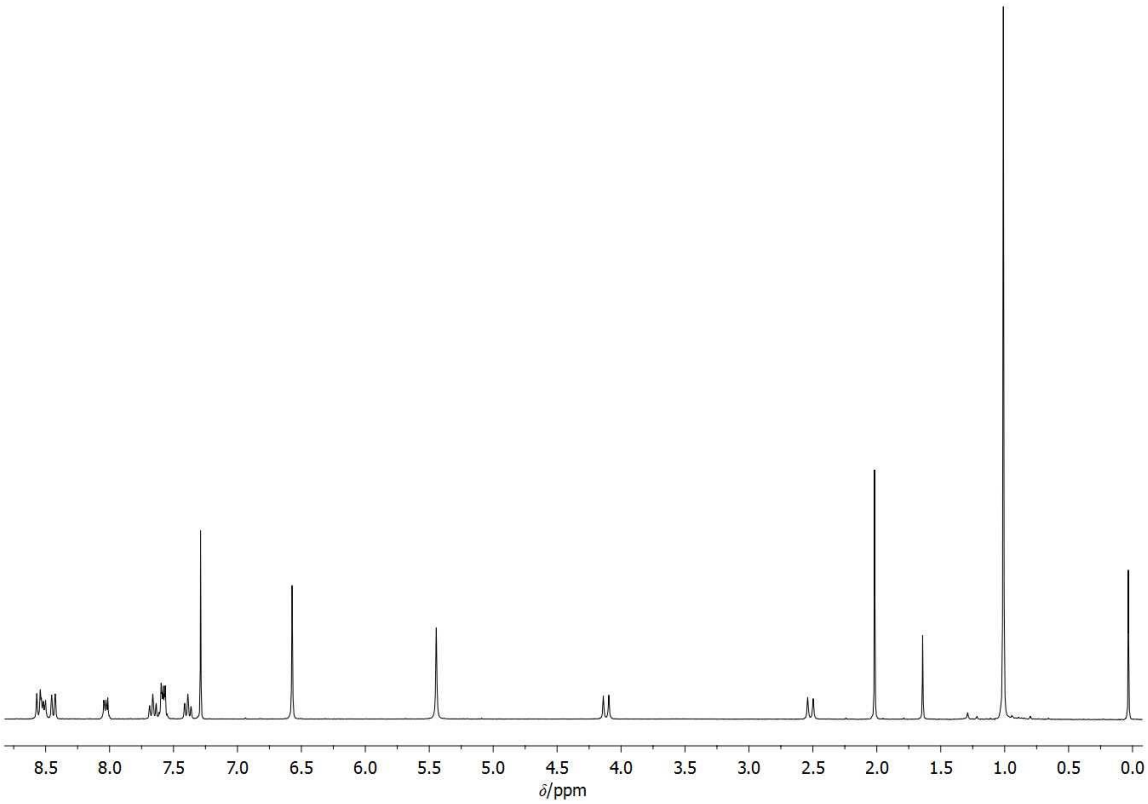
- M. Tranfić, T. Ilčić, S. Makovec, M. Cetina, M. Jukić, *Green Synthesis, X-ray and Spectroscopic Analysis of 2, 6–di(p–tolyl)–pyran–4–one,* The 13th European Symposium on Organic Reactivity - Book of Abstracts / Burk, Peeter (ur.). Tartu, Estonija, 2011., 101 (poster).

- D. Jadreško, M. Tranfić, L. Frkanec, N. Galić, V. Tomišić, *Priprava i svojstva novih kaliks[4]arena s fenantridinskim podjedinicama*, XX. hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera, knjiga sažetaka / Z. Findrik, A. Vrsalović Presečki (ur.), Zagreb: HDKI/Kemija u industriji, 2007. (poster,).

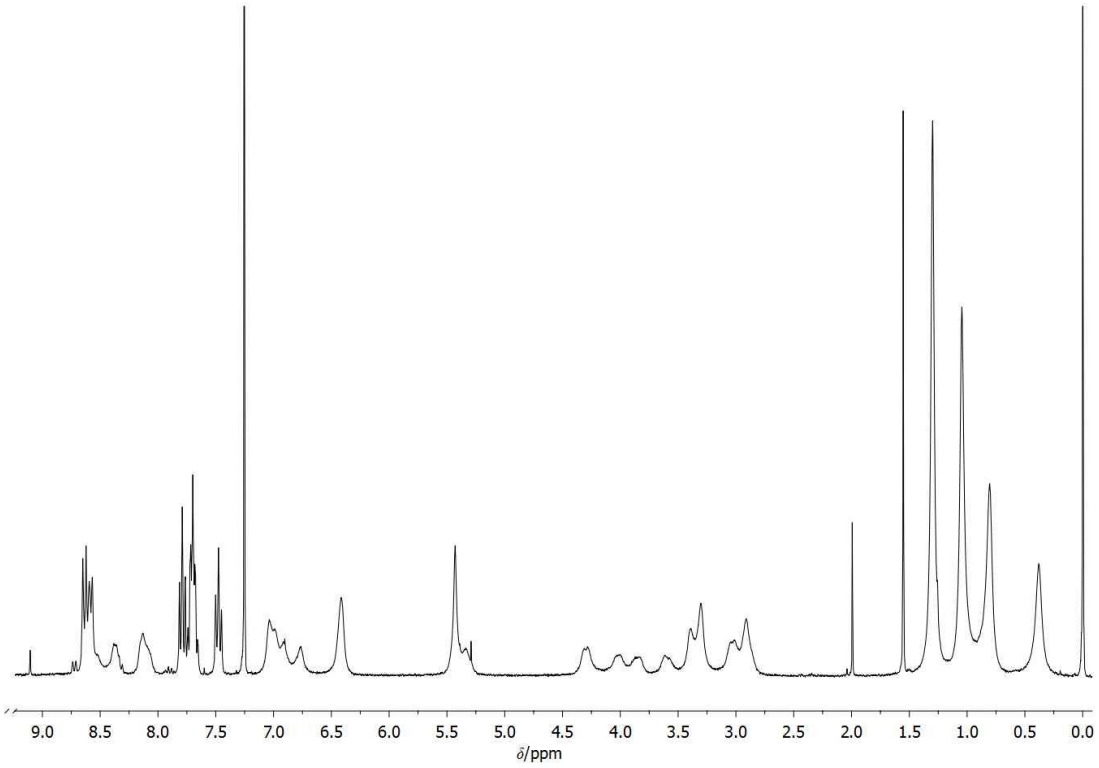
8.DODATAK



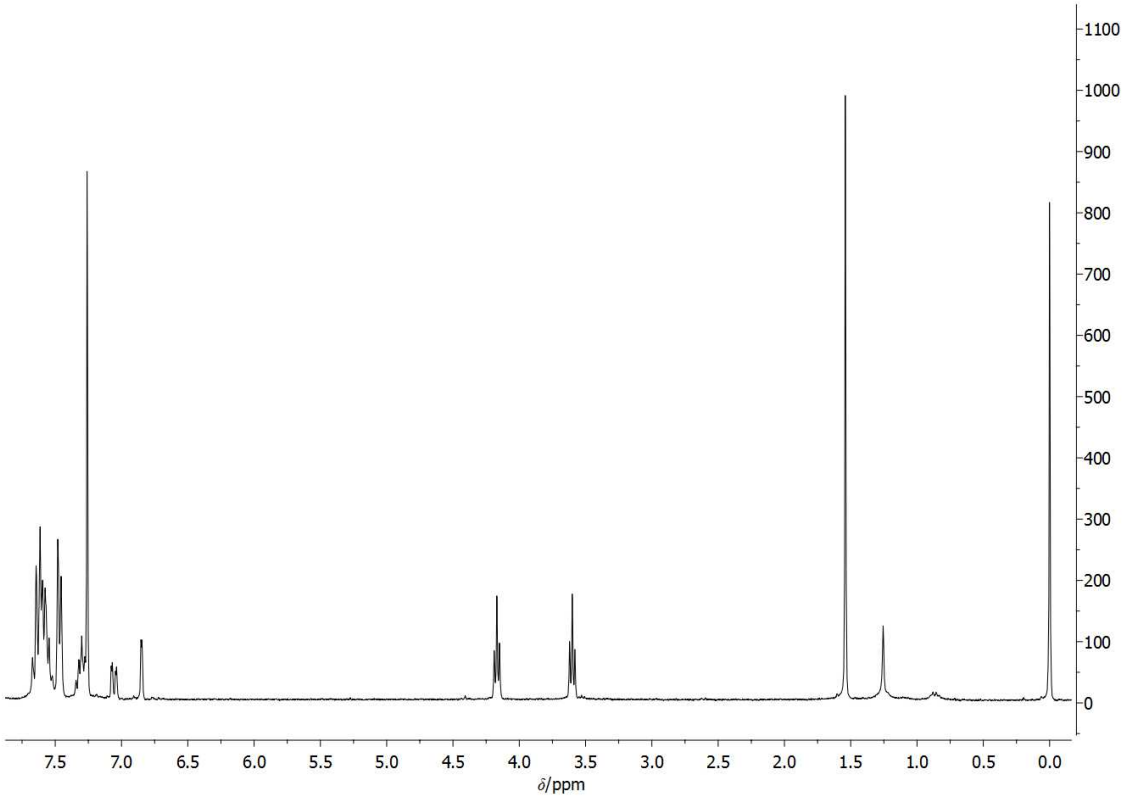
Slika-dodatak 1. ^{1}H NMR spektar spoja **1** u $CDCl_3$.



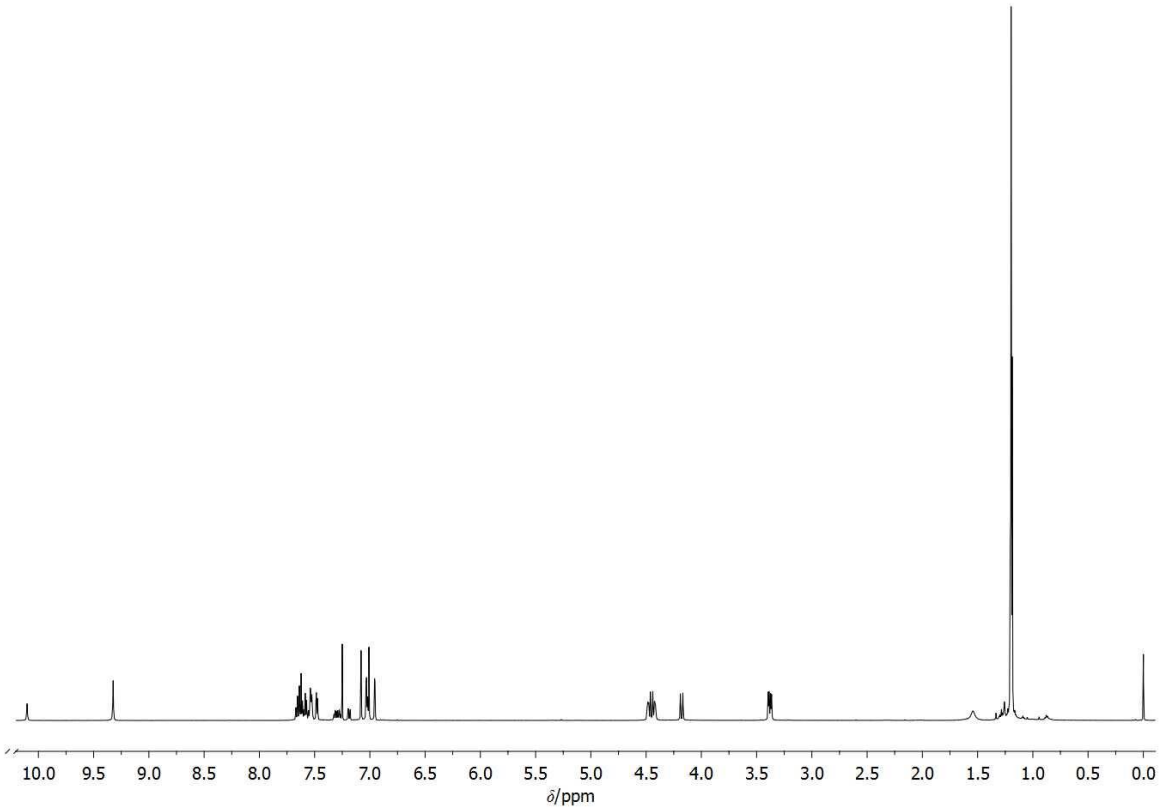
Slika-dodatak 2. ^{1}H NMR spektar spoja **2** u $CDCl_3$.



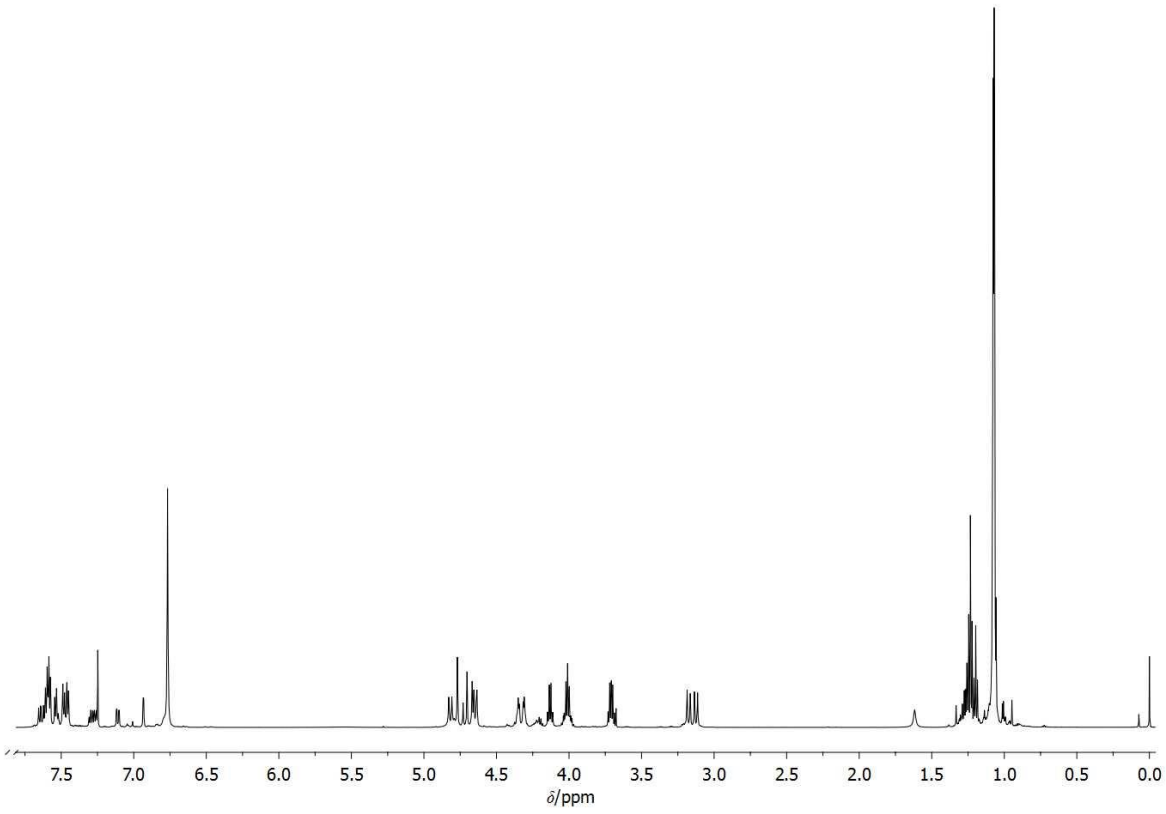
Slika-dodatak 3. ^{1}H NMR spektar spoja **3** u $CDCl_3$.



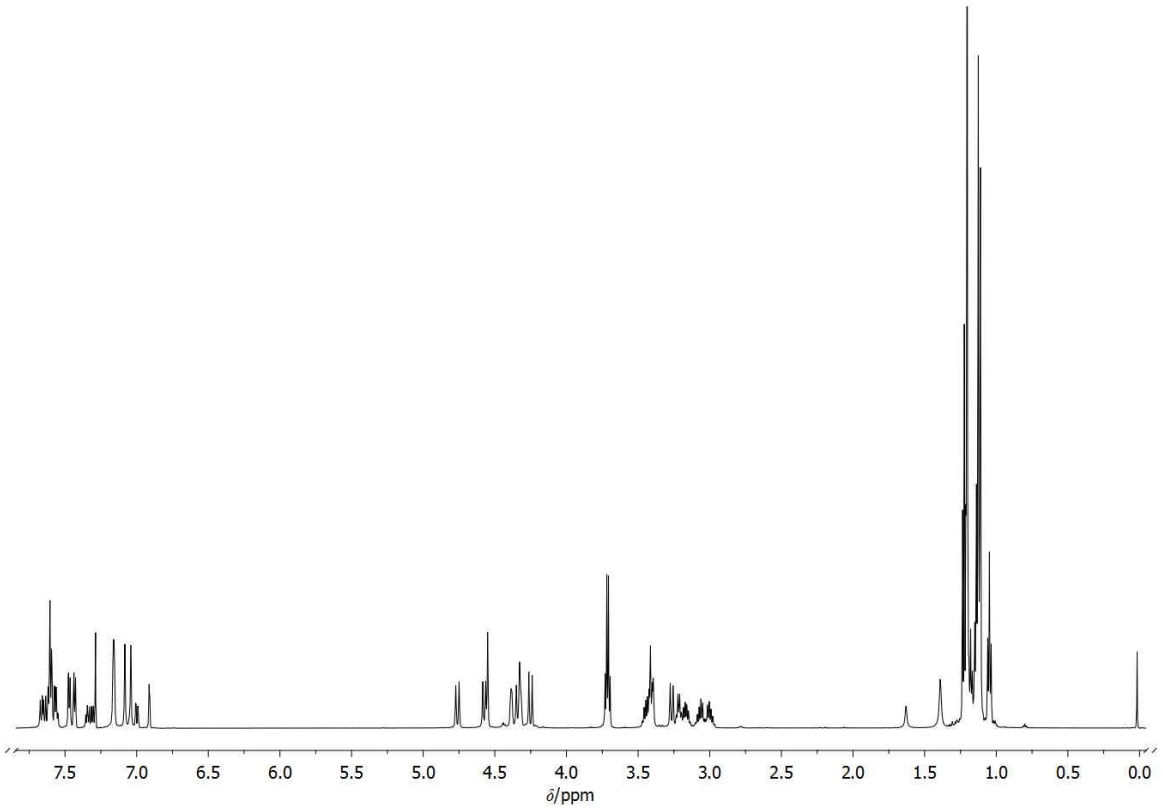
Slika-dodatak 4. ^{1}H NMR spektar 2-(2-brometoksi)-9,10-difenilantracena u $CDCl_3$.



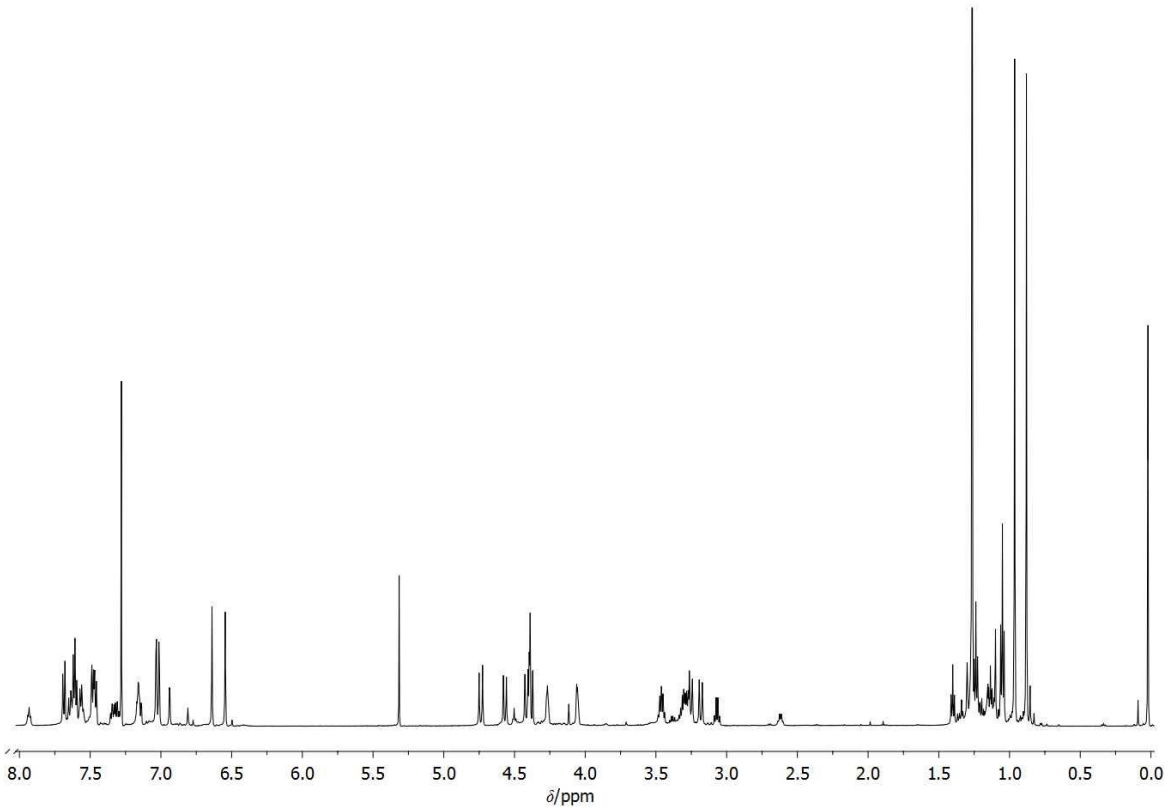
Slika-dodatak 5. ^{1}H NMR spektar spoja **4** u $CDCl_3$.



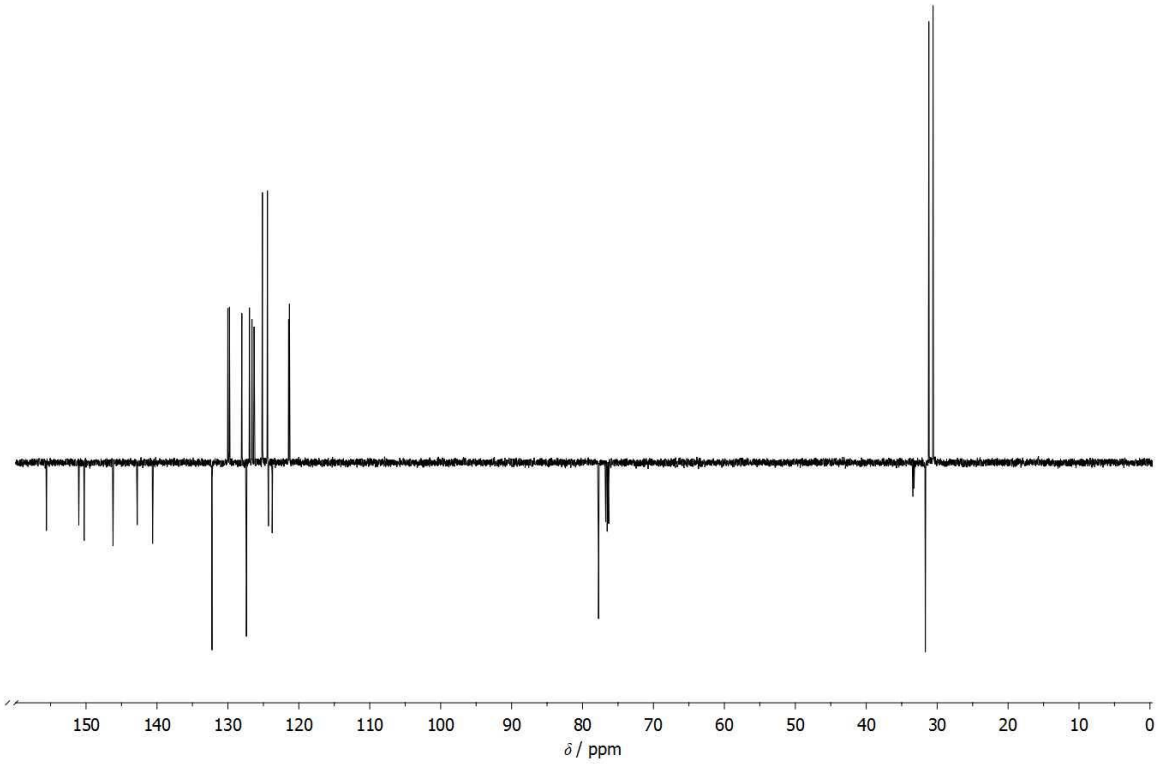
Slika-dodatak 6. ^{1}H NMR spektar spoja **5** u $CDCl_3$.



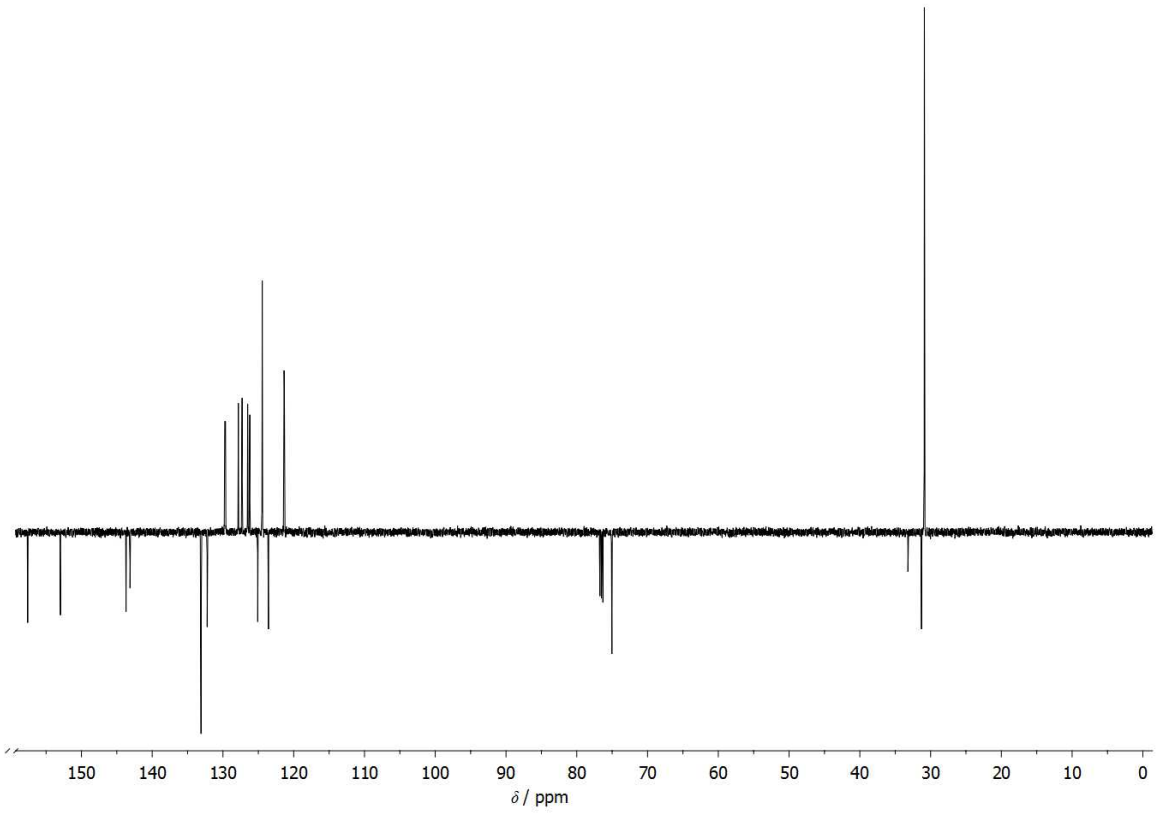
Slika-dodatak 7. ^{1}H NMR spektar spoja **6** u $CDCl_3$.



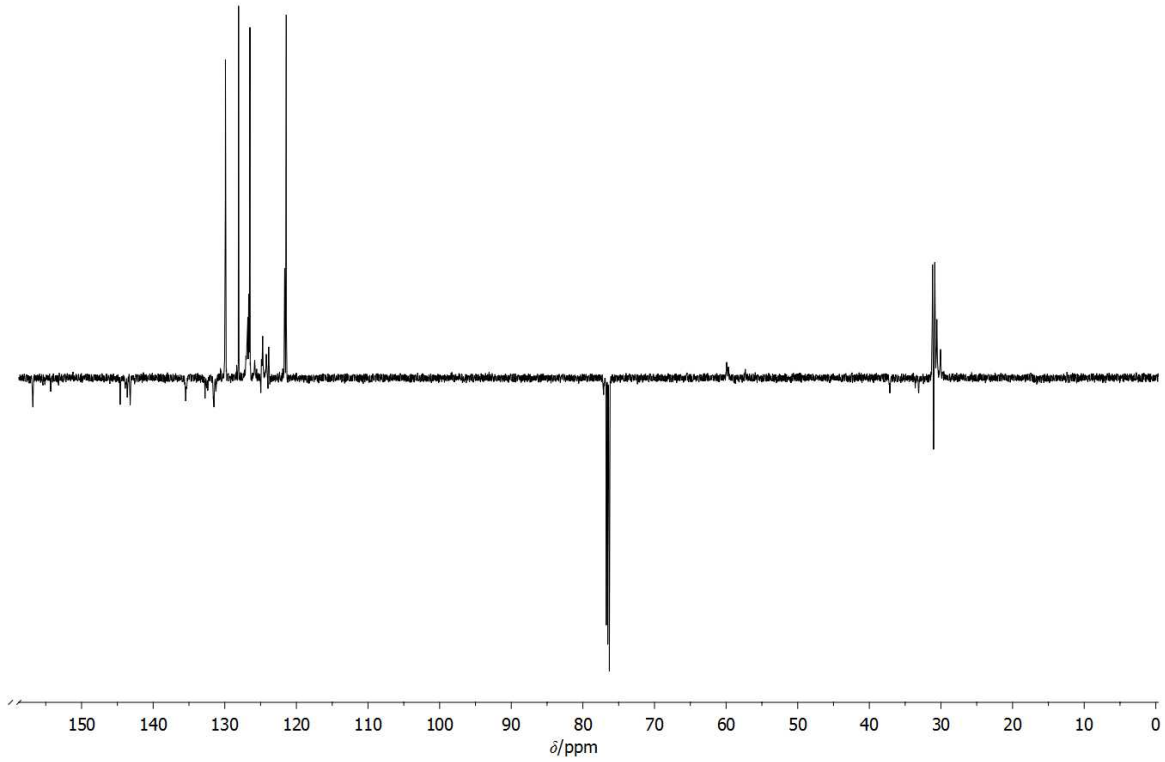
Slika-dodatak 8. ^{1}H NMR spektar spoja **7** u $CDCl_3$.



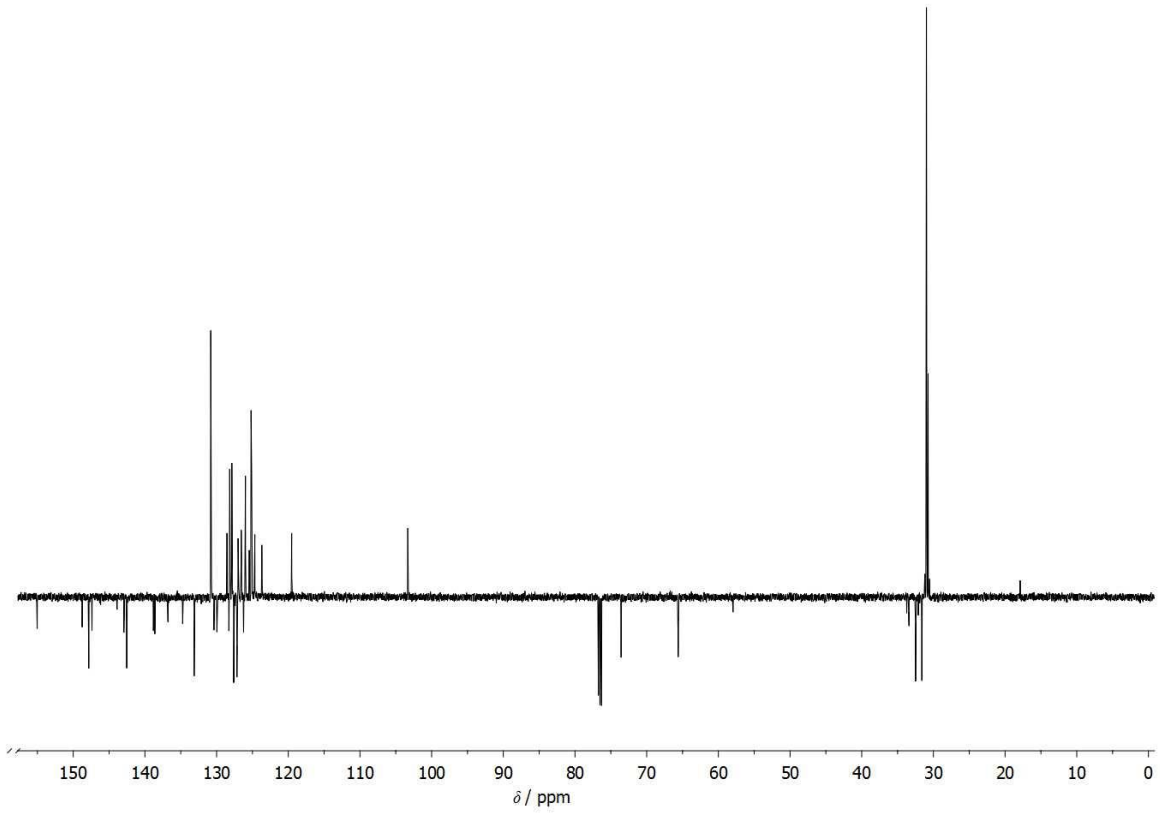
Slika-dodatak 9. ^{13}C NMR spektar spoja **1** u $CDCl_3$.



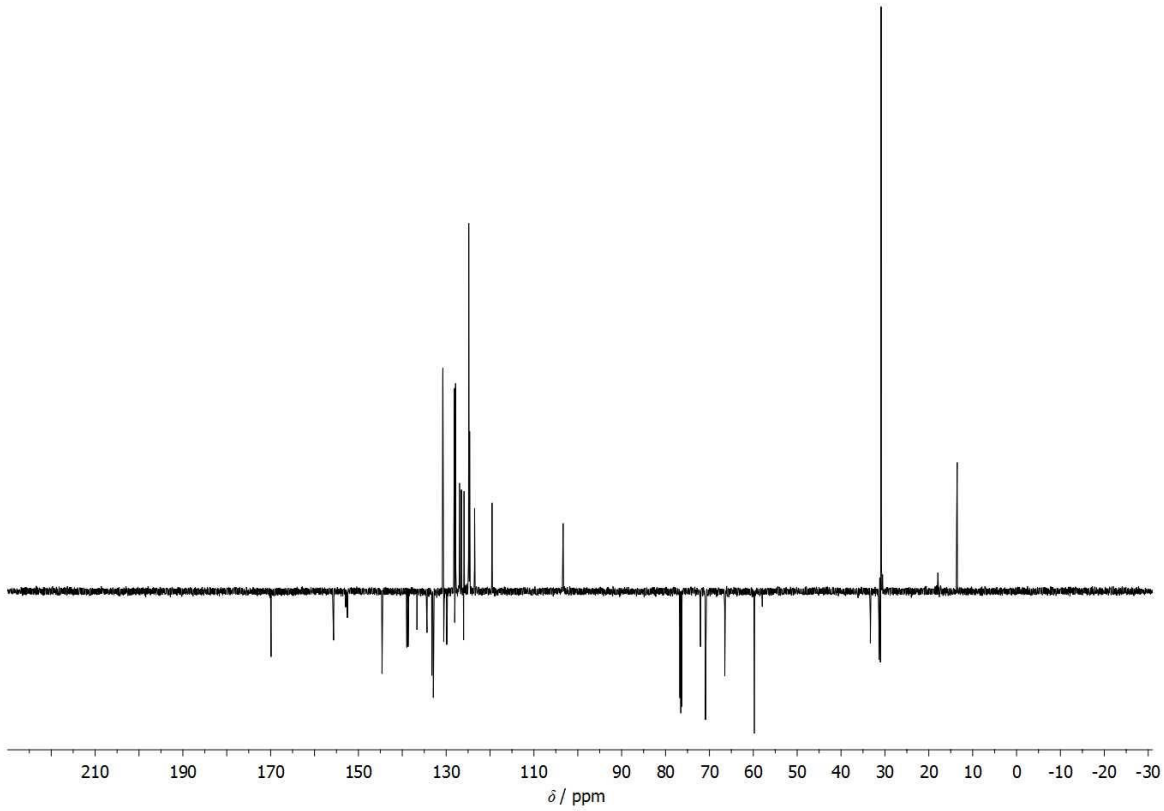
Slika-dodatak 10. ^{13}C NMR spektar spoja **2** u $CDCl_3$.



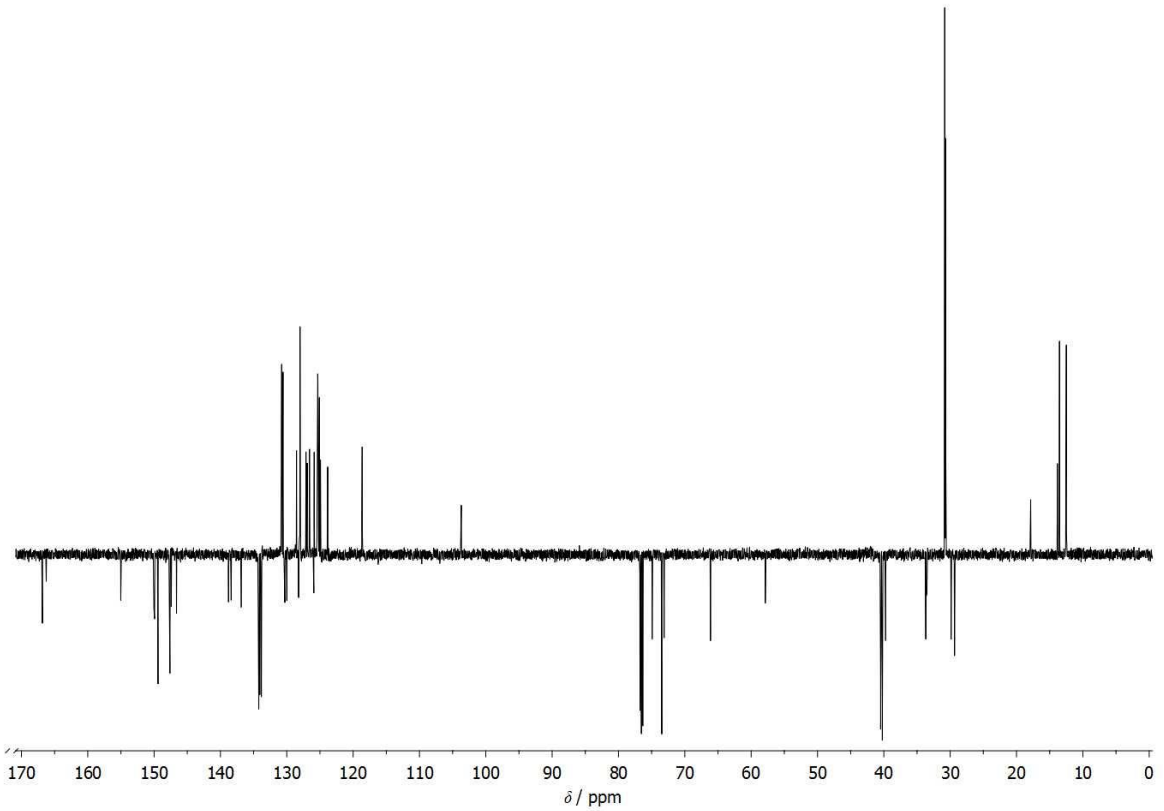
Slika-dodatak 11. ^{13}C NMR spektar spoja **3** u $CDCl_3$.



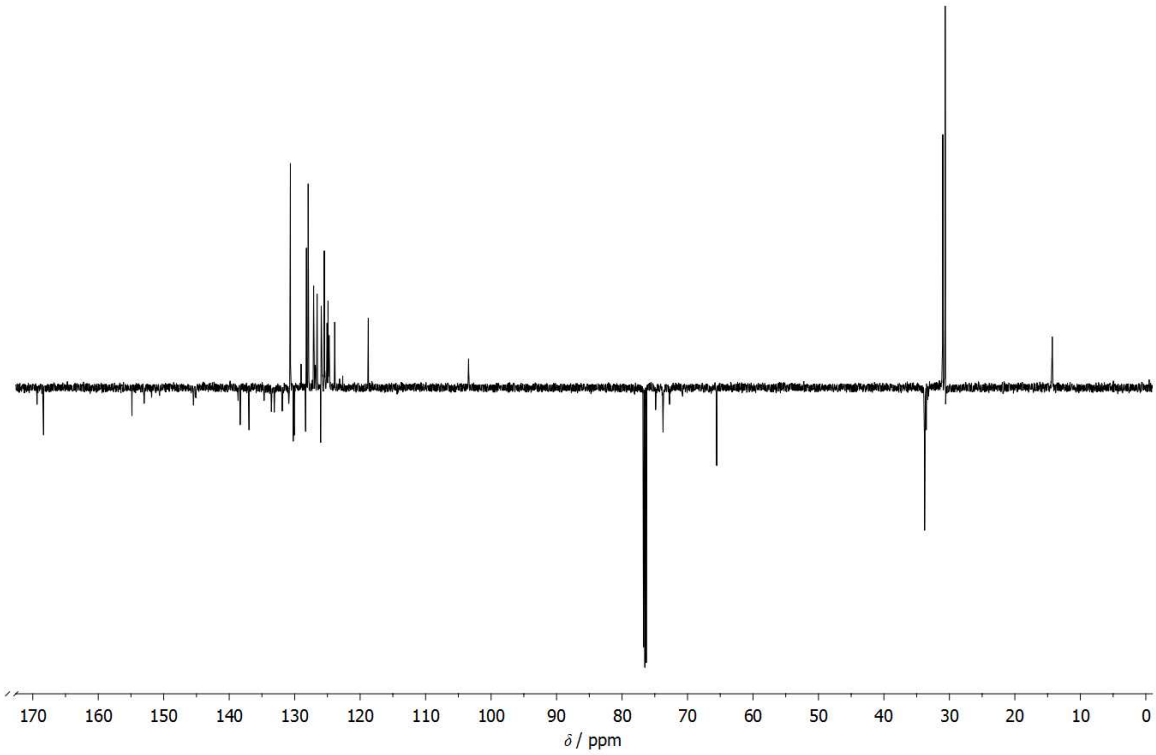
Slika-dodatak 12. ^{13}C NMR spektar spoja **4** u $CDCl_3$.



Slika-dodatak 13. ^{13}C NMR spektar spoja **5** u $CDCl_3$.



Slika-dodatak 14. ^{13}C NMR spektar spoja **6** u $CDCl_3$.



Slika-dodatak 15. ^{13}C NMR spektar spoja **7** u $CDCl_3$.