

Univerzita Karlova v Praze
Přírodovědecká fakulta
Katedra Anorganické chemie



BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Spojené kalix[4]areny

Petra Němečková

Praha 2006

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracovala samostatně, pod vedením školitele RNDr. Pavla Vojtíška (a konsultanta Mgr. Jany Klimentové), a že jsem všechny použité prameny řádně citovala.

Jsem si vědoma toho, že případné využití výsledků, získaných v této práci, mimo Univerzitu Karlovu v Praze je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze dne...*P.6.2006*.....

.....*Pavla Klimentová*.....
podpis

Na tomto místě bych chtěla poděkovat všem, kteří mi nějakým způsobem pomáhali při vypracování mé bakalářské práce. Můj dík patří zejména vedoucímu mé bakalářské práce Dr. Pavlu Vojtíškovi za trpělivost a vstřícnost i za četné konzultace, které významně přispěly ke vzniku této práce. Také bych chtěla poděkovat Mgr. Janě Klimentové za poskytnutí vstupních dat.

Obsah

1 Úvod	1
1.1 Kalix[n]areny	1
1.2 Názvosloví, struktura, konformace.....	2
1.3 Historie.....	4
1.4 Popis geometrie kalix[4]arenů	5
2 Cíl práce	8
3 Způsoby spojení kalix[4]arenových jednotek	9
3.1 Přehled použitých syntetických postupů.....	10
3.1.1 Spojení prostřednictvím dolních okrajů za vzniku etherové vazby pomocí odstupující tosylové skupiny	10
3.1.2 Spojení za vzniku etherové vazby pomocí odstupující halogenidové skupiny.....	12
3.1.3 Kondenzace využívající nukleofilní charakter aminové skupiny.....	15
3.1.3.1 Spojení horními kruhy.....	15
3.1.3.2 Spojení dolními kruhy.....	17
3.1.4 Spojení prostřednictvím vazeb -O-Si-O-	18
3.1.5 Syntéza komplexů biskalix[4]arenů.....	20
3.1.5.1 Interakce kovového iontu s dutinou především atomy spojovacích jednotek	20
3.1.5.2 Interakce kovového iontu přímo s aromatickými kruhy kalix[4]arenu	21
3.1.5.3 Uranylový komplex.....	23
3.1.6 Shrnutí syntetických postupů.....	24
3.2 Stereochemie bis(kalix[4]arenů).....	25

3.2.1 Bis(kalix[4]areny) v <i>1,3-alternované</i> konformaci	29
3.2.2 Bis(kalix[4]areny) v <i>cone</i> konformaci	30
3.2.2.1 Vliv koordinace kovového iontu na geometrii kalix[4]arenových jednotek v <i>cone</i> konformaci	33
3.2.3 Potenciální komplexační schopnosti bis(kalix[4]arenů) ovlivněné typem spojovací jednotky	34
4 Závěr	37
Seznam citací k jednotlivým kodenům	38
Literatura	41

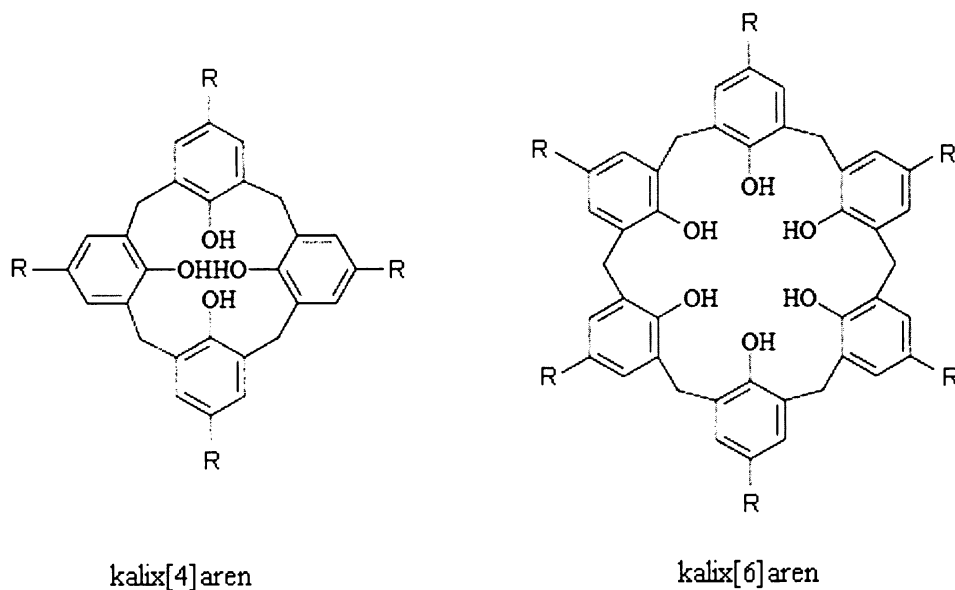
1

Úvod

1.1 Kalix[n]areny

Kalix[n]areny jsou dobře známé stavební kameny v supramolekulární chemii. Jsou využívány pro konstrukci složitějších molekulárních struktur a systémů [1]. Mohou sloužit jako relativně rigidní, ale zároveň laditelné “spacery”. Pro “ladění” těchto molekulárních jednotek lze využít buď změn konformace nebo pouze malých změn vzájemného úhlu arenových jader. Základní skelet kalix[n]arenů tvoří fenolová jádra, která jsou propojena methylenovými můstky. Aby mohla být vytvořena dutina schopná interagovat s dalšími částicemi, musí být počet fenolových jader minimálně tři, takový kalix[3]aren je však v důsledku velkého pnutí vazeb nesyntetizovatelný. Dosud největší kalix[n]aren byl syntetizován a strukturně charakterizován s šestnácti jádry, tedy kalix[16]aren [2]. Obecně snadněji dostupné jsou kalix[n]areny se sudým počtem fenolových jednotek. Nejvíce poznatků bylo zatím získáno u kalix[4]arenů [3].

Podářilo se také připravit řadu deriváty kalix[n]arenů, které mají můstkové methylenové skupiny nahrazeny sírou, tzv. thiakalix[n]areny [4], ale i jinými skupinami [5]. Díky větší kavitě mají tyto deriváty jiné komplexační vlastnosti. Současně bylo také do skeletu vneseno nové reakční centrum umožňující zcela nové možnosti v chemii kalix[n]arenů [1]. Příklady strukturních vzorců kalix[4]arenů jsou uvedeny na *obrázku 1.1*.



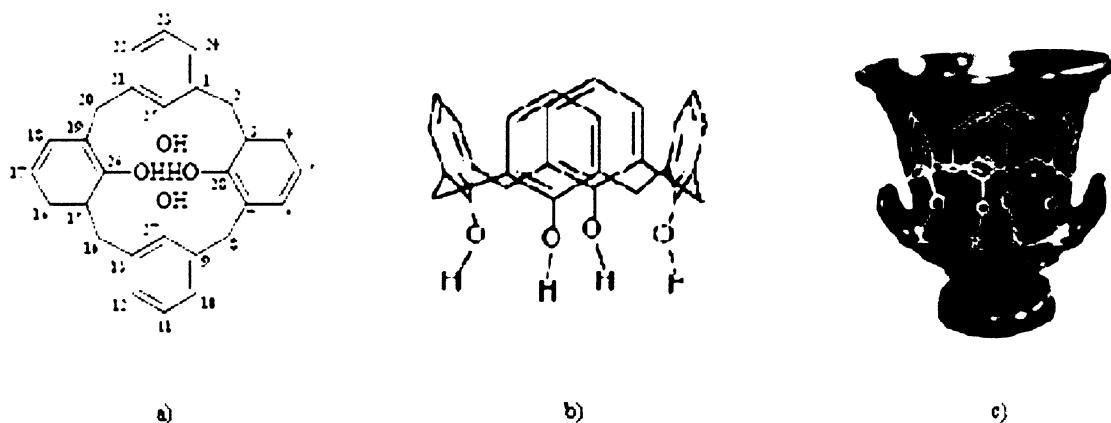
Obrázek 1.1: Příklady kalix[n]arenů se 4 nebo 6 fenolovými jádry

1.2 Názvosloví, struktura, konformace

Systematické názvosloví se u kalix[n]arenů prakticky nepoužívá. Jeho složitost a délka by spíše mátlly. Zjednodušené názvosloví zavedl v 70. letech David C. Gutsche [6].

Přínos zavedení zjednodušeného názvu kalix[n]aren (n v hranaté závorce udává počet fenolových jader [6]) jasně vynikne, srovnáme-li název *p-terc-butylkalix[4]aren* s názvoslovným názvem používaným v Chemical Abstract pro stejnou látku (Registry Number = 60705-626): *5, 11, 7, 23-tetrakis (1,1-dimethylethyl)-pentacyclo [19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]-octacos-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-dodecaene-25,26,27,28-tetraol*. Nejvíce používané je názvosloví, které kombinuje číslování poloh substituentů a název kalix[4]aren: Předcházející zápis tak bude zkrácen na: *5, 11, 17, 23-tetrakis(terc-butyl)kalix[4]aren-25, 26, 27, 28-tetraol*.

Strukturu kalix[n]arenů nejčastěji zobrazujeme v rovině (obrázek 1.2a), přestože skutečné prostorové uspořádání připomíná kalich (calix)-obrázek 1.2b,c, podle kterého také získaly své pojmenování [6].



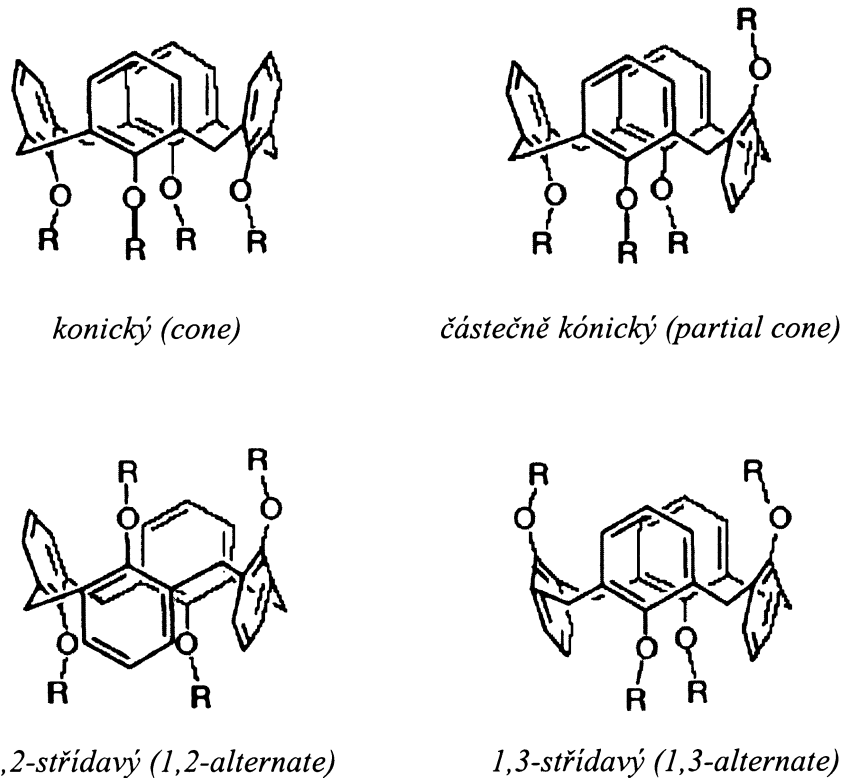
Obrázek 1.2: Číslování a prostorové uspořádání kalix[4]arenu [1]

Právě pohárovitá struktura kalix[4]arenu, vedla k tomu, že se v odborné literatuře aromatická část makrocyclu označuje jako horní kruh (*upper rim*) a fenolické hydroxyly jako dolní kruh (*lower rim*).

Průměr kavity sevřené spodním okrajem kalix[n]arenu dovoluje u nesubstituovaného derivátu otáčení aromatických jader skrz rovinu makrocyclu. Tímto způsobem může dojít k vytvoření čtyř různých konformací odvozených od kalix[4]arenu protočením jednoho nebo několika fenylových jader [7]. Jsou-li všechny jádra orientována stejně, vzniká *konická* konformace, protočením jednoho jádra *částečně konická* konformace, protočením dvou sousedních jader *1,2-alternující* konformace a protočením protilehlých jader *1,3-alternující* konformace. Názorně je to ukázáno na *obrázku 1.3*.

Z energetického hlediska je pro kalix[4]areny nesubstituované na dolním kruhu nejvýhodnější *cone* konformace, protože je stabilizována vodíkovými vazbami [8].

Vhodnou substitucí (například už 1-propylem) dolního kruhu můžeme rotaci aromatických jader zcela zastavit a získat tak konformačně stálé isomery. Fyzikálně-chemické vlastnosti těchto derivátů se významně liší (rozpustnost, teplota tání apod.).



Obrázek 1.3: Konformace základního skeletu kalix[4]arenů [1]

Konformace má vliv i na jiné vlastnosti těchto látek, například jejich schopnost vytvářet adukty a komplexy [12].

1.3 Historie

Pravděpodobně prvním, kdo se setkal s kalix[n]areny, byl v 19. století Adolf von Baeyer při svém výzkumu fenolformaldehydových pryskyřic [9]. Struktura nerozpustného podílu, který vznikal reakcí fenolů s aldehydy v kyselém prostředí, však ještě nebyla tehdy známými analytickými metodami rozpoznatelná. Až ve 40. letech 20. století navrhl Adolf Zincke cyklickou strukturu produktů bazicky katalyzované kondenzační reakce *p-terc*-butylfenolu s formaldehydem [10]. Jednoduché a reprodukovatelné syntetické postupy poskytující kalix[n]areny ve vysokých výtěžcích jako první vypracoval David C. Gutsche v 70. a 80. letech 20. století [6]. To následně umožnilo prudký rozvoj chemie kalix[n]arenů, které díky svým unikátním vlastnostem našly uplatnění hlavně v supramolekulární chemii.

Popularita těchto makrocyclických látek plyne z několika specifických vlastností, které jsou u jiných uměle připravených makrocyclů těžko dosažitelné [1].

Pravděpodobně nejcennější vlastností kalix[4]arenů je možnost syntézy různých konformerů s přesně definovanou prostorovou strukturou, což má velký význam při návrhu jednotek s vhodnými supramolekulárními vlastnostmi [11]. Mohou být využívány jako „spacery“ nesoucí skupiny schopné koordinace. Komplexace kationtů, aniontů i neutrálních molekul probíhá často s vysokou selektivitou, což je způsobeno dobře definovaným geometrickým uspořádáním vazebných míst v molekule ligandu [12]. Na koordinaci se mohou podílet skupiny nesené skeletem, dále hydroxylové skupiny dolního okraje nebo i aromatická jádra tvořící vlastní kavitu.

Další významnou vlastností je možnost zavedení požadovaného substituentu do předem zvoleného místa, což umožňuje například převést jinak hydrofobní kalix[n]areny na látky ve vodě rozpustné [1].

1.4 Popis geometrie kalix[4]arenů

Vzájemná poloha fenylových jader je určující pro výslednou geometrii molekuly a pro prostorové rozmístění skupin schopných dalších chemických interakcí. To je rozhodující pro aktivitu těchto molekul jako receptorů i pro jejich selektivitu. Proto byly hledány geometrické parametry, které by relativně jednoduše popisovaly stereochemii a symetrii kalix[4]arenového skeletu v nejrůznějších stabilních i nestabilních konformacích [12]. Recentním pokusem jak lze popsat prostorové upořádání je použití parametrů α , β a δ [13, 14].

Parametry α , β , δ (udávané ve stupních) jsou definovány následujícími vztahy:

$$1.1 \quad \alpha = 1/4 (\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4)$$

$$1.2 \quad \beta = |(\alpha_1 + \alpha_3) - (\alpha_2 + \alpha_4)|$$

$$1.3 \quad \delta = |(\alpha_1 - \alpha_3)| + |(\alpha_2 - \alpha_4)|$$

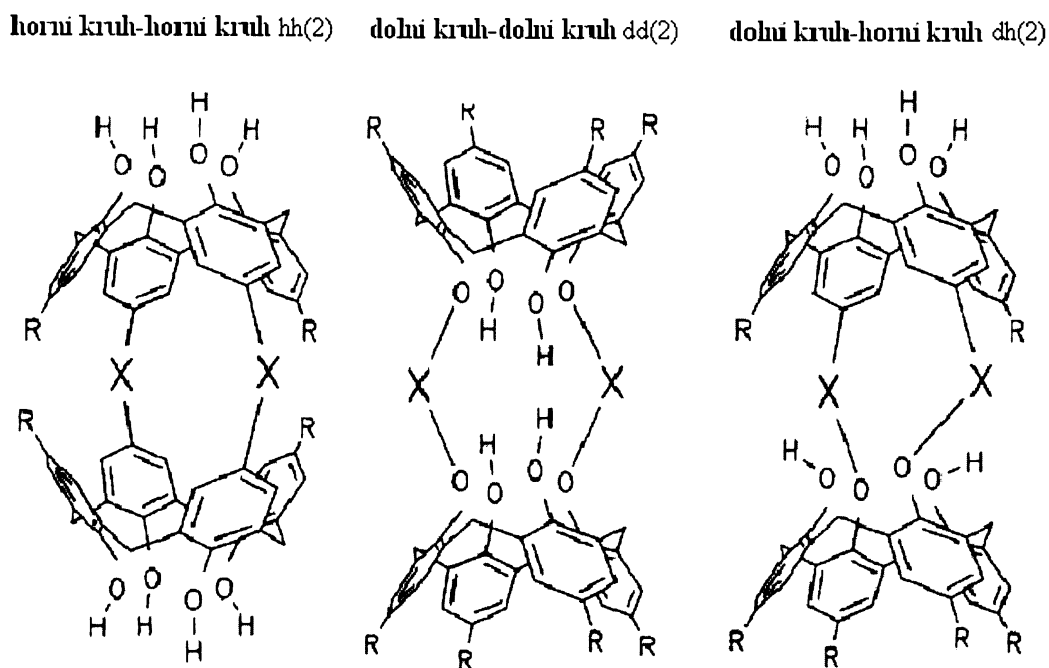
α_i ($i=1\dots4$) jsou úhly, které svírají fenylové kruhy s referenční rovinou methylenových můstků (ve stupnici 0 - 360 °C). Číslování úhlů odpovídá číslování jader molekuly kalix[4]arenu. Parametr α udává průměrnou hodnotu vychýlení fenylových jader od roviny dané methylenovými můstky (pro všechny kalix[4]areny v *konické* konformaci je $\alpha < 90^\circ$). Pro molekuly kalix[4]arenu v *konické* konformaci

odráží parametr β distorzi molekuly směrem k symetrii C_{2v} a parametr δ distorzi molekuly směrem k symetrii C_s [13, 14].

Tvar a velikost kavity je důležitým parametrem pro schopnost kalix[4]areny interagovat s dalšími molekulami nebo ionty. Pravděpodobně nejvýhodnější konformací je *kónická* konformace, jejíž kavita není nijak rozčleněna. Protočení některého fenolového jádra již tvar a symetrii kavity „narušuje“. Dále jsou často užívány kalix[4]areny v konformaci *1,3-alternate*, které vytvářejí protáhlé symetrické kavity [15, 16, 17, 18].

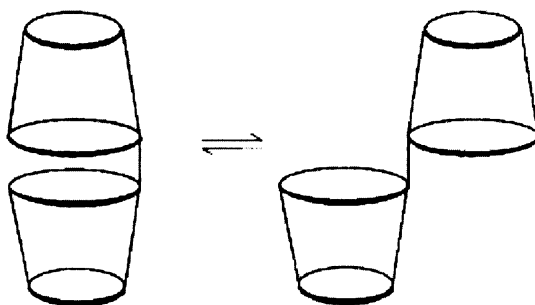
Jednou ze zajímavých možností jak zvětšit kavitu je spojení dvou kalix[4]arenových jednotek. Spoj může být realizován třemi různými způsoby- dolními kruhy, horními kruhy nebo spojení dolního kruhu s horním (*obrázek 1.4*). V dalším textu budou tyto spoje značeny dd, hh a dh a číslem v kulaté závorce bude vyjádřen počet můstků. Symbol dd(4) bude tedy znamenat spojení dvou kalix[4]arenových jednotek dolními kruhy čtyřmi můstky.

Konformačně nejlepší je pravděpodobně spojení dvou kalix[4]arenových jednotek v *cone* konformaci nebo *1,3-alternující* konformaci. Jsou-li kalix[4]arenové jednotky v *kónické* konformaci vzniká kavita širší, ale kratší než v případě *1,3-alternujících* konformací, kdy dojde k protažení kavity. Spojení, kdy jsou kalix[4]arenové jednotky v různých konformacích nebylo v strukturní databázi nalezeno [3].



Obrázek 1.4: Možnost spojení dvou kalix[4]arenových jednotek v *cone* konformaci [19]

Spojením dvou kalix[4]arenových jednotek však nemusí dojít jen k vytvoření jedné společné dutiny, ale i k tvorbě dvou vzájemně „neinteragujících“ kavit (obrázek 1.5) [20].



Obrázek 1.5: Možná vzájemná poloha kavit

Společnou kavitu obvykle nevytváří kalix[4]arenové jednotky spojené pouze jedním můstkem, zejména je-li umožněna volná otáčivost spoje.

2

Cíl práce

Cílem mé práce bylo prostřednictvím strukturních dat získaných z Cambridge Crystallographic Centre (CCDC) [3] vyhledat sloučeniny vzniklé spojením dvou kalix[4]arenových jednotek a pokusit se zjistit jak toto spojení ovlivní jejich stereochemii a geometrii jednotlivých kalix[4]arenových jednotek. Dále jsem se zaměřila na obecné syntetické postupy, které vedou ke vzniku sloučenin tohoto typu.

3

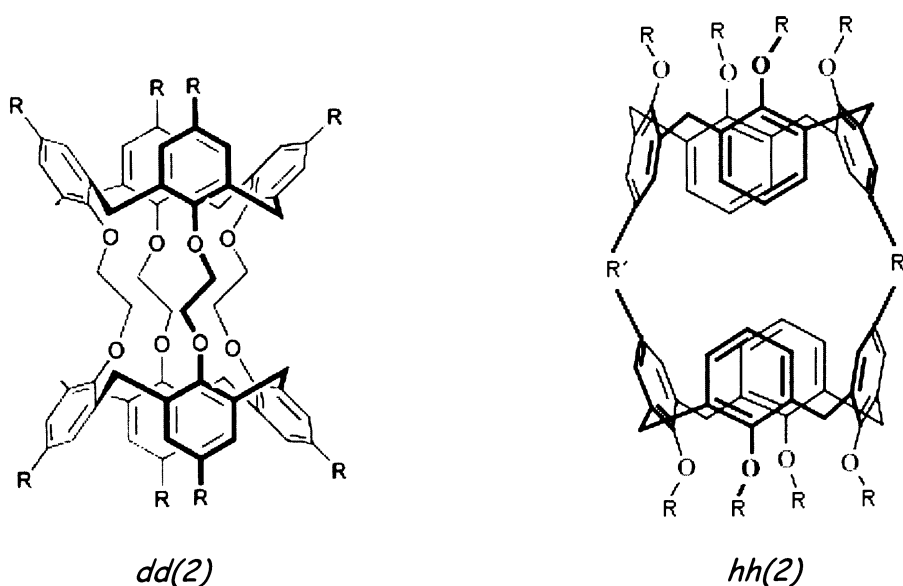
Způsoby spojení kalix[4]arenů

Spojení dvou kalix[4]arenových jednotek může být realizováno mnoha způsoby. V této práci jsem se zaměřila na spojení, které není tvořeno prostřednictvím koordinační vazby, tedy společnou koordinací dvou kalix[4]arenových jednotek na ion kovu, ale pouze prostřednictvím kovalentních vazeb.

Jak bylo uvedeno na straně osm, spojení může být **hh**, **dd**, či **dh**. Nejčastějším spojem je spojení **dd**, pravděpodobně díky synteticky aktivním hydroxylovým skupinám. Při spojení **hh** je nejprve nutné navázat na benzenové jádro vhodný substituent, jehož prostřednictvím je pak možné spojit kalix[4]arenové jednotky. Spojení **dh** není příliš časté [19].

Při spojení je také možno rozlišit, zda je kavita tvořena i kalix[4]arenovými jednotkami nebo jen spojovacími skupinami. Při spojení **dd**, zejména při použití větší spojovací jednotky, může být kavita tvořena jen spojovacími skupinami, zatímco při spojení **hh** se na její tvorbě podílejí i kalix[4]arenové jednotky (viz *obrázek 3.1*).

Uvažujeme-li o spojených kalix[4]arenech jako o potenciálních ligandech bude pevnost s jakou kalix[4]arenová klec váže ion kovu vzrůstat s počtem spojovacích jednotek. V případě spojení čtyřmi můstky však mohou tyto můstky bránit vstupu kovu do kavity. Syntéza takového kryptantu by zřejmě musela být provedena za využití templátového efektu. Obdobné kryptanty Ln (III) byly studovány v souvislosti s použitím takovýchto sloučenin jako možných kontrastních látek pro NMR zobrazení v lékařství [21].



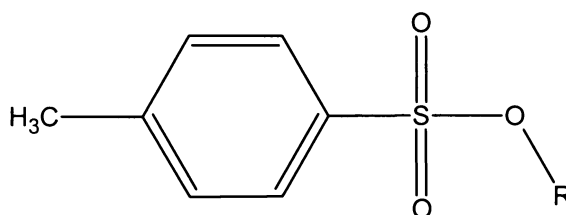
Obrázek 3.1: *Vzhled kavity při spojení dolních či dolních kruhů*

3.1 Přehled použitých syntetických postupů

Spojením dvou kalix[4]arenových jednotek může vznikat poměrně velká a komplexně zajímavá kavita. Zajímala jsem se tedy o syntetické postupy, které vedou ke vzniku bis(kalix[4]arenů). Tyto syntetické postupy jsem poté rozčlenila do čtyř následujících skupin.

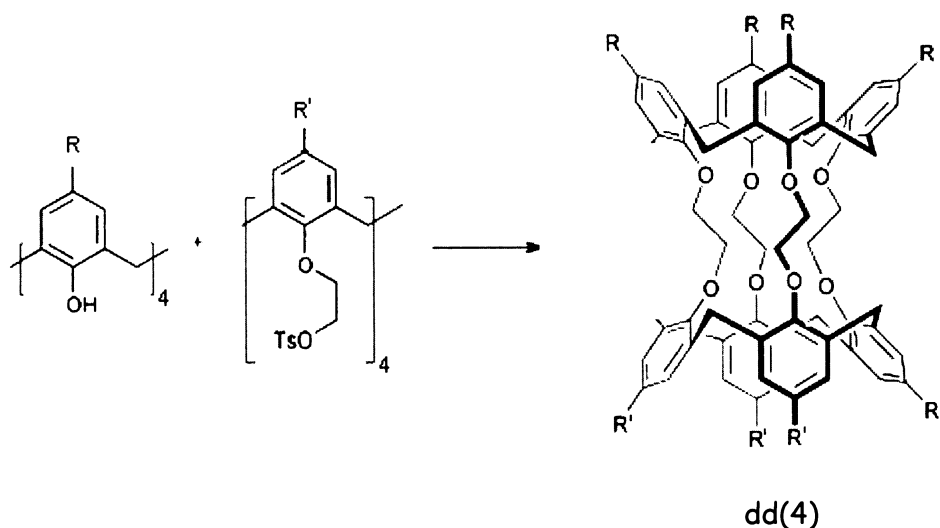
3.1.1 Spojení prostřednictvím dolních okrajů za vzniku etherové vazby pomocí odstupující tosylové skupiny

Prvním možným syntetickým postupem přípravy bis(kalix[4]arenů) je využití odstupující tosylové skupiny za vzniku etherové vazby (*obrázek 3.2*).



Obrázek 3.2: *p- toluensulfonát*

Tento postup byl využit k syntéze bis(kalix[4]arenů) spojených *dd* (obrázek 3.3) [15, 16, 22, 23, 24, 25, 26, 26].



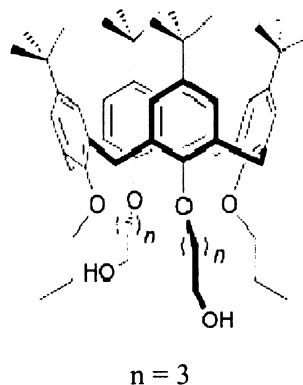
Obrázek 3.3: Spojení prostřednictvím dolních okrajů za vzniku etherové vazby pomocí odstupující tosylové skupiny

Tímto způsobem byly syntetizovány sloučeniny, kde jsou kalix[4]arenové jednotky většinou spojeny všemi čtyřmi hydroxylovými skupinami [22, 24, 25, 26]. V případě, že jsou spojeny jen dvěma můstky [15, 16, 26, 27], může být pak takový bis(kalix[4]aren) oxidován za vzniku kali[4]chinonu [16].

Na horní kruh mohou být navázány různé substituenty- *terc*-butyl, *terc*-oktyl, isopropyl nebo fenyly. Substituce je možná do všech poloh, tzn. do poloh 5, 11, 17, 23. Vznikat mohou jak symetrické [16, 23, 24, 25, 26], tak i nesymetrické bis(kalix[4]areny) [23, 24, 26, 27]. Dalšími možnými substituenty do poloh 5, 11, 17, 23 jsou jod a brom [22]. Výsledný bis(kalix[4]aren) je pak vždy nesymetrický. V případě bromoderivátu je druhý kalix[4]arenový kruh substituovaný *terc*-oktylem v polohách 5', 11', 17', 23', jododerivát ve stejných polohách *terc*-butylem [22]. Bromoderivát bis(kalix[4]arenu) je získáván v mnohem nižším výtěžku než jododerivát [22].

Nevýhodou tohoto typu syntézy je omezená délka uhlíkatého řetězce tvořící spoj,

který je tvořen pouze ethylenovou skupinou. Velikost kavity je tím tedy značně omezena. Tento spoj však může být prodloužen. Prvním možným způsobem je syntéza dipropoxykalix[4]arenu z výchozího *tert*-butyl-kalix[4]arenu, který pak reakcí s bromopropylesterem a následnou redukcí poskytuje příslušný bis[(hydroxybutoxy)kalix[4]aren] (obrázek 3.4). Ten je až poté tosylován a dále spojen s nesubstitovaným kalix[4]arenem [27].



Obrázek 3.4: 5,11,17,23-Tetra-*tert*-butyl-25,27-bis-(tosylbutoxy)-26,28-dipropoxykalix[4]arene [27]

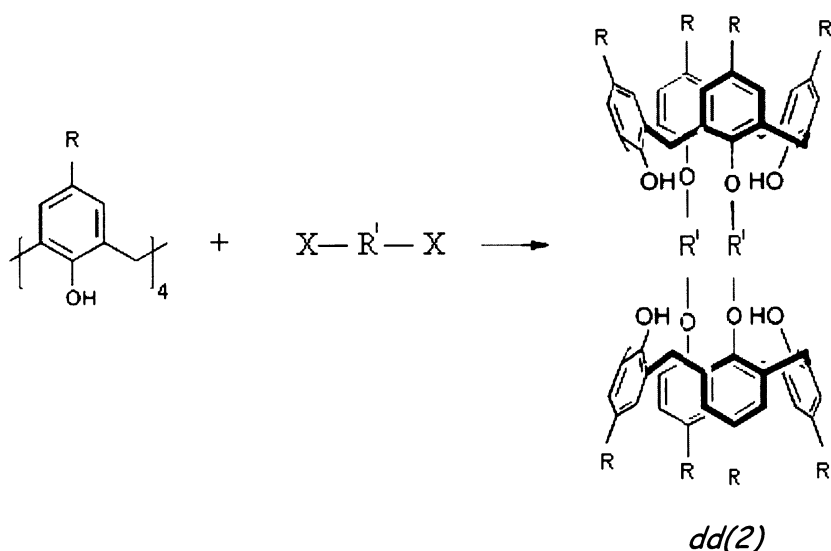
Druhou možnou variantou je spojení pomocí propan-1,3-ditosylátu, který reakcí s dvěma *p-tert*-butylkalix[4]areny, vytvoří bis(kalix[4]aren), jehož spoj je tvořen propylovou skupinou [16]. Výtěžek reakce je však poměrně nízký 30% [16].

Nejdelší spojovací jednotka, která byla popsána u bis(kalix[4]arenů) při syntéze touto metodou, je tedy čtyřuhlíkatá.

S výjimkou syntézy bromoderivátu-bis(kalix[4]arenu) a již zmíněné syntézy prostřednictvím propan-1,3-ditosylátu jsou bis(kalix[4]areny) získávány ve výtěžcích vyšších než 50% a všechny vykazují výjimečně dobrou selektivitu pro komplexaci K^+ [15, 16, 22, 23, 24, 25, 26, 27].

3.1.2 Spojení za vzniku etherové vazby pomocí odstupující halogenidové skupiny

Dalším možným syntetickým postupem je spojení kalix[4]arenových jednotek vytvořením etherové vazby prostřednictvím halogenu jako odstupující skupiny (obrázek 3.5) [16, 28, 29].



Obrázek 3.5: Schematický popis syntézy využívající halogenidovou odstupující skupinu

Spojení mohou být provedena na horním i dolním kruhu. V případě kalix[4]arenů spojených horními kruhy je však tento způsob přípravy zkomplikován tím, že musí nejprve dojít k navázání hydroxymethylové skupiny na benzenové jádro jedné kalix[4]arenové jednotky do poloh 5 a 17 a k navázání hydroxylové skupiny na benzenové jádro druhé kalix[4]arenové jednotky do poloh 5' a 17'. Jejich spojení se pak uskuteční využitím odstupující halogenidové skupiny [28].

Obvykle jsou kalix[4]areny spojeny pouze dvěma můstky a některé mohou být dále oxidovány na kalix[4]chinony [16].

Skupiny, pomocí nichž byly kalix[4]arenové jednotky spojeny jsou: 1,4 dibromobutan, 1,5-dibromopentan, 2,6-bis-(bromomethyl)-pyridin [16] nebo 2,6-bis(bromomethyl)benzoát [29].

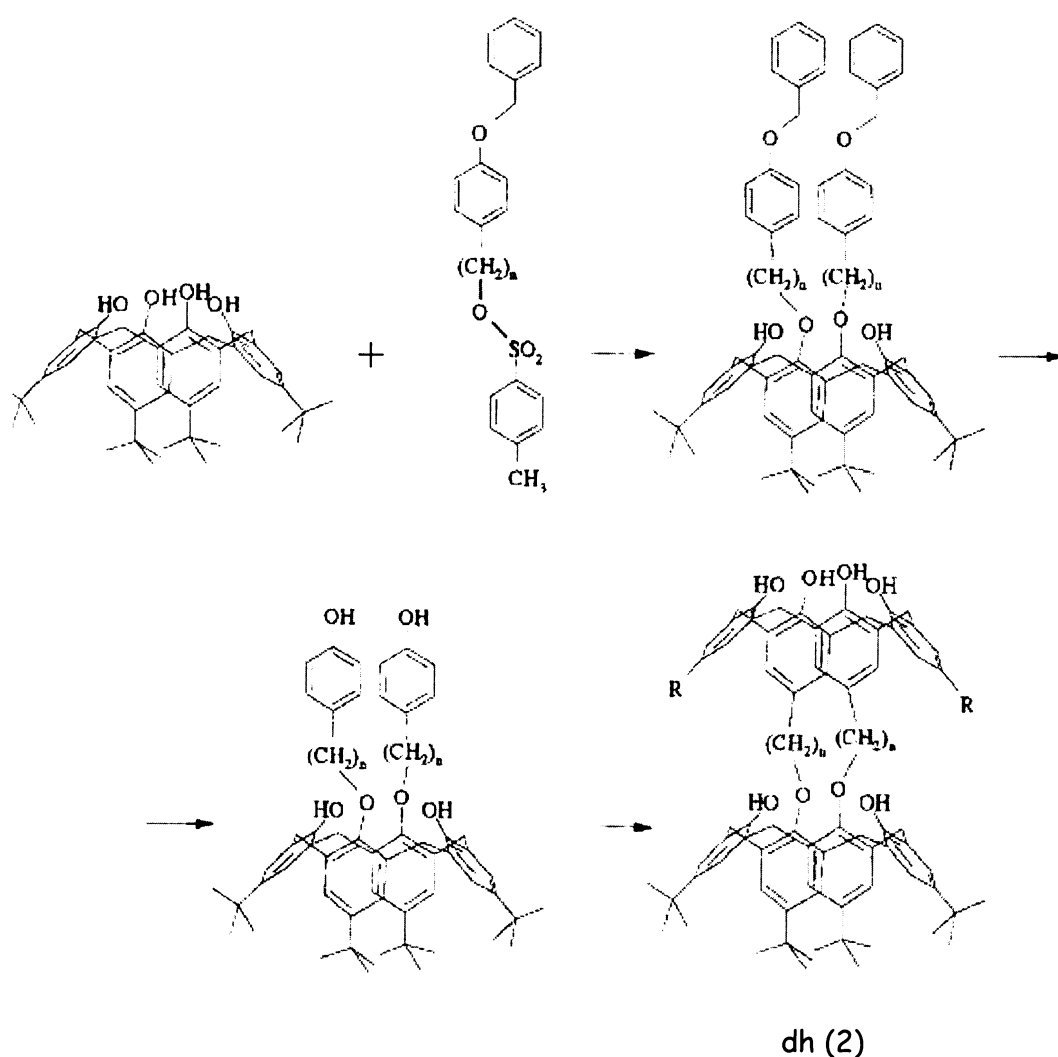
Při kondenzaci horními kruhy jsou na dolní kruhy substituovány propyly z důvodu zablokování konformace. V případě spojování dolními kruhy prostřednictvím 2,6-bis(bromomethyl)benzoátu bývají substituenty horního kruhu *terc*-butyly, v ostatních případech *terc*-oktyly.

Bis(kalix[4]aren) vzniklý spojením 2,6-bis(bromomethyl)benzoátu je schopen komplexovat uranylový kation prostřednictvím kyslíkových atomů a vodíkových vazeb [29]. Kalix[4]chinony vzniklé spojením 1,4-dibromobutanu, 1,5-dibromopentanu nebo 2,6-bis-(bromomethyl)-pyridinu mohou vytvářet komplexy s cesiem a rubidiem [16].

Bis(kalix[4]areny), využívající ke své syntéze halogenidovou skupinu jako

odstupující skupinu, jsou získávány ve výtěžcích menších než 40% [16, 28, 29].

Speciálním případem, který využívá k syntéze etherové vazby bis(kalix[4]arenu) jak odstupující tosylovou tak i odstupující halogenidovou skupinu je následující případ [19]. Výchozí látkou je *p-tert*-butyl-kalix[4]aren, na který je navázán (4-benzyloxyfenyl)alkyl tosylat za vzniku příslušného dietheru. Benzyletherové skupiny jsou poté snadno redukovány a vzniká tak příslušný dihydroxyfenyl, který po přidání bis(brommethyl)fenolu cyklizuje a tvoří druhou kalixa[4]arenovou jednotku [19]. Syntéza je naznačena na *obrázku 3.6*.



Obrázek 3.6: Syntéza biskalix[4]arenu využívající odstupující tosylovou i halogenidovou skupinu [19]

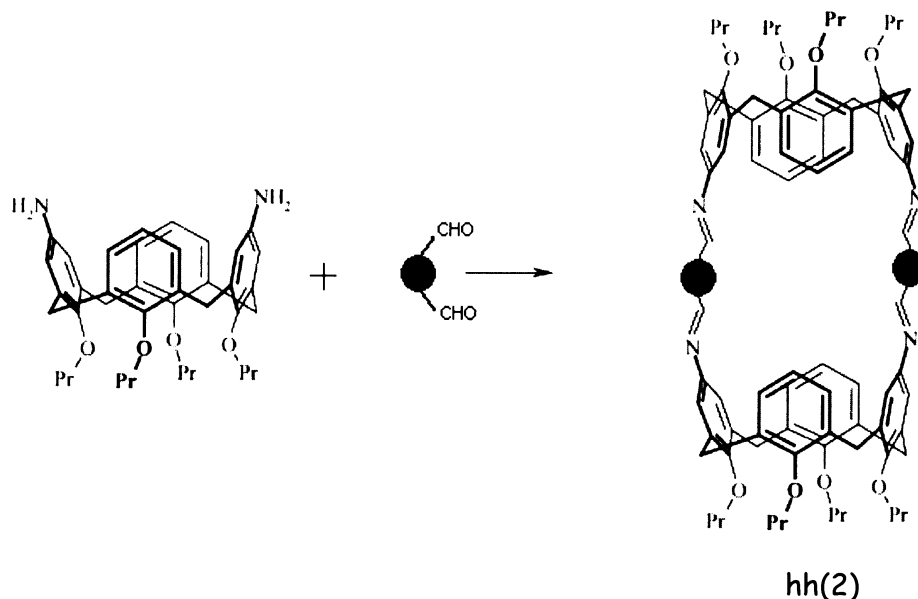
Nejdelší spojovací jednotka u bis(kalix[4]arenů), která byla popsána při syntéze tohoto typu je pětiuhlíkatá, nejkratší dvouuhlíkatá. Substituce je možná jen do poloh 11 a 23 na kalix[4]arenové jednotce vzniklé cyklizací. Možnými substituenty jsou methyl, *tert*-butyl a fenyl. Bis(kalix[4]areny) vznikající tímto způsobem jsou zajímavé díky spojení z dolního kruhu na horní, výtěžky jsou však velmi nízké kvůli „vyumělkované“ struktuře (do 10%).

3.1.3 Kondenzace využívající nukleofilní charakter aminové skupiny

Třetím možným způsobem přípravy bis(kalix[4]arenů) je syntéza prostřednictvím nukleofilní aminové skupiny, která interaguje s reaktivní elektrofilní skupinou. Spojení dd se liší od spojení hh substituentem vázaným na aromatický kruh.

3.1.3.1 spojení horními kruhy

Při spojení hh je aminová skupina substituovaná na aromatický kruh a přistupuje k ní elektrofilní skupina, kterým mohou být následující skupiny: aldehydová (-CHO) [30, 31], karboxylová (-COOH) [32], esterová (-COOR) [33], acylhalochloridová (-COCl) [31], isokyanátová (-NCO) [32], isothiokyanátová (-NCS) [34] nebo sulfonylchloridová (-SO₂Cl) skupina [31]. Můstek může být tvořen pouze spojením aminové a elektrofilní skupiny, nebo je mezi dvě elektrofilní skupiny vložena ještě další spojovací jednotka, která výsledný spoj prodlužuje a současně tam vnáší další možnou reaktivní skupinu (obrázek 3.7).



Obrázek 3.7: Obecný případ spojení, při němž je mezi dvě elektrofilní skupiny vložena ještě „spacer“ [31]

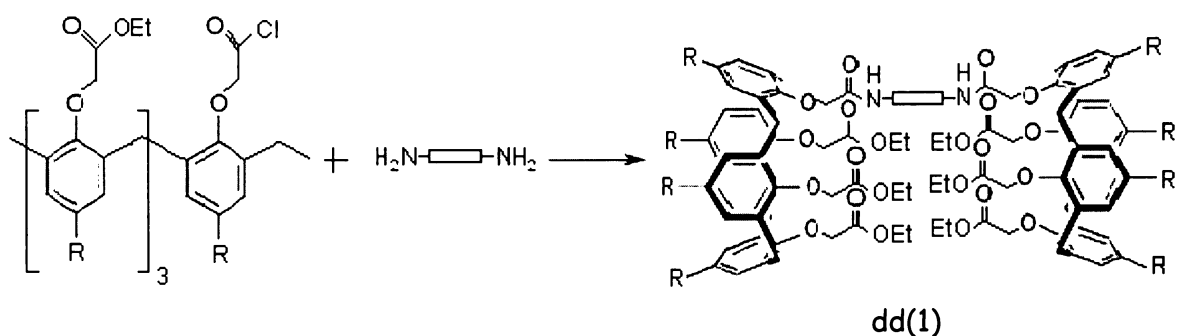
jednotka s dvojicí elektrofilních skupin schopných kondenzace, prodlužující spoj v závislosti na reaktivní elektrofilní skupině [31, 32].

Tabulka 1: Sloučeniny, které byly použity jako prodlužující spojovací jednotka s dvojicí elektrofilních reaktivních skupin schopných kondenzace

Reaktivní skupina	Spojovací jednotka	Název sloučeniny	citace
aldehyd	thiofen	2,5- thiofendikarboxaldehyd	[31]
aldehyd	pyridin	2,6- pyridindikyrboxaldehyd	[31]
aldehyd	furan	2,5- furandikarboxaldehyd	[31]
aldehyd	1,4-fenyl	isofthaldehyd	[31]
aldehyd	1,3-fenyl	tereftaldehyd	[31]
acylchlorid	1,4-fenyl	isofthaloyl dichlorid	[31]
sulfonylchlorid	bifenyl	4,4'-bifenylylsulfonylchlorid	[31]
isokyanát	1,4-fenyl	1,4-fenyldiisokyanát	[32]

Zatímco tyto kondenzace probíhají na horním kruhu, dolní kruh je vždy substituován n-propylem, aby byla zachována konformační stabilita systému [31, 32].

Další skupinu tvoří bis(kalix[4]areny), které vznikají přímým spojením aminové skupiny s aldehydem. [30, 34] Spoj je pak tvořen iminovou vazbou, která může být redukována na vazbu aminovou. Jak aminová, tak i aldehydová skupina jsou neseny přímo skeletem kalix[4]arenu. V tomto případě může být substituován dolní i horní kruh jak je ukázáno na *obrázku 3.8* [30].

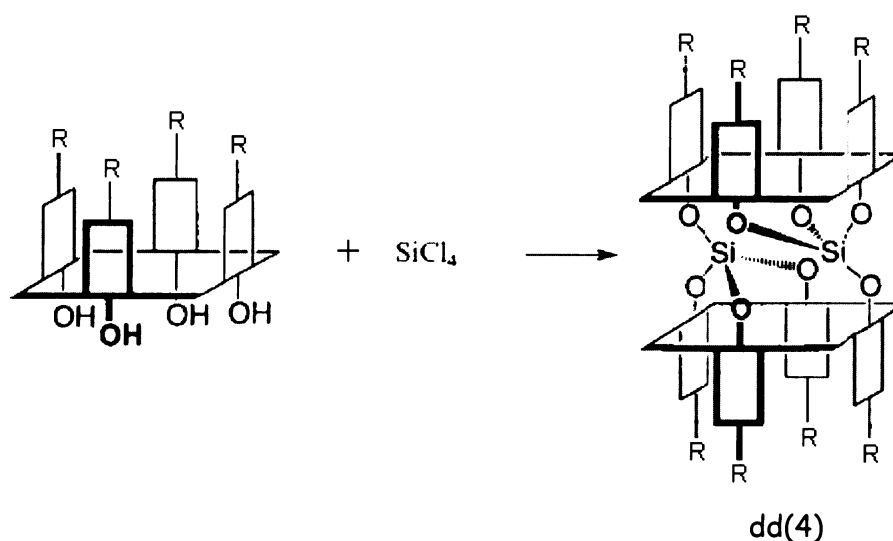


Obr3.9: Spojení kalix[4]arenových jednotek dolními kruhy využívající nukleofilní charakter aminové skupiny [33]

Tyto bis(kalix[4]areny) jsou získávány ve výtěžcích vyšších než 70%. Vzhledem k nízkým komplexačním schopnostem esterových skupin, nebyly zatím komplexační studie těchto sloučenin publikovány [33].

3.1.4 Spojení prostřednictvím vazeb –O-Si-O-

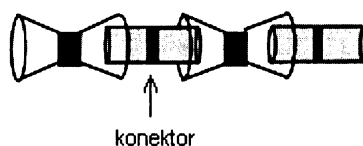
Dalším možným spojením kalix[4]arenových jednotek dolními kruhy je spojení pomocí vazeb -O-Si-O- (obrázek 3.10). Ke spojení dochází u bis(kalix[4]arenů) tohoto typu ve všech případech stejným způsobem. Vazby vznikají hydrolýzou SiCl_4 v tetrahydrofuranu za přítomnosti NaH jako báze [35, 36, 37, 38, 39, 40].



Obrázek 3.10: Spojení kalix[4]arenových jednotek prostřednictvím vazeb –O-Si-O-

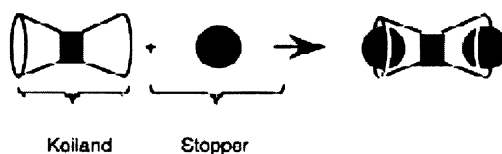
Horní kruh může být substituován v polohách 5, 11, 17 a 23 *terc*-butylem [36, 37], propenylem [35], isopropylem [39] nebo ethylem [40]. Substituenty mohou být na obou jednotkách stejné a tvořit tak symetrický bis(kalix[4]aren) nebo různé za vzniku nesymetrické sloučeniny[38].

U látek tohoto typu není důležitá společná kavita, která je velmi malá a nepřístupná díky krátkým tříatomovým spojovacím jednotkám –O-Si-O-, ale zejména pro konkávní dutiny tvořené horními kruhy kalix[4]arenových jednotek. V supramolekulární chemii jsou pak tyto molekuly spojovány dalšími „válcovitými“ jednotkami (například hexadiyn [37]), které částečně vstupují do kavit kalix[4]arenových jednotek. Bis(kalix[4]aren) je v tomto případě nazýván „koiland“ (z řečtiny koilos: dutý) a je ekvivalentní tzv. „konektoru“ či „stopperu“. Interaguje-li „koiland“ s „konektorem“, pak je možné připojení dalšího bis(kalix[4]arenu) a vzniká tzv. „koilat“ [35, 36, 37, 38, 39, 40]. (obrázek 3.11).



Obrázek 3.11: Spojení koilandu s konektorem [38]

Kalix[4]arenová dutina však nemusí být vyplněna „válcovitou“ jednotkou, ale jinou jednotkou, která zamezuje interakci s dalším bis(kalix[4]arenem). Tato jednotka je právě kvůli své „schopnosti“ zablokovat dutinu nazývána „stopper“ (obrázek 3.12) [35, 36, 37, 38, 39, 40]. Jako „stopper“ může vystupovat například CH_2Cl_2 [39].



Obrázek 3.12: Spojení koilandu se „stopperem“ [38]

Možné využití tohoto typu bis(kalix[4]arenů) nebylo zatím publikováno. Symetrické bis(kalix[4]areny) tohoto typu jsou syntetizovány ve výtěžcích pohybujících se okolo 50% [35, 36, 37, 39, 40], nesymetrické pouze ve výtěžcích přibližně 10% [38].

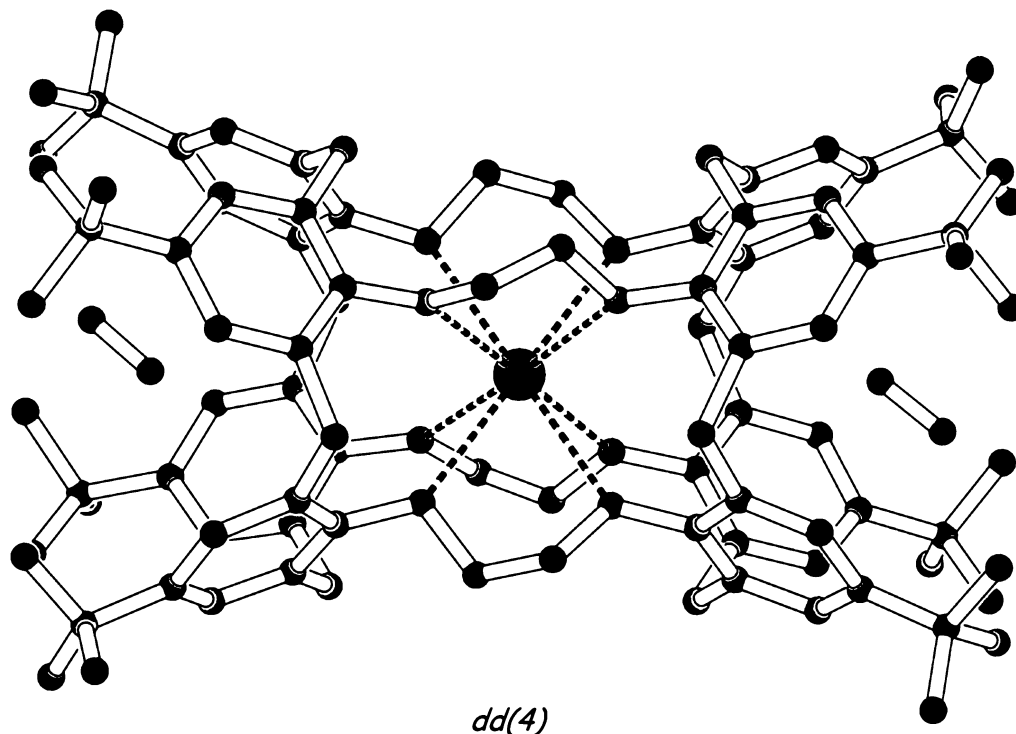
3.1.5 Syntéza komplexů bis(kalix[4]arenů)

V předchozí části práce jsem se zabývala přehledem syntetických postupů, které vedly k přípravě bis(kalix[4]arenů). Protože cílem práce je přehled existujících bis(kalix[4]arenů) z pohledu možné koordinace kovových iontů, zajímala jsem se o publikované struktury spojených kalix[4]arenů, které v dutině obsahují jen kov.

V databázi CSD [3] byly nalezeny tři struktury s kovem. Zde bude dále uvedena syntéza pouze dvou bis(kalix[4]arenů). V případě třetí sloučeniny je kov na kalix[4]aren komplexován crownetherovým řetězcem [15], který je typickým selektivním ligandem pro alkalické kovy.

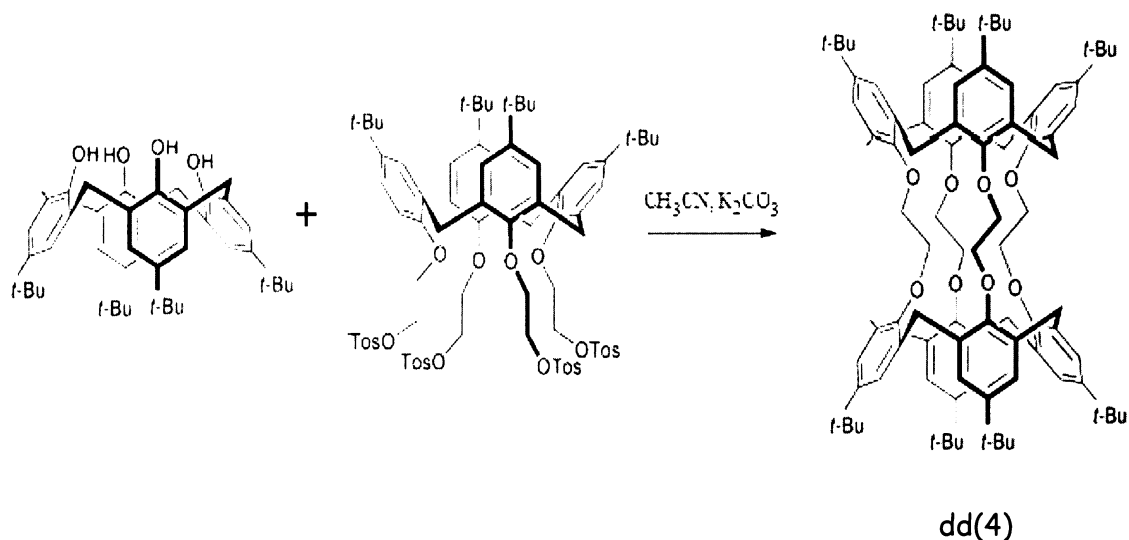
3.1.5.1 Interakce kovového iontu s dutinou především atomy spojovacích jednotek

Příkladem bis(kalix[4]arenu), který uzavírá kation kovu do dutiny především atomy spojovacích jednotek je sloučenina s kodenem RIRYEW (obrázek 3.13). Kation kovu je koordinován osmi kyslíkovými atomy, které jsou vázány přímo na dolní kruh. Koordinace má podstatný vliv na geometrii obou symetrických kalix[4]arenových jednotek (viz dále).



Obrázek 3.13: Struktura komplexu (jodid bis(*p-t*-butylkalix[4]aren)tetraethylen draselný) s K^+ (TUSWIN) jako příklad interakce kovového iontu s dutinou atomy kyslíku spojovacích jednotek

Výchozí bis(kalix[4]aren) vzniká spojením dd podle postupu popsáno v kapitole 3.1.1 (obrázek 3.14). Ten poté reagoval s jodidem draselným a využitím ^1H NMR spektroskopie bylo prokázáno, že přibližně po jedné hodině se změnila symetrie ligandu a došlo ke vzniku komplexu draselného kationtu [25]. Vzhledem k tomu, že výchozí bis(kalix[4]aren) byl spojen všemi čtyřmi „spojkami“, muselo pravděpodobně při komplexaci nejprve dojít k otevření kavity řízené interakcí s draselným iontem bez účasti kyslíkových atomů v kavitě. Po 24 hodinách bylo dosaženo rovnováhy, kdy 86% původního bis(kalix[4]arenu) zreagovalo s KI a vytvořilo s draselným kationtem komplex.



Obrázek 3.14: Vznik výchozí látky pro komplexaci K^+ [25]

Analogicky reagoval výchozí bis(kalix[4]aren) s dalšími alkalickými jodidy (LiI, NaI, RbI a CsI), ale komplex vytvořilo méně než 7% původního bis(kalix[4]arenu) [25].

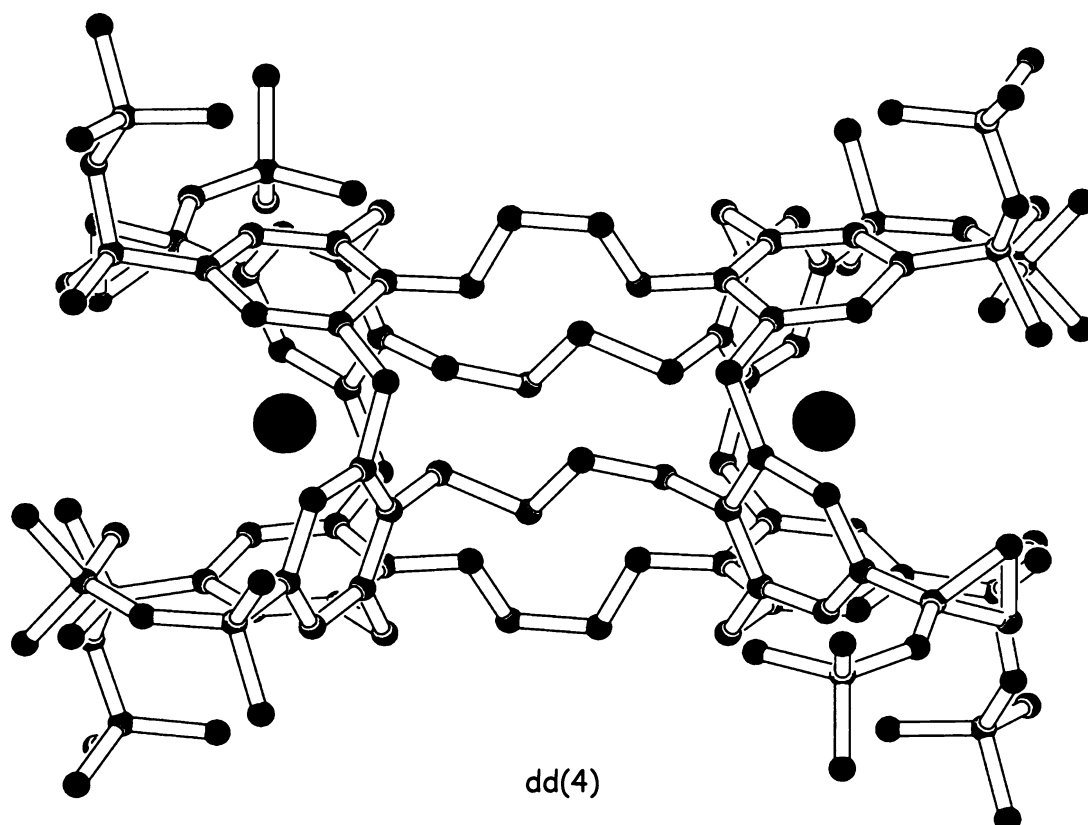
3.1.5. Interakce kovového iontu přímo s aromatickými kruhy kalix[4]arenu

Narozdíl od předchozí sloučeniny, tento bis(kalix[4]aren) interaguje s kationtem kovu prostřednictvím dutin tvořených horními kruhy, tzn. dutin, které nevznikly spojením kalix[4]arenových jednotek (obrázek 3.15). Vazba tedy není zprostředkována funkčními skupinami nesenými skeletem, ale přímo interakcí s aromatickými kruhy. To

vede k odlišné stereochemii vzniklého komplexu ve srovnání se strukturou RIRYEW.

Syntéza výchozího bis(kalix[4]arenu) je obdobná jako u předchozího bis(kalix[4]arenu) (obrázek 3.14) pouze s tím rozdílem, že na horní kruh je substituován místo *tert*-butylu *tert*-oktyl [23].

Výchozí bis(kalix[4]aren) poté reagoval s $Tl[PF_6]$. Jako rozpouštědlo byla použita směs $CDCl_3$ a CD_3OD . NMR spektroskopie potvrdila vznik komplexu s Tl^+ [23].



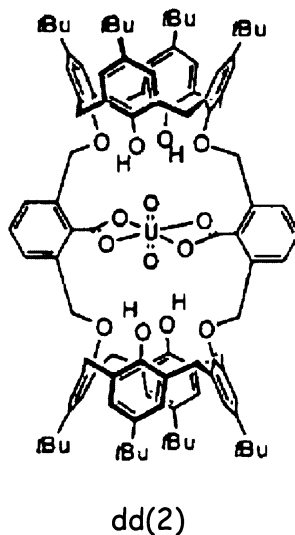
Obrázek 3.15: *Struktura komplexu (bis(p-t-oktylkalix[4]aren)-di-thalium bis(hexafluorofosfát)) s Tl^+ (TUSWIN) jako příklad interakce kovu přímo s aromatickými kruhy kalix[4]arenu*

Stanovení struktury prokázalo, že narozdíl od předchozího případu, kdy došlo ke komplexaci draslíku kyslíkovými atomy dolního kruhu koordinačně kovalentní vazbou, je interakce Tl^+ v dutině kalix[4]arenu způsobena π interakcí kationtu se dvěma protilehlými kruhy kalix[4]arenu [23].

Během 11 hodin došlo ke komplexaci 18% výchozího bis(kalix[4]arenu). Komplexace Tl^+ probíhá relativně pomalu a výsledný komplex není stabilní déle než několik dní.

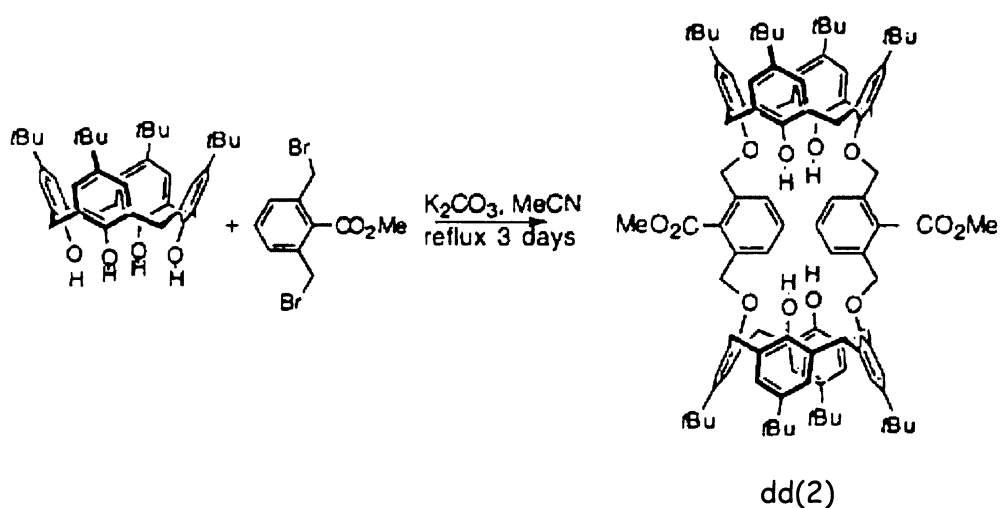
3.1.5.3 Uranylový komplex

Zajímavou koordinační sloučeninou obsahující bis(kalix[4]aren) je látka, jejíž vzorec je znázorněn na *obrázku 3.16* [29].



Obrázek 3.16: Kation kovu interagující s dutinou karboxylovými skupinami substituovanými na aromatických kruzích spojovacích jednotek [29]

Výchozí bis(kalix[4]aren) vzniká spojením **dd** podle postupu popsaného v kapitole 3.1.2 (*obrázek 3.17*).



Obrázek 3.17: Vznik výchozí látky pro komplexaci [29]

Esterová skupina vzniklého bis(kalix[4]arenu) vázaná na aromatický kruh je poté reakcí s *tert*-butoxidem draselným v DMSO převedena na karboxylovou skupinu. Přidáním $\text{UO}_2(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ k takto vzniklé sloučenině vzniká komplex zobrazený na obrázku 3.14. Získáván je ve výtěžku 30% [29].

Geometrie tohoto komplexu bis(kalix[4]arenu) by byla zajímavá, jeho struktura však zatím bohužel není známa.

3.1.6 Shrnutí syntetických postupů

Jak vyplývá z přehledu publikovaných syntéz, pro spojení kalix[4]arenových jednotek se používá několik základních typů reakcí organické chemie. Etherovou vazbou může dojít k připojení synteticky aktivní skupiny a následné kondenzaci za vzniku delší kavity. Dále mohou vznikat vazby založené na tvorbě aminů či iminů, případně může být synteticky aktivní skupina navázána přímo na aromatický kruh, spojovací jednotka bude tedy menší a spojení kratší. Naopak použitím bifunkční molekuly může vznikat kavita delší.

Z hlediska porovnání výtěžků jednotlivých syntetických postupů je nejvýhodnější kondenzace využívající nukleofilní charakter aminové skupiny, kdy jsou výtěžky vyšší než 70%. Posuzujeme-li syntetické postupy podle velikosti vzniklé kavity, pak je opět nejlepší syntéza využívající aminové skupiny, ovšem jen při spojení *hh*, kdy vzniká kavita delší a širší a jednotky jsou spojené dvěma můstky. Nejčastější způsob syntézy bis(kalix[4]arenů) je využití odstupující tosylové skupiny za vzniku etherové vazby, nebo syntéza prostřednictvím vazeb $-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$. Nejméně sloučenin bylo syntetizováno využitím odstupující halogenidové skupiny za vzniku etherové vazby.

Syntézy komplexů vychází z přípravy samotných ligandů, které pak reagují se solí kovu.

3.2 Stereochemie bis(kalix[4]arenů)

Protože v literatuře chybí struktury komplexů s kovovými ionty, nemůžeme při hledání potenciálně vhodných ligandů vycházet z analogie, ale musíme posuzovat jednotlivé bis(kalix[4]areny) podle jejich stereochemie. Zaměřila jsem se pouze na bis(kalix[4]areny) vázané kovalentní vazbou a snažila jsem se zjistit, jaký vliv má spojení na jejich geometrii.

Z databáze CSD [3] bylo ke dni 11.2.2006 získáno 44 takových struktur. Šest z nich se nacházelo v *1,3-alternované* konformaci, zbývající v *konické*. Nejčastějším typem spojení bylo *dd*- 33 sloučenin, 10 bylo spojeno *hh* a pouze v jednom případě byly kalix[4]arenové jednotky spojeny *dh*. Protože kalix[4]arenové jednotky v bis(kalix[4]arenu) nemusí být identické, bylo tak získáno 65 kalixarenových jednotek. Kovový ion se ve struktuře nacházel jen ve třech případech a pouze u jedné struktury vyplňoval dutinu vytvořenou spojením kalix[4]arenových jednotek.

Parametry popisující geometrii bis(kalix[4]arenů) jsou α , β a δ [13, 14]. Jejich hodnoty byly vypočteny ze souřadnic získaných z CSD a jsou shromážděny v *tabulce 2*. Jsou-li u jedné struktury uvedeny dvě hodnoty parametrů, znamená to, že tato struktura obsahuje symetricky nezávislé kalix[4]arenové jednotky.

Tabulka 2a: Hodnoty parametrů α , β , δ kalix[4]arenových jednotek v *1,3-alternované konformaci* (v °)

struktura	typ	α	β	δ	název bis(kalix[4]arenu)
AKUVIL	dd(2)	182,7	436,7	15,3	25,27:25',27'-bis(crown-6)-26,26':28,28'-bis(3-oxapentane-1,5-dioxy)-bis(calix[4]arene)
AKUVEH	dd(2)	179,7	449,1	11,7	25,27:25',27'-bis(crown-5)-26,26':28,28'-bis(3-oxapentane-1,5-dioxy)-bis(calix[4]arene) chloroform solvate
AKUVOR	dd(2)	181,8	429,4	8,5	(μ^2 -25,27:25',27'-bis(crown-5)-26,26':28,28'-bis(3-oxapentane-1,5-dioxy)-bis(calix[4]arene))-di-potassium diperchlorate methanol solvate monohydrate
EBUDIO 01	dd(2)	184,7	460,4	20,9	25,25':27,27'-bis(pentane-1,5-dioxy)-bis(5,17-di- <i>t</i> -butylcalix[4]-11,26:23,28-diquinone) dimethylsulfoxide solvate
FUNQEK	dd(2)	213,5	452,6	13,6	bis(calix[4]arene-crown-6)

TAXSIU	hh(2)	179,8	318,3	2,8	bis(5,5':17,17'-terephthaldimine)-bis(25,26,27,28-tetrakis(ethoxyethoxy)-calix[4]arene)
		179,8	318,3	2,8	

Tabulka 2b: Hodnoty parametrů α , β , δ kalix[4]arenových jednotek v cone konformaci (ve °)

struktura	typ	α	β	δ	název bis(kalix[4]arenu)
NABKEH	hh(1)	68,4	128,6	8,3	N,N'-bis(syn-anti-5-(N'-methylthioureido)-25,26,27,28-tetrakis(n-propoxy)calix[4]aren-17-yl)-syn-syn-thiourea methanol acetonitrile solvate monohydrate
		69,0	130,3	6,0	
NEGMER	Hh(2)	65,5	135,9	5,7	5,17-dinitro-25,25',26,26',27,27',28,28'-octa-n-propoxy-11,11':23,23'-bis(methyleneamino)dicalix[4]arene dichloromethane unknown solvate
		67,5	121,4	9,4	
XUFYUS	hh(2)	71,6	121,5	8,0	3,3':15,15'-bis(ureido)-bis(25,26,27,28-tetrapropoxycalix[4]arene) ethyl acetate solvate
		71,6	121,5	8,0	
YONTAW	hh(2)	67,5	111,1	8,3	bis(5,17-bis(μ^2 -methoxymethylene)-11,23-bis(1,1-dimethylethyl)-25,26,27,28-tetrakis(2-ethoxyethyl)-calix[4]arene)
		67,2	90,9	6,5	
CAZDAI	dd(2)	61,3	20,6	4,6	25,25':27,27'-bis(3,6-dioxaoctan-1,8-dioxy)-bis(5,11,17,23-tetra-t-butylcalix[4]arene) methanol chloroform solvate
		62,0	75,6	44,7	
HACYIU	dd(4)	64,5	91,2	14,4	5,11,17,23-tetra-iodo-5',11',17',23'-tetra-t-butyl-25,25':26,26':27,27',28,28'-tetrakis(ethylenedioxy)-bis(calix[4]arene) chloroform dichloromethane solvate hydrate
		63,3	114,3	11,6	
IFEMOV	dd(4)	60,8	105,8	14,0	5,5',11,11',17,17',23,23'-octakis(2,4,4-trimethylpentan-2-yl)-25,25':26,26':27,27',28,28'-tetrakis(ethane-1,2-dioxy)-bis(calix[4]arene) chloroform solvatetetrahydrate
IHUTIO	dd(4)	57,0	33,5	20,2	5,11,17,23-tetra-t-butyl-25,27-bis(26',28'-dihydroxycalix[4]arene-25',27'-diylbis(oxyethoxy))-26,28-dipropoxycalix[4]arene chloroform solvate
		64,7	116,6	42,5	
RIRYAS	dd(4)	65,5	91,9	4,8	25,25':26,26':27,27':28,28'-tetrakis(ethylenedioxy)-bis(t-butylcalix[4]arene) benzene solvate
UHOYOF	dd(2)	60,5	1,2	4,0	25,25':27,27'-bis(propane-1,2-dioxy)-bis(5,11,17,23-tetra-t-butyl-26,28-dihydroxycalix[4]arene) chloroform solvate sesquihydrate
		61,1	5,5	1,1	

ULOZAW	dd(2)	65,5	151,8	2,6	5,5',11,11',17,17',23,23'-octa-t-butyl-25,25',27,27'-bis(ethane-1,2-dioxy)-26,28-dipropylcalix[4]arene-calix[4]diquinone dichloromethane solvate
		67,1	98,8	13,4	
HACYOA	dd(4)	63,3	106,4	5,2	5,11,17,23-tetrabromo-5',11',17',23'-tetrakis(2,4,4-trimethylpent-2-yl)-25,25':26,26':27,27',28,28'-tetrakis(ethylenedioxy)-bis(calix[4]arene) heptahydrate
		60,9	105,5	2,1	
YEHQUX	dd(1)	68,5	82,3	6,3	bis(5,11,17,23-tetra-t-butyl-26,27,28-tris(benzyloxy)calix[4]arene-25-yl) octane-1,8-dicarboxylate dichloromethane solvate
GOMPED	dh(2)	54,8	23,8	15,4	5,5',11',17,17',23'-hexa-t-butyl-25,25',26,27,27',28-hexahydroxy-11,24':23,26'-dibutoxobis(calix[4]a-rene) acetonitrile chloroform solvate
		68,9	135,4	0,0	
ICOXAZ	hh(2)	61,7	42,0	2,4	25,27:25',27'-tetrapropoxy-26,28:26',28'-tetrahydroxy-11,23':23,11'-dimethoxybis(calix[4]arene) chloroform solvate
		60,3	48,0	5,8	
XAHNOJ	hh(1)	55,7	6,5	11,0	4,4'-bis[25,26,27,28-tetrahydroxycalix[4]aren-5-ylazo]-3,3'-dimethoxybiphenyl dichloromethane clathrate sesquihydrate
		55,3	3,7	5,8	
XEWDAE	hh(2)	66,2	129,9	14,3	bis(2,5-(N,N'-bis(25,26,27,28-tetrapropoxycalix[4]arene-5,17-diyl)bis(iminomethyl)thiophene) chloroform solvate
XEWDEI	hh(2)	69,8	123,1	14,0	bis(1,6-(N,N'-bis(25,26,27,28-tetrapropoxycalix[4]arene-5,17-diyl)bis(iminomethyl)pyridine) methanol chloroform solvate
		68,0	123,9	16,4	
BAGREH	dd(2)	64,9	79,6	12,7	5,5',11,11',17,17',23,23'-octa-t-butyl-26,26',28,28'-tetrakis(2-(methoxy)ethoxy)-25,25':27,27'-bis(2,2'-bipyridyl-5,5'-diyl-bis(methoxy))-bis(calix[4]arene) dichloromethane solvate
GIZRUC	dd(2)	56,0	46,3	4,7	cyclo-((25,25':27,27'-bis(2,6-dimethyleneoxybenzoic acid))-bis(5,11,17,23-tetrakis(t-butyl)-26,28-dihydroxycalix[4]arene)) chloroform ethanol solvate
		56,5	42,5	6,5	
IZUXIK	dd(2)	66,5	97,3	35,1	25,25':27,27'-bis(5,5'-bis(oxymethyl)-2,2'-bipyridine)-26,26',28,28'-tetrakis(methoxycarbonylmethoxy) - 5,5',11,11',17,17',23,23'-octa-t-butylbis(calix[4]arene) chloroform dichloromethane solvate mono-hydrate
NEDDUV	dd(1)	67,2	133,4	8,7	1,3-bis(25-[(aminocarbonyl)methoxy]-26,27,28-tris[(ethoxycarbonyl)methoxy] calix[4]arene) benzene
		67,2	133,4	8,7	
HAGFEA	dd(4)	51,7	54,8	37,0	bis(μ^2 -p-t-butylcalix[4]arene)-di-silicon chloroform solvate
		51,7	54,8	37,0	

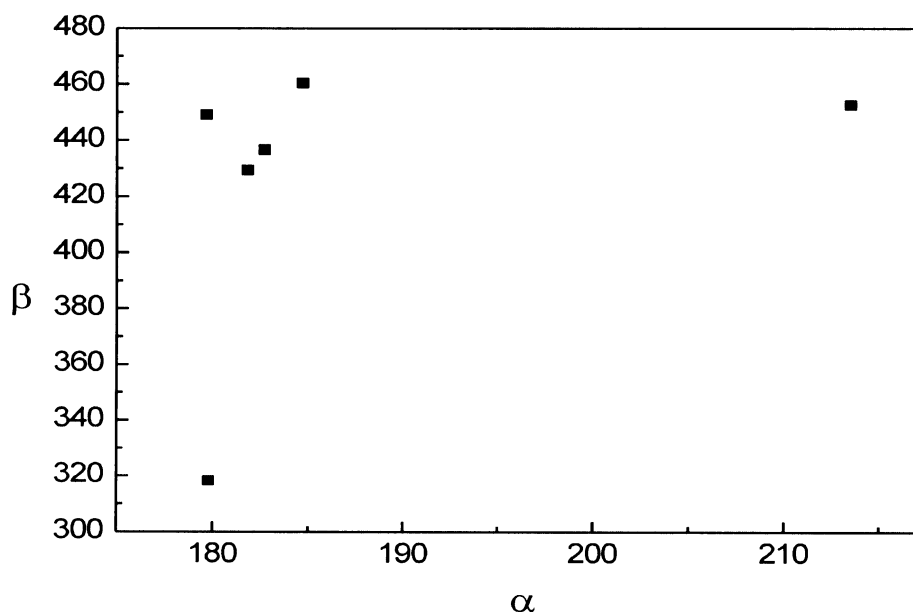
QADTAQ	dd(4)	52,1	75,4	23,4	bis((μ^2 -p-isopropylcalix[4]arene-O,O',O'',O''')-silicon) dichloromethane solvate
QADTEU	dd(4)	53,7	65,9	23,7	bis((μ^2 -p-isopropylcalix[4]arene-O,O',O'',O''')-silicon) 2,4-hexadiyne clathrate chloroform solvate
		53,7	65,9	23,7	
RISBOK	dd(4)	50,6	72,7	29,5	bis(tetra-p-allylcalix[4]arene)disilicon p-xylene solvate
TAYJOS	dd(4)	51,5	71,7	31,3	bis(tetrakis(4-t-butyl)calix[4]arene)disilanyl tetra-anisole clathrate
TAYKAF	dd(4)	51,8	67,5	25,7	bis(tetrakis(4-t-butyl)calix[4]arene)disilanyl tris(p-xylene) clathrate
XAVBIF	dd(4)	49,6	71,4	32,3	(μ^2 -5,11,17,23-tetrakis(t-butyl)-25,26,27,28-tetraoxycalix[4]arene)-(μ^2 -5,11,17,23-tetrakis(propen-3-yl)-25,26,27,28-tetraoxycalix[4]arene)-disilicon bis(dichloromethane) clathrate dichloromethane solvate
		45,8	104,9	43,6	
XAVBUR	dd(4)	47,4	84,3	60,6	(μ^2 -5,11,17,23-tetrakis(t-butyl)-25,26,27,28-tetraoxycalix[4]arene)-(μ^2 -5,11,17,23-tetrakis(propen-3-yl)-25,26,27,28-tetraoxycalix[4]arene)-disilicon phenylpropyne clathrate phenylpropyne solvate
		47,8	116,0	43,4	
XAVBOL	dd(4)	50,7	67,5	32,0	(μ^2 -5,11,17,23-tetrakis(t-butyl)-25,26,27,28-tetraoxycalix[4]arene)-(μ^2 -5,11,17,23-tetrakis(propen-3-yl)-25,26,27,28-tetraoxycalix[4]arene)-disilicon p-xylene clathrate p-xylene solvate
		52,7	63,2	29,6	
XUZTIV	dd(4)	48,8	81,0	22,2	25,26,27,28':25',26',27',28-bis(p-ethylcalix[4]arene)-disilicon hemikis(2,4-hexadiyne) clathrate chloroform solvate
		48,6	81,4	38,2	
XUZTOB	dd(4)	49,1	90,3	36,1	25,26,27,28':25',26',27',28-bis(p-ethylcalix[4]arene)-disilicon tris(p-xylene) clathrate
		49,1	90,3	36,1	
XUZTUH	dd(4)	49,8	92,4	34,4	25,26,27,28':25',26',27',28-bis(p-ethylcalix[4]arene)-disilicon bis(benzene) clathrate
		49,8	92,4	34,4	
RIRYEW	dd(4)	66,3	3,5	2,9	bis(p-t-butylcalix[4]arene)tetraethylene-potassium iodide dimethanol clathrate chloroform methanol solvate monohydrate
		66,1	0,7	3,1	
NICHAI	hh(1)	56,5	17,3	2,3	5,5'-bicalix[4]arene-25,25'26,26',27,27',28,28'-octol chloroform solvate
		53,5	10,4	2,9	
XELXUH	hh(1)	55,4	0,1	7,2	5,5'-bi(25,26,27,28-tetrahydroxycalix[4]arene) dichloromethane p-xylene clathrate
		56,0	5,3	2,8	

TUSWIN	dd(4)	62,8	83,8	10,0	$(\mu^2-\eta^4, \eta^4, \eta^4, \eta^4-\sigma^2, \sigma^2, \sigma^2, \sigma^2-$ 5,5',11,11',17,17',23,23'-octakis(2,4,4-trimethylpentan- 2-yl)-25,25':26, 26':27,27':28,28-tetrakis(ethane-1,2- dioxy)-bis(calix[4]arene))-di-thallium bis(hexafluorophosphate)
		62,8	83,8	10,0	

Hodnoty parametrů α , β , δ je možné vynést do trojrozměrného grafu, jako závislost všech tří parametrů, nebo pouze jako závislost dvou parametrů a graf tedy bude dvojrozměrný. Je důležité si uvědomit, že není-li struktura centrosymetrická, každý bis(kalix[4]aren) se v grafu zobrazí dvěma body a každý z nich tedy odpovídá jedné nezávislé kalix[4]arenové jednotce.

3.2.1 Bis(kalix[4]areny v 1,3-alternované konformaci

V případě bis(kalix[4]arenů) v 1,3-alternované konformaci se jako nejnázornější ukázalo porovnání závislostí parametru α na β , kdy je patrné vyčlenění jednoho shluku a výrazné odchylení zbylých dvou bodů (obrázek 3.18).

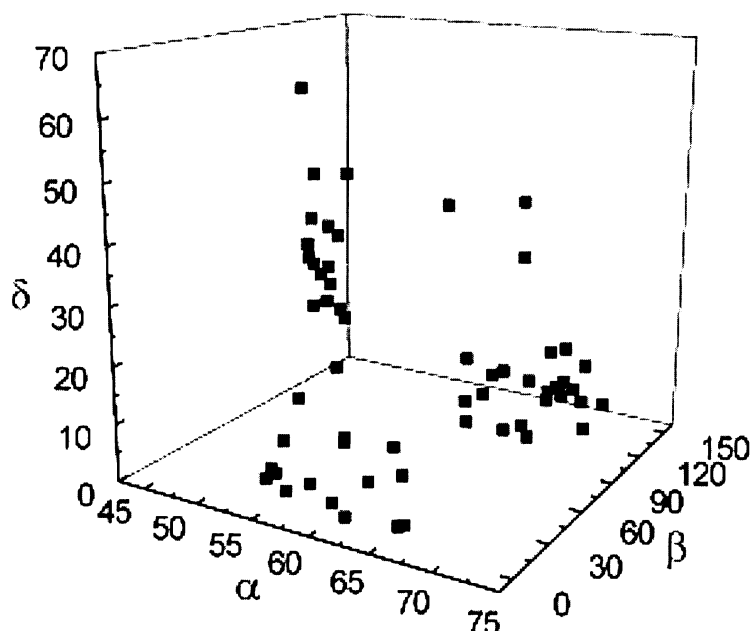


Obrázek 3.18: Vynesení závislosti parametru α na β do grafu u bis(kalix[4]arenů v 1,3-alternované konformaci (v°))

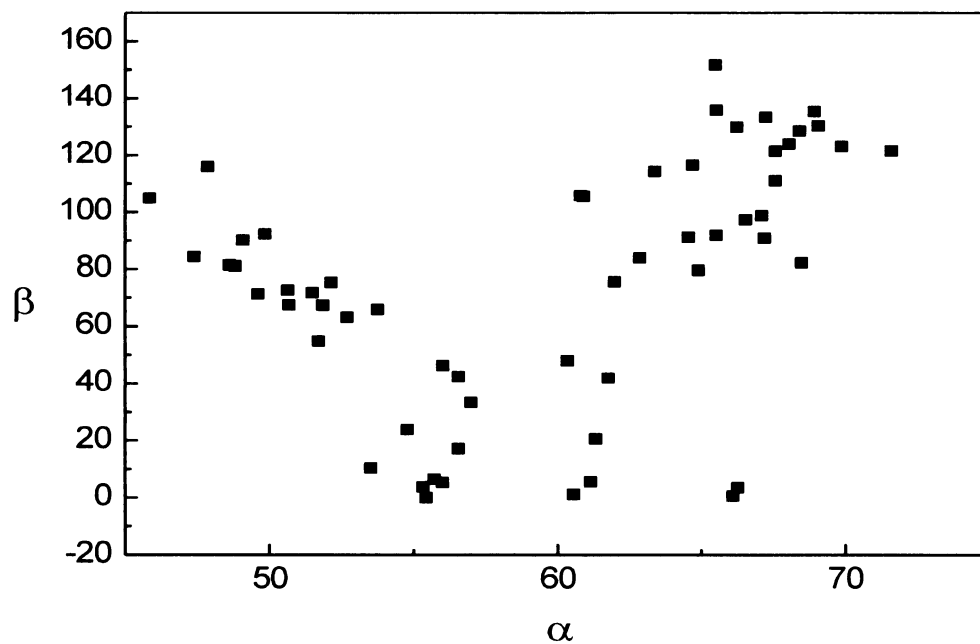
Body, které nejsou součástí „shluku“ jsou struktury FUNQEK ($\alpha= 213,5$; $\beta= 452,6$) a TAXSIU ($\alpha= 179,8$, $\beta= 318,3$). Centrosymetrická struktura FUNQEK se od ostatních liší deformací kalix[4]arenových jednotek ve směru velké hodnoty α , což je způsobeno π - π stackingem benzenových jader, která jsou nesena spojovacími jednotkami. Deformace je také způsobena chybějícími kyslíky v polohách 26, 26', 28 a 28' na kalix[4]arenových jednotkách. U struktury TAXSIU deformaci způsobuje také π - π stacking spojovacích jednotek, dále k ní přispívá stérická náročnost (způsobená právě π - π stackingem) , tzn. že dvě ethoxy skupiny na každé kalix[4]arenové jednotce nemohou vstoupit do prostoru vytvořeného spojovacími jednotkami.

3.2.2 Bis(kalix[4]areny) v cone konformaci

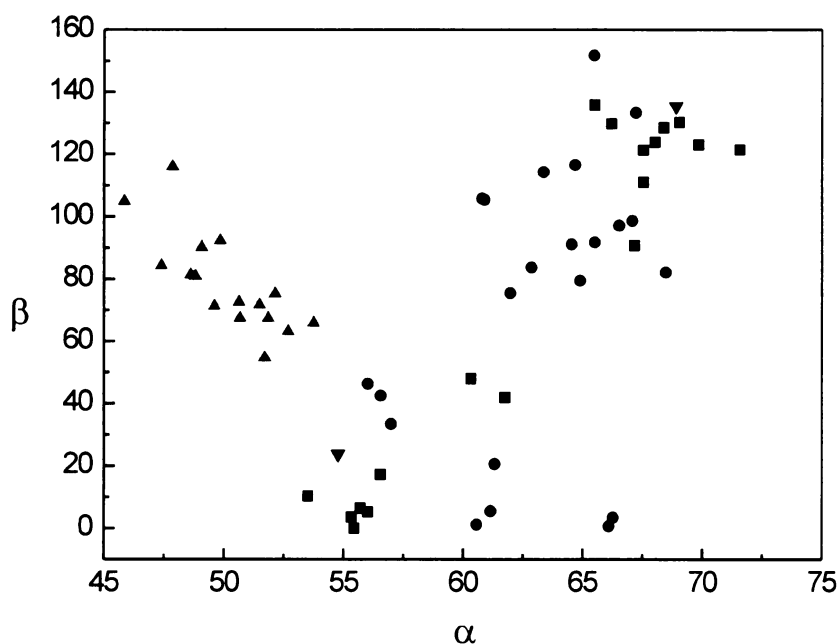
Vynesením hodnot parametrů α , β , δ v případě *cone* konformace do trojrozměrného grafu došlo k vyčlenění tří samostatných skupin (obrázek 3.19), což lze také přehledně vyjádřit vynesením závislosti parametru α na β (obrázek 3.20 a 3.21). Prvním uvažovaným důvodem vymezení tří poměrně separovaných „shluků“ by mohl být způsob spojení kalix[4]arenových jednotek; tzn. zda-li je spoj realizován hh či dd a nevymezují-li se sloučeniny spojené vazbami -O-Si-O- (obrázek 3.21).



Obrázek 3.19: Vynesení hodnot parametrů α, β, δ pro bis(kalix[4]areny) v cone konformaci do trojrozměrného grafu (v $^{\circ}$)



Obrázek 3.20: Vynesení závislosti parametru α na β do grafu pro bis(kalix[4]areny) v cone konformaci (v $^\circ$)

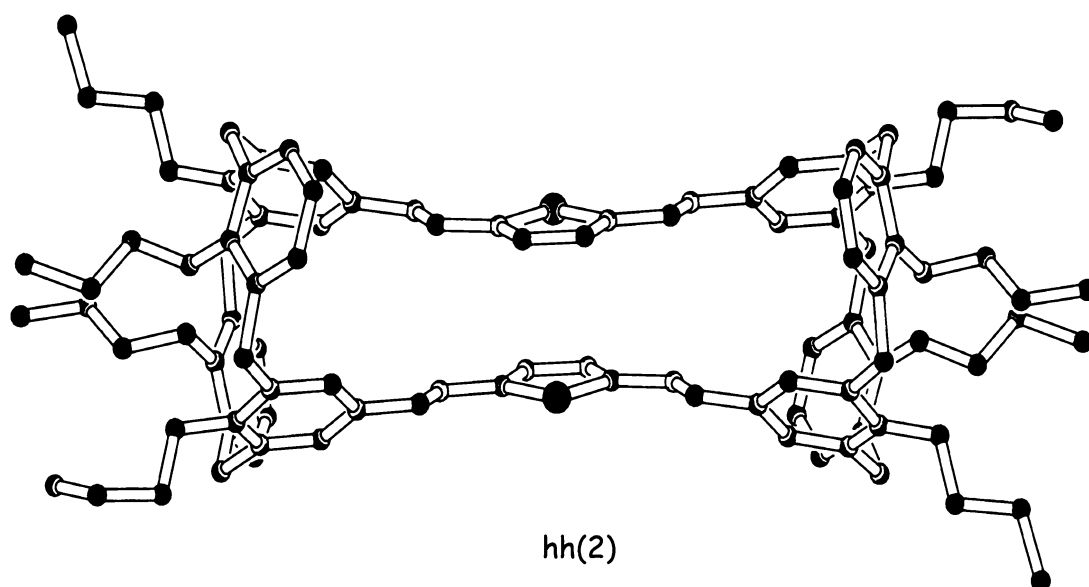


Obrázek 3.21: Obrázek 3.20, kde byly barevně vyznačeny způsoby spojení jednotlivých bis(kalix[4]arenu)- fialově jsou znázorněny kalix[4]arenové jednotky spojené prostřednictvím vazeb $-O-Si-O-$, červeně kalix[4]arenové jednotky spojené dolními kruhy, černě horními kruhy a modře spojení z horního kruhu na dolní

Z obrázku 3.21 je patrné, že došlo k jasnému oddělení kalix[4]arenových jednotek spojených prostřednictvím vazeb -O-Si-O-, jejichž geometrie je natolik odlišná, že tvoří samostatný „shluk“.

Dále je zřejmé, že způsob spojení kalix[4]arenových jednotek nemůže být rozhodujícím kritériem vymežujícím zbylé dvě skupiny. Kalix[4]arenové jednotky spojené hh, dd i dh je možné nalézt v obou „shlucích“. Zaměřila jsem se tedy na hodnoty β .

Shluk s vyššími hodnotami β obsahuje především nesymetrické kalix[4]arenové jednotky, protože symetrie kalix[4]arenového skeletu se se zvyšující hodnotou β snižuje. Jednou z příčin deformace skeletu může být π - π stacking spojovacích jednotek. Například u struktury XEWDAE, u níž je součástí spoje thiofen je π - π stacking velmi silný (obrázek 3.22).



Obrázek 3.22: π - π stacking spojovacích jednotek u struktury XEWDAE

Další možnou příčinou deformace je délka spoje. Příliš krátký spoj vynucuje určitou geometrii sloučeniny, jejíž změnou by došlo k porušení stability a rozrušení spojení (NEGMER, YONTAW). Deformace může být dále způsobena příliš objemnými substituenty, které nemohou zaujmout optimální polohu kvůli můstkovým skupinám (IFEMOV, ULOZAW). Vodíkové vazby také významně deformují kalix[4]arenový skelet (NABKEH).

Další skupinu tvoří bis(kalix[4]arenové) jednotky s nižšími hodnotami β , tedy

s relativně symetrickými skelety. Symetrie může být zvýšena v důsledku přítomnosti molekuly rozpouštědla v kavitě, tedy vytvoření klatrátu. Vznik tohoto klatrátu vynucuje symetrickou geometrii (IHUTIO, UHOYOF). Tato interakce není závislá na spojení kalix[4]arenových jednotek. Příliš dlouhé uhlíkaté můstky, bez přítomnosti heteroatomů, neschopné tedy tvořit vodíkové vazby, π - π stacking či jinak interagovat s dalšími skupinami, nemají také významný vliv na geometrii bis(kalix[4]arenu) (AKUVIL). Je-li spoj tvořen pouze jedním můstkem, pak takové spojení nic nevynucuje a symetrie není spojením ovlivněna (XELXUH).

3.2.2.1 Vliv koordinace kovového iontu na geometrii kalixarenových jednotek v cone konformaci

Komplexace kovového iontu do dutiny bis(kalix[4]arenu) může výrazně ovlivňovat symetrii kalix[4]arenových jednotek ať už ve smyslu zvýšení či snížení symetrie.

Jednou z možných příčin deformace skeletu, která však není podmíněna spojením, je přímá koordinace kovového kationtu π -interakcí s aromatickými jádry kalix[4]arenové jednotky. Kation kovu tak „nutí“ aromatická jádra, aby se k němu přiblížila a tím tedy deformuje kalix[4]arenovou jednotku. Například v případě struktury TUSWIN Tl^+ , které právě díky této interakce „nutí“ dva aromatické kruhy, aby se k němu přiblížili a tím snižuje symetrie kalix[4]arenové jednotky (obrázek 3.15).

Interakce s kationtem kovem však může mít i opačný efekt. Kovový kation, tím že vymezuje uspořádání kyslíkových atomů přímo vázaných na dolním okraji, způsobí „srovnání“ fenylových kruhů do relativně symetrického uspořádání. Kovový kation je tedy v tomto případě komplexován společnou kavitou. Možným příkladem je struktura RIRYEW, která ve společné dutině komplexuje K^+ (obrázek 3.13). Ačkoli kalix[4]arenové jednotky před komplexací zaujímaly strukturu *pinched-cone* ($\beta = 91,9$), po komplexaci draslíku došlo ke zvýšení symetrie tak významně, že hodnota parametru β byla u jedné kalix[4]arenové jednotky pouze 3,48 a u druhé 0,7.

Je tedy patrné, že spojení ovlivňuje geometrii jednotek bis(kalix[4]arenů) především prostřednictvím π - π stackingu, krátkou spojovací jednotkou, možným vznikem vodíkových vazeb či kation- π interakcí, a to ve směru snížené symetrie kalix[4]arenových jednotek. V případě komplexace kationtu kovu do společné kavity dochází naopak ke zvýšení symetrie. Další interakce, které ovlivňují symetrii

bis(kalix[4]arenů) nejsou podmíněny spojením a mohou tedy vznikat i u samostatných kalix[4]arenových jednotek.

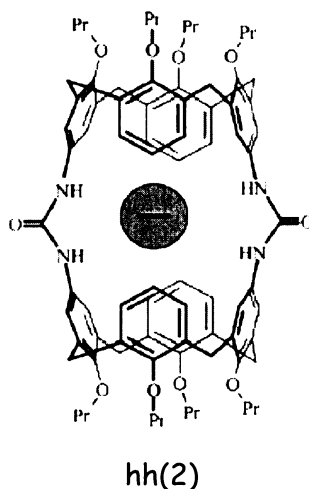
3.2.3 Potenciální komplexační schopnosti bis(kalix[4]arenů) ovlivněné typem spojovací jednotky

Typ spojovací jednotky výrazně ovlivňuje, zda bude bis(kalix[4]aren) vhodným ligandem pro anionty, kationty či neutrální látky.

Pro komplexaci látek bude pravděpodobně nejméně výhodná kavita vznikající spojením kalix[4]arenových jednotek prostřednictvím vazeb -O-Si-O- vzhledem k její omezené velikosti. Využívané jsou zejména kavity tvořené horními kruhy díky vzniku tzv. „koilátů“ [4, 6, 7, 14, 15, 16].

Kalix[4]areny spojené čtyřmi alifatickými spojovacími jednotkami, vznikající nejčastěji spojením dolních okrajů za vzniku etherové vazby pomocí odstupující tosylové skupiny, jsou nevýhodné kvůli sterickým zábranám. Ke komplexaci musí docházet buď templátově, tzn. že spoje se tvoří už kolem kovového iontu, nebo musí dojít k otevření dutiny a následné komplexaci [25].

U kalix[4]arenů spojených dvěma můstky záleží na povaze spojovací jednotky. U alifatického spoje dále rozhoduje zda obsahuje nějaký další heteroatom (S, N, O), který je schopen fungovat jako potenciální donorový atom při kondenzaci a může změnit rozložení dipólových momentů. Tento typ spojení se obvykle vyskytuje u biskalix[4]arenů spojených hh [30, 31, 32, 33, 34]. Je-li například spoj tvořen močovinou, může prostřednictvím vodíkových vazeb interagovat s anionty, protože spojovací jednotka nese skupiny schopné vytvářet vodíkové vazby (obrázek 3.23) [32].

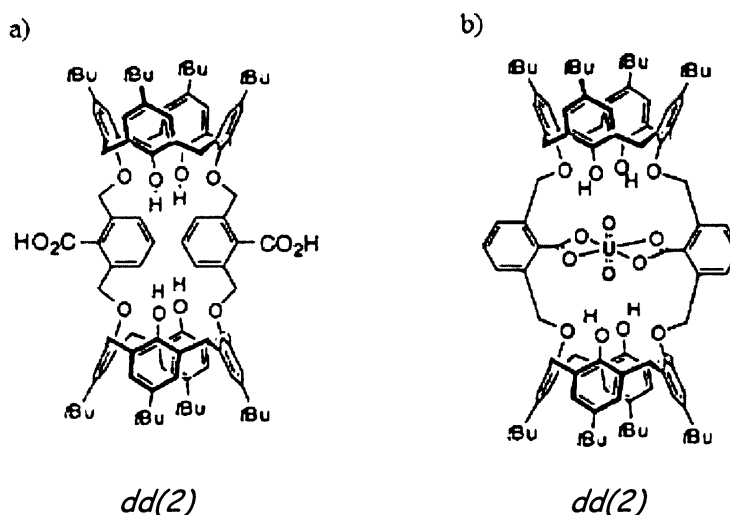


Obrázek 3.23: Interakce kavity s anionty vodíkovými vazbami [32]

Iminový spoj horních kruhů je také charakteristický selektivní komplexací stříbrných iontů [30].

Alifatická spojovací jednotka bez přítomnosti heteroatomu (většinou spojení dd), vzniklá nejčastěji spojením pomocí odstupující halogenidové či tosylové skupiny, obvykle interaguje s kationty alkalických kovů, zejména s draselným kationtem, protože vzniklá kavita, tvořená převážně kyslíkovými atomy „spaceru“, má podobný charakter jako kavity crownetherů, které jsou typickými selektivními ligandy pro alkalické kovy [15].

Bis(kalix[4]areny) obsahující ve svém spoji aromatický kruh nebo heterocyklus vznikají při syntéze využívající halogenidovou skupinu nebo nukleofilní charakter aminové skupiny. Velmi zajímavá je sloučenina zobrazená na *obrázku 3.24a* [29].

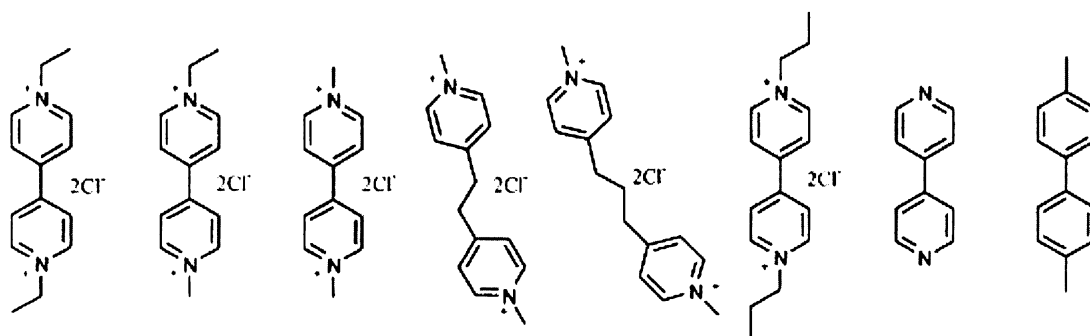


Obrázek 3.24: Strukturální vzorec sloučeniny schopné vázat UO_2^{2+} [29]

Její význam spočívá především ve schopnosti vázat prostřednictvím kyslíkových atomů a vodíkových vazeb uranylový kationt UO_2^{2+} . Bohužel však ještě nebyla určena krystalová struktura tohoto bis(kalix[4]arenu).

Další bis(kalix[4]areny) s aromatickým kruhem či heterocyklem ve spoji (Schiffovy báze- *obrázek 3.7*) jsou nejčastěji využívány jako hostitelé molekul nazývaných viologeny (1,1'- disubstituované- 4,4'- bipyridilové soli- *obrázek 3.25*) [31]. V této skupině látek spojovací jednotky vytvářejí svoji kavitu schopnou prostřednictvím π - π stackingu rozpoznávat různé aromatické molekuly schopné π - π stacking vytvářet a vázat do kavity. Doposud není známa žádná metoda popisující vznikající komplexy,

ale jiné metody nasvědčují, že vznikají stabilní „komplexy“. Stereochemie těchto látek by byla velmi zajímavá, bohužel však nejsou známy žádné struktury.



Obrázek 3.25: *Struktury hostujících molekul [31]*

Spojení jedním nebo třemi mosty není tak časté a komplexační vlastnosti těchto potenciálních ligandů nebyly podrobněji studovány.

Jako nejvýhodnější potenciální ligandy pro komplexaci kovů jsou pravděpodobně bis(kalix[4]areny) vznikající pomocí odstupující tosylové skupiny, jejichž dutina díky „crownetherovému charakteru“ vykazuje největší selektivitu pro alkalické kovy. Je-li součástí spoje skupina vystupující jako donor elektronů, pak jsou bis(kalix[4]areny) vhodnými ligady pro záporně nabitě skupiny.

4

Závěr

Cílem mé práce bylo shromáždit údaje o syntéze a struktuře bis(kalix[4]arenů) a na základě dat z CSD naznačit, jak spojení ovlivní geometrii výsledné molekuly. Syntetické postupy jejich přípravy jsem rozdělila do čtyř základních skupin. Pro kalix[4]areny spojené kratším řetězcem je zřejmě nejvýhodnější syntéza využívající odstupující tosylovou skupinu za vzniku etherové vazby, u delších je rozhodující, čím chceme aby byl spoj tvořen. Chceme-li, aby byl součástí spoje heterocyklus nebo aromatické jádro, pak je zřejmě výhodnější syntéza využívající nukleofilní charakter aminové skupiny, protože výtěžky jsou větší než-li u spojení využívající odstupující halogenidovou skupinu.

Symetrie kalix[4]arenových jednotek je spojenem ovlivněna zejména tehdy, může-li docházet k π - π stackingu spojovacích jednotek, je-li spoj realizován příliš krátkou spojovací jednotkou nebo zda-li je možný vznik vodíkových vazeb. V těchto případech jsou kalix[4]arenové jednotky „přinuceny“ k *pinched-cone* konformaci. Může však dojít také ke zvýšení symetrie a to zejména díky komplexaci kovového iontu do společné dutiny. Ostatní vlivy měnící geometrii sloučeniny nejsou pravděpodobně na spoji závislé.

Seznam citací k jednotlivým kodenům

V citované literatuře neuvádím původní články , ze kterých pocházejí struktury označené v práci CCDC kódy, protože jsem nepracovala s původními publikacemi, ale používala jsem data ze souborů cif získaných z databáze CSD. Uvádím zde proto seznam CCDC kódů a jejich citace k původní literatuře.

<i>struktura</i>	<i>citace</i>
AKUVIL	Kim S. K., Vicens J., Park K-M., Lee S. S., Kim J. S., <i>Tetrahedron Lett.</i> ,44, 993, 2003
AKUVEH	
AKUVOR	
EBUDIO 01	Webber P.R.A., Beer P.D., Chen G.Z., Felix V., Drew M.G.B., <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 125, 5774, 2003
UHOYOF	
FUNQEK	Bryan J. C., Haverlock T. J., Sachleben R. A., <i>Z. Kristallogr.- New Cryst. Struct.</i> , 215, 439, 2000
TAXSIU	Perez-Aldemar J.-A., Abraham H., Sanchez C., Rissanen K., Prados P., de Mendoza J., <i>Angew. Chem., Int. Ed. Engl.</i> , 35, 1009, 1996
NABKEH	Kim S. J., Jo M-G. Lee J. Y., Kim B.H., <i>Organic Letters</i> , 6, 1963, 2004
NEGMER	Struck O., Chrisstoffels L.A.J., Lugtenberg R.J.W., Verboom W., van Hummel G.J., Harkema S., Reinhoudt D.N., <i>J.Org.Chem.</i> , 62, 2487, 1997
XUFYUS	V., Lhotak P., Michlova V., Stibor I., Sykora J., <i>Tetrahedron</i> , 58, 7207, 2002
YONTAW	Arduini A., Fanni S., Manfredi G., Pochini A., Ungaro R., Sicuri A.R., Ugozzoli F., <i>J.Org.Chem.</i> , 60, 1448, 1995
CAZDAI	Asfari Z., Thuery P., Nierlich M., Vicens J., <i>Aust.J.Chem.</i> , 52, 343, 1999
HACYIU	Matthews S. E., Felix V., Drew M. G. B., Beer P. D., <i>Org. Biomol. Chem.</i> , 1, 1232, 2003
HACYOA	
IFEMOV	Matthews S.E., Schmitt P., Felix V., Drew M.G.B., Beer P.D., <i>J.Am.Chem.Soc.</i> , 124, 1341, 2002
IHUTIO	Webber P. R. A., Cowley A., Drew M. G. B., Beer P. D., <i>Chem.- Eur. J.</i> , 9, 2439, 2003
RIRYAS	Schmitt P., Beer P.D., Drew M.G.B., Sheen P.D., <i>Angew.Chem.,Int.Ed.Engl.</i> , 36, 1840, 1997
ULOZAW	Webber P. R. A., Cowley A., Beer P. D., <i>Dalton Trans.</i> , 3922, 2003

YEHQUX	Reddy P.A., Kashyap R.P., Gutsche C.D., Watson W.H., <i>Private Communication</i> , 2001
GOMPED	Wasikiewicz W., Rokicki G., Kielkiewicz J., Paulus E.F., Bohmer V., <i>Monatsh.Chem.</i> , 128, 863, 1997
ICOXAZ	Araki K., Watanabe T., Oda M., Hayashida H., Yasutake M., Shinmyozu T., <i>Tetrahedron Lett.</i> , 42, 7465, 2001
XAHNOJ	Bouoit-Montesinos S., Bassus J., Perrin M., Lamartine R., <i>Tetrahedron Lett.</i> , 41, 2563, 2000
XEWDAE	Hwang G.T., Kim B.Y., <i>Tetrahedron</i> , 58, 9019, 2002
XEWDEI	
BAGREH	Akine S., Sumitomo K., Nabeshima T., <i>Z.Kristallogr.-New Cryst.Struct.</i> , 216, 521, 2001
GIZRUC	Schmitt P., Beer P.D., Drew M.G.B, Sheen P.D., <i>Tetrahedron Lett.</i> , 39, 6383, 1998
IZUXIK	Nabeshima T., Saiki T., Sumitomo K., Akine S., <i>Tetrahedron Lett.</i> , 45, 4719, 2004
NEDDUV	Wolbers M.P.O., van Veggel F.C.J.M., Heeringa R.H.M, Hofstraat J.W., Geurts F.A.J., van F.J Hummel, Harkema S., Reinhoudt D.N., <i>Liebigs Ann.</i> , , 2587, 1997
HAGFEA	Delaigue X., Hosseini M.W., De Cian A., Fischer J., Leize E., Kieffer S., Van Dorsselaer A., <i>Tetrahedron Lett.</i> , 34, 3285, 1993
QADTAQ	Martz J., Graf E., Hosseini M.W., De Cian A., Fischer J., <i>J. Mater. Chem.</i> , 8,
QADTEU	2331, 1998
RISBOK	Hajek F., Hosseini M.W., Graf E., De Cian A., Fischer J., <i>Angew. Chem., Int. Ed. Engl.</i> , 36, 1760, 1997
TAYJOS	Hajek F., Graf E., Hosseini M.W., Delaigue X., De Cian A., Fischer J.,
TAYKAF	<i>Tetrahedron Lett.</i> , 37, 1401, 1996
XAVBIF	Martz J., Graf E., Hosseini M.W., De Cian A., Fischer J., <i>J. Chem. Soc., Dalton</i>
XAVBOL	<i>Trans.</i> , 3791, 2000
XAVBUR	
XUZTIV	Martz J., Graf E., Hosseini M.W., De Cian A., Kyritsakas-Gruber N., 5, 481,
XUZTOB	2002
XUZTUH	
NICHAI	Neri P., Bottino A., Cunsolo F., Piattelli M., Gavuzzo E., <i>Angew. Chem., Int. Ed. Emgl.</i> , 37, 166, 1998
XELXUH	Bottino A., Cunsolo F., Piattelli M., Gavuzzo E., Neri P., <i>Tetrahedron Lett.</i> , 41, 10065, 2000

TUSWIN

Matthews S.E., Rees N.H., Felix V., Drew M.G.B., Beer P.D., *Inorg.Chem.*, 42,
729, 2003

Literatura

- [1] Lhoták P., *Struktura a konformace kalix[n]arenů*. Dostupné online na [http://uoch.vscht.cz/Skupiny/Lhotak/my_webs/Struktura a konformace.htm](http://uoch.vscht.cz/Skupiny/Lhotak/my_webs/Struktura_a_konformace.htm)
- [2] Bavoux C., Baudry R., Dumazet-Bonnamour I., Lamartine R., Perrin M., *J Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 40, 221, **2001**
- [3] *Cambridge Structural Database*. Cambridge: Cambridge Crystallographic Data Center, **2003**
- [4] Lhoták P., Šťastný V., Zlatušková P., Stibor I., Michlová V., Tkadlecová M., Havlíček J., Sýkora J., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 65, 221, **2001**
- [5] <http://www.freshpatents.com/Novel-immobilized-calixarenes-and-related-compounds-and-process-for-their-production-dt20051117ptan20050255332.php>
- [6] Gutsche C., *Acc. Chem. Res.*, 16, 161, **1983**
- [7] Shinkai S., Ikeda A., *Chem. Rev.*, 97, 1713, **1997**
- [8] Gutsche C., *Calixarenes in Monographs in Supramolecular Chemistry*, Cambridge: the Royal Society Of Chemistry, **1989**
- [9] Bayer A., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 5, 1094, **1872**
- [10] Zinke A., Ziegler E., *Dtsch. Chem.Ges.*, 77, 264, **1944**
- [11] Lhoták P., Stibor I., *Calix[n]areny a příbuzné molekuly: in Molekulárn design*. Praha: Vydavatelství VŠCHT, **1997**
- [12] Palatinusová L., Bakalářská práce, Stereochemie komplexů kovů se substituovanými kalix[n]areny, **2005**
- [13] Klimentová J., Vojtíšek P., *Materials Structure*, 12, 151, **2005**
- [14] Klimentová J., Vojtíšek P., *J. Mol. Struct.*, in press
- [15] Kim S. K., Vicens J., Park K-M., Lee S. S., Kim J. S., *Tetrahedron Lett.* ,44, 993, **2003**
- [16] Webber P.R.A., Beer P.D., Chen G.Z., Felix V., Drew M.G.B., *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 5774, **2003**

- [17] Bryan J. C., Haverlock T. J., Sachleben R. A., *Z. Kristallogr.- New Cryst. Struct.*, 215, 439, **2000**
- [18] Perez-Aldemar J.-A., Abraham H., Sanchez C., Rissanen K., Prados P., de Mendoza J., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 35, 1009, **1996**
- [19] Wasikiewicz W., Rokicki G., Kielkiewicz J., Paulus E.F., Bohmer V., *Monatsh.Chem.*, 128, 863, **1997**
- [20] Neri P., Bottino A., Cunsolo F., Piattelli M., Gavuzzo E., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 37, 166, **1998**
- [21] Burai I., Tóth É., Bazin H., benmelouka m., Jászberényi Z., Helm L., Merbach A. E., *The Royal Society of Chemistry, Dalton Trans.*, 629, **2006**
- [22] Matthews S. E., Felix V., Drew M. G. B., Beer P. D., *Org. Biomol. Chem.*, 1, 1232, **2003**
- [23] Matthews S.E., Rees N.H., Felix V., Drew M.G.B., Beer P.D., *Inorg.Chem.*, 42, 729, **2003**
- [24] Matthews S.E., Schmitt P., Felix V., Drew M.G.B., Beer P.D., *J.Am.Chem.Soc.*, 124, 1341, **2002**
- [25] Schmitt P., Beer P.D., Drew M.G.B., Sheen P.D., *Angew.Chem.,Int.Ed.Engl.*, 36, 1840, **1997**
- [26] Webber P. R. A., Cowley A., Beer P. D., *Dalton Trans.*, 3922, **2003**
- [27] Webber P. R. A., Cowley A., Drew M. G. B., Beer P. D., *Chem.- Eur. J.*, 9, 2439, **2003**
- [28] Araki K., Watanabe T., Oda M., Hayashida H., Yasutake M., Shinmyozu T., *Tetrahedron Lett.*, 42, 7465, **2001**
- [29] Schmitt P., Beer P.D., Drew M.G.B, Sheen P.D., *Tetrahedron Lett.*, 39, 6383, **1998**
- [30] Struck O., Chrisstoffels L.A.J., Lugtenberg R.J.W., Verboom W., van Hummel G.J., Harkema S., Reinhoudt D.N., *J.Org.Chem.*, 62, 2487, **1997**
- [31] Hwang G.T., Kim B.Y., *Tetrahedron*, 58, 9019, **2002**
- [32] Stastny V., Lhotak P., Michlova V., Stibor I., Sykora J., *Tetrahedron*, 58, 7207, **2002**
- [33] Wolbers M.P.O., van Veggel F.C.J.M., Heeringa R.H.M, Hofstraat J.W., Geurts F.A.J., van F.J Hummel, Harkema S., Reinhoudt D.N., *Liebigs Ann.*, , 2587, **1997**
- [34] Kim S. J., Jo M-G. Lee J. Y., Kim B.H., *Organic Letters*, 6, 1963, **2004**

- [35] Hajek F., Hosseini M.W., Graf E., De Cian A., Fischer J., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 36, 1760, **1997**
- [36] Delaigue X., Hosseini M.W., De Cian A., Fischer J., Leize E., Kieffer S., Van Dorsselaer A., *Tetrahedron Lett.*, 34, 3285, **1993**
- [37] Hajek F., Graf E., Hosseini M.W., Delaigue X., De Cian A., Fischer J., *Tetrahedron Lett.*, 37, 1401, **1996**
- [38] Martz J., Graf E., Hosseini M.W., De Cian A., Fischer J., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3791, **2000**
- [39] Martz J., Graf E., Hosseini M.W., De Cian A., Fischer J., *J. Mater. Chem.*, 8, 2331, **1998**
- [40] Martz J., Graf E., Hosseini M.W., De Cian A., Kyritsakas-Gruber N., 5, 481, **2002**