

# Krunski eteri, kriptandi i sferandi

---

Jurišić, Mirjana

Undergraduate thesis / Završni rad

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Chemistry / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:182:303307>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2023-09-25**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Department of Chemistry, Osijek](#)



SVEUČILIŠTE J. J. STROSSMAYERA U OSIJEKU

ODJEL ZA KEMIJU

PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJE

**Krunski eteri, kriptandi i sferandi**

Crown ethers, criptands and spherands

ZAVRŠNI RAD

Kolegij: Anorganska kemija

Mentor: doc. dr. sc. Tomislav Balić

Student: Mirjana Jurišić

Osijek, 2019.

## SAŽETAK

Krunski eteri spadaju u skupinu spojeva koji se zovu makrociklički spojevi. Karakterizira ih prstenasta struktura koja se sastoji od niza eterskih jedinica između kojih se mogu nalaziti i heteroatomi poput dušika, sumpora, itd. Najviše su proučavani zbog sposobnosti stvaranja kompleksnih spojeva s raznim ionima metala. U takvom kompleksnom spoju ion metala je „gost“ a krunski eter je „domaćin“. Krunski eter određene veličine prstena favorizira kompleksiranje određenog iona metala. Ta pojava se naziva „templatnim efektom“ te zahvaljujući njemu je moguće unaprijed odrediti strukturu kompleksnog spoja koja će savršeno odgovarati veličini metalnog iona. Primjer takvog domaćina su sferandi, koji su visokoselektivni prema ionima kalija te se zbog toga koriste u određivanju koncentracije kalija u krvi bolesnika. Budući da mogu kompleksirati i anione metala- alkalide, kriptandi su primjenu našli u ionskoj kromatografiji i anionskoj polimerizaciji.

Ključne riječi: krunski eteri, kriptandi, sferandi, Pedersen, templatni efekt, kation, anion, kompleksni spoj, domaćin-gost, makrociklički spojevi

## ABSTRACT

Crown ethers are a class of compounds that are called macrocycles. They have ring structure that consists of ether units which can alternate with heteroatoms such as nitrogen, sulphur, etc. The most studied property of crown ethers is their ability to complex various ions. In such compound metal ion is guest and crown ether is host. Crown ether of different ring size favor complexation with different metal ion. This concept is called „template effect“ so one can design crown structure that will perfectly fit with metal ion. Example of this type of host are spherands that are highly selective toward potassium ions so they are turned into sensors for detection of  $K^+$  concentration in blood serum. Because of their ability to complex metal anions- alkalides cryptands are used in ion chromatography and anionic polymerization.

Key words: crown ethers, cryptands, spherands, Pedersen, template effect, cation, anion, complex compound, host-guest, macrocycles

## SADRŽAJ:

1. UVOD.....	str.1
2. KRUNSKI ETERI.....	str.2
2.1. OTKRIĆE KRUNSKIH ETERA.....	str.2
2.2. STRUKTURNE KARAKTERISTIKE.....	str.2
2.3. NOMENKLATURA KRUNSKIH ETERA.....	str.3
2.4. METODA SINTEZE.....	str.4
2.5. TEMPLATNI EFEKT.....	str.5
2.6. KOMPLEKSIRANJE.....	str.6
2.7. METODE ZA ODREĐIVANJE I MJERENJE KATIONA KOMPLEKSA.....	str.7
2.8. PRIMJENA.....	str.7
3. KRIPTANDI.....	str.9
3.1. KRIPTANDI METALNIH KATIONA.....	str.9
3.2. KRIPTATI S PROTONOM.....	str.10
3.3. KRIPTATI S AMONIJEVIM IONOM I ORGANSKIM KATIONIMA.....	str.10
3.4. KRIPTATI S ANIONIMA.....	str.11
3.5. PRIMJENA KRIPTANADA.....	str.12
4. SFERANDI.....	str.14
4.1. KLASE SFERANADA.....	str.14
4.2. KROMOGENSKI IONOFOR.....	str.16
5. ZAKLJUČAK.....	str.17
6. LITERATURA.....	str.18

## 1. UVOD

Krunski eteri su organski spojevi prstenaste strukture koji u sebi sadrže ponavljajuće eterske jedinice. Prsten se sastoji od 12 i više atoma od kojih neki mogu biti i heteroatomi kao npr. dušik, sumpor, itd. Jedna od glavnih karakteristika krunskih etera je njihova sposobnost da sa kationima metala tvore kompleksne spojeve. Krunski eteri mogu formirati stabilne komplekse sa alkalijskim metalima kao npr. natrijem i kalijem, ali također mogu kompleksirati i amonijev ion, diazonijev ion, te neutralne molekule. Selektivnost krunskih etera prema određenom kationu raste sa stupnjem strukturne uređenosti molekule. U kriptandima je prsten premošten sa mostovima koji u sebi sadrže atome dušika, a u sferandima je struktura i uređenost molekule još složenija pa im je i selektivnost kompleksiranja viša.

## 2. KRUNSKI ETERI

### 2.1. OTKRICE KRUNSKIH ETERA

Otkriće krunskih etera se pripisuje Charlesu Pedersenu. On je pokušavao sintetizirati aciklički spoj kojeg bi iskoristio kao katalizator u polimerizacijskim reakcijama. Predvidio je strukturu u kojoj bi hidroksilne grupe fenola mogle biti deprotonirane, te bi zatim mogle reagirati sa ionom metala. No, međutim, kemijski spoj kojeg je izolirao u svojoj strukturi nije imao hidroksilne skupine, ali je mogao reagirati sa ionima metala. Zaključio je da izolirani kemijski spoj ima prstenastu strukturu, a ne acikličku, te mu dao naziv dibenzo-18-kruna-6. To je otvorilo vrata proučavanju makrocikličkih spojeva različitih veličina prstena, strukturnih elemenata i heteroatoma. Za svoje otkriće Pedersen je dobio Nobelovu nagradu 1987. koju je podijelio sa Donald J. Cramom i Jean-Marie Lehnom.

### 2.2. STRUKTURNE KARAKTERISTIKE

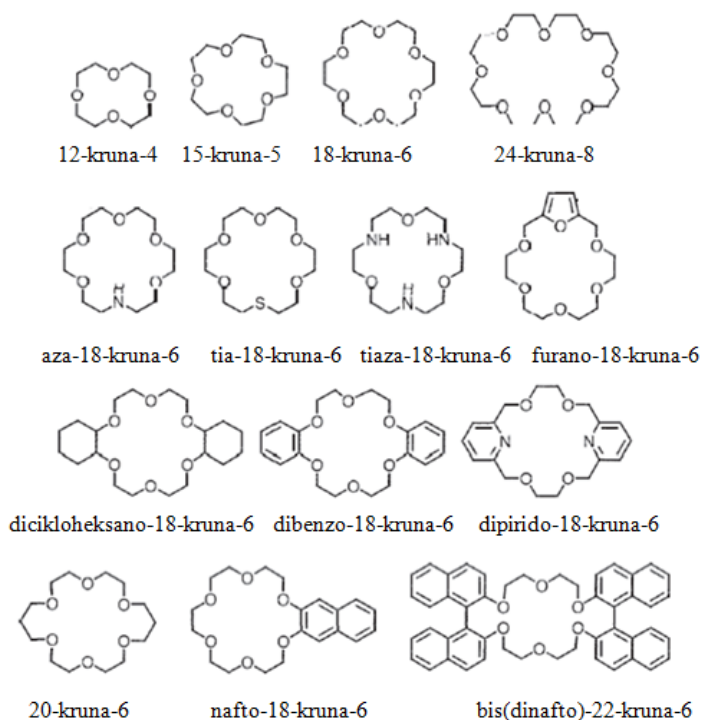
Krunski eteri pripadaju skupini makrocikličkih spojeva. Takve spojeve karakterizira prsten od 12 i više ugljikovih atoma u kojemu su prisutne jedinice od dva ugljikova atoma, međusobno odvojene sa heteroatomima ( 4 i više). U makrociklima koji stvaraju kompleksne spojeve sa alkalijskim metalima prevladavaju atomi kisika kao heteroatomi, dok u onima koji stvaraju kompleksne spojeve sa metalima prijelazne skupine elemenata nalazi se dušik. U nekim makrociklima jedinica od 2 ugljikova atoma, koja se nalazi između heteroatoma, može biti dio aromatskog sustava kao npr. benzen, naftalen, piridin).

Najčešće korišteni alifatski krunski eteri su oni koji u svojoj strukturi imaju etilen-oksidnu jedinicu ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ). Razlozi su mnogobrojni: sinteza je jednostavna, početni materijal je lako dostupan pa je i cijeli proces ekonomičan. Korištenje etilen-oksidne jedinice ima još jednu prednost- svaki treći atom je donorni-atom pa šupljina makrocikla postaje bogata elektronima. U slučaju korištenja metilen-oksidnih jedinica( $\text{OCH}_2$ ) bilo bi više donornih atoma, no takva struktura ne bila stabilna. Ukoliko bi se za izradu makrocikla koristile propilen-oksidne jedinice ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ) došlo bi do nepoželjnih konformacijskih interakcija.

Općenito, problemi konformacije u makrociklu se povećavaju s brojem ugljikovih atoma između heteroatoma.

### 2.3. NOMENKLATURA KRUNSKIH ETERA

Makrociklički spoj koji se sastoji od šest etilen-oksidnih jedinica  $[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_6]$  prema IUPAC nomenklaturi ima naziv 1,4,7,10,13,16-heksaoksaciklodekan. Razni heteroatomi i strukturni elementi bi dodatno zakomplicirali ovakav nepraktičan naziv. Budući da izgledom „okrunjuju“ kation, Pedersen je predložio da se ovakva skupina spojeva zove „krunski eteri“. Tako eter formule  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_6$  se zove 18-kruna-6, a eter formule  $(\text{C}_2\text{H}_2\text{O})_5$  se zove 15-kruna-5. Ukoliko je etilen-oksidna jedinica dio katehola spoj dobiva naziv benzo- $3n$ -kruna- $n$  u kojem „ $3n$ “ predstavlja ukupan broj atoma u makrocikličkom prstenu, a „ $n$ “ je broj heteroatoma. (Slika 1).



Slika 1.: Prikaz krunskih etera i njihovih trivijalnih naziva

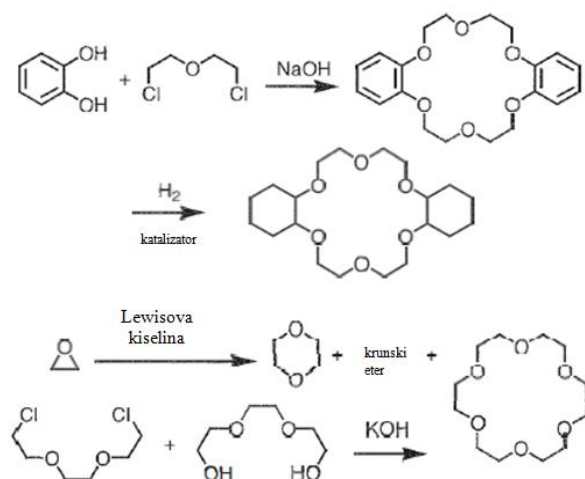
Problem takve nomenklature je nedostatak točnosti i preciznosti. Naime, u spoju naziva dicikloheksano-18-kruna-6, ne može se odrediti jesu li dva cikloheksanska prstena spojena, razdvojena jednom etilen-oksidnom jedinicom, ili se nalaze na krajevima makroprstena. Do problema dolazi i kad je prisutno više supstituenata u prstenu. Ipak, koristi se naziv kojeg je



predložio Pedersen jer su sustavna imena izrazito nepraktična, a kako bi se izbjegle nesuglasice, pored naziva se obično prilaže i ilustracija krunskog etera.

## 2.4. METODA SINTEZE

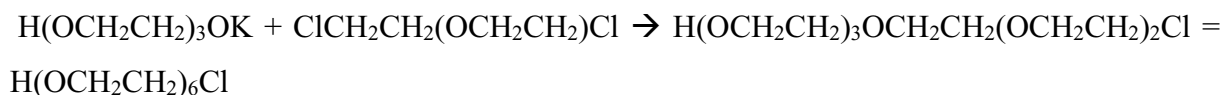
Nesupstituirane krune kao npr. 15-kruna-5 se mogu pripraviti ciklooligomerizacijom oksirana u kiselim uvjetima. Nastali produkti se mogu razdvojiti destilacijom. Većinski produkt je dioksan, ali prinos krunskih etera se može manipulirati na način da se reakcijskoj smjesi dodaju alkalijski metali različitih veličina. Nesupstituirane krune se mogu pripremiti reakcijom diolnog dijela molekule sa komplementarnim fragmentom dihalida koji je aktiviran za supstitucijsku reakciju. U sintezi dibenzo-18-kruna-6 koju izveo Pedersen, reagirali su  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  i katehol (1,2-dihidroksibenzen) sa  $\text{NaOH}$  u *n*-butanolu kao otapalu. Nastali makrociklički spoj je izoliran kao bijela krutina. Ukoliko se želi pripraviti makrociklički spoj koji u sebi sadrži jednu podcikličku jedinicu, to se može učiniti koristeći diol i dihalid ili ditosilate odgovarajuće veličine. Tako, na primjer, reakcija između 2,5-*bis*(hidroksimetil)furana i pentaetilen glikol ditosilate će dati furano-18-kruna-6, kao što je prikazano na slici (slika 2). Makrociklički spojevi kao što su azakrune se mogu pripraviti reakcijom između diamina i diacil klorida. Nastali ciklički spoj *bis*-amid se zatim reducira sa npr.  $\text{LiAlH}_4$  kako bi se dobio ciklički diamin.



Slika 2. : Shema sintetskog puta dibenzo-18-kruna-6, dicikloheksano-18-kruna-6 i 18-kruna-6

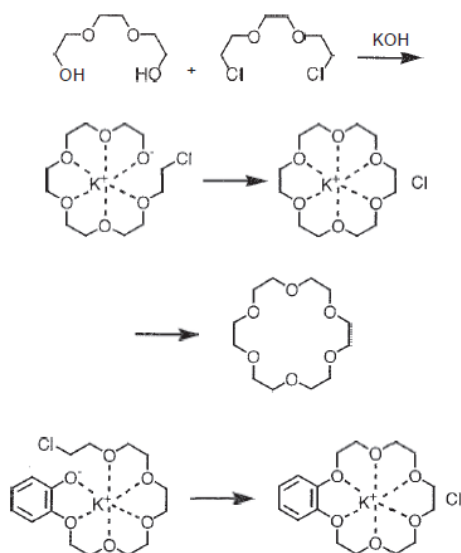
## 2.5. TEMPLATNI EFEKT

Krunski eteri tvore kompleksne spojeve na način da se točno rasporede oko kationa. Ukoliko ne postoji princip organizacije u makrociklu, formiranje velikih prstenastih struktura ne bi bilo moguće. Reakcija trietilen glikola sa trietilen glikol kloridom u prisutnosti KOH započinje nastankom etera:



Slijedeći korak u sintezi najvjerojatnije je daljnje proširivanje međuprodukta kako bi nastao  $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_9\text{OH}$ . Nadalje, dvije molekule  $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_6\text{Cl}$  se mogu spojiti dajući  $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{12}\text{Cl}$ . Ovo je proces polimerizacije i nastaju lanci različitih duljina. Proces je favoriziran jer je veća vjerojatnost za molekulu da se spoji drugom molekulom, nego sa krajem svoga lanca.

Ideja „templatnog efekta“ počiva na dvije zamisli. Prva je da prisutnost kationa uzrokuje visoki stupanj organizacije krune oko tog kationa (Slika 3). Druga zamisao je da kationi različitih veličina favoriziraju formiranje prstena određenih veličina. U ciklooligomerizaciji etilen oksida, može se izdvojiti nešto više 15-kruna-5 kada se u reakcijsku smjesu doda  $\text{Na}^+$ , dok u slučaju dodatka  $\text{K}^+$  može se izdvojiti 18-kruna-6.

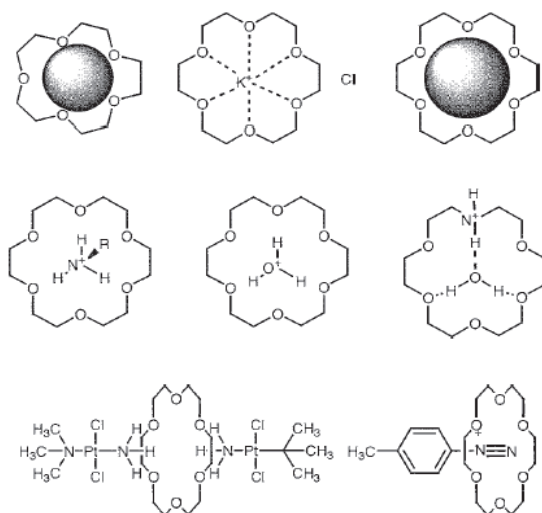


Slika 3 : Prikaz ciklizacije kako bi se formirao krunski eter potpomognuto kompleksiranjem kationa

## 2.6. KOMPLEKSIRANJE

Krunski eteri tvore kompleksne spojeve s kationima metala. U prstenu, alkilne jedinice su okrenute prema van tako da je vanjski dio prstena hidrofoban, dok su prema unutrašnjosti prstena okrenuti heteroatomi čineći ju hidrofilnom. Kation odgovarajuće veličine može se smjestiti u šupljinu i formirati kompleksni spoj. U slučaju kada su veličina šupljine i promjer kationa identični, kation će biti ugrađen u prsten. Kada je prsten veći od kationa, prsten će se orijentirati na način da kontakti između donorskih skupina i iona budu na odgovarajućoj udaljenosti. U slučaju da je veličina kationa veća od promjera prstena, kation će „sjesti“ na prsten ili će biti zarobljen između dva prstena.

Organski kationi se mogu vezati sa krunskim eterima. Makroprsten od kisikovih atoma se može ponašati kao akceptor  $\pi$ -veze. Naizmjenično poredani atomi kisika u 18-kruna-6 tvore tri N—H $\cdots$ O veze sa amonijevim ionom. Hidronijev ion, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> ima približno jednaku geometriju kao i R—NH<sub>3</sub><sup>+</sup> i stvara slične komplekse. Na slici 4 je prikaz struktura nekih kompleksa. Gornji red prikazuje tipično kompleksiranje alkalijskih metala. Sfera i makrociklična struktura predstavljaju kompleksni spoj između 15-kruna-5 i Na<sup>+</sup>. Srednji red prikazuje vodikove veze kompleksa amonijevog iona, hidronijevog iona te protoniranu azakrunu koja kompleksira vodu. Treći red prikazuje tzv. „sekundarnu sferu kompleksa“. Atom dušika je djelomično pozitivan zbog Pt—N veze, pa je struktura Pt—NH<sub>3</sub> vjerojatnija onoj R—N<sup>+</sup>H<sub>3</sub>. Desna struktura je prikaz kompleksa s arendiazonijevim kationom.



Slika 4.: Kompleksiranje krunskog etera s raznim kationima „domaćina“

## 2.7. METODE ZA ODREĐIVANJE I MJERENJE KATIONA KOMPLEKSA

Kompleksiranje iona i krunskih etera se može odrediti u otopini, ali također i u plinovitoj i krutoj fazi. Kemija kompleksa se uglavnom proučava u otopinama. Reakcija kompleksiranja se može općenito prikazati jednadžbom :

„Domaćin“ + „gost“  $\leftrightarrow$  kompleksni spoj

Bitno je, dakle, kvantitativno odrediti kompleksni spoj. Ako se zna količina kompleksnog spoja koji nastaje u reakciji i položaj ravnoteže, može se odrediti i konstanta ravnoteže pri danim uvjetima mjerenja.

Za određivanje konstante ravnoteže nastajanja kompleksa može se primijeniti metoda u kojoj se koriste ion-selektivne elektrode i odgovarajući voltmetar.

Razvijena je i metoda ekstrakcije kako bi se odredili strukturni faktori koji određuju kompleksiranje metalnog iona i protonirane aminokiseline. Najprije se pripremi vodena otopina natrijevog pikrata. Zbog prisutnosti trinitrofenoksidnog iona otopina je žute boje. Potencijalna molekula „domaćin“ se otopi u  $\text{CHCl}_3$  i dvije faze se pomiješaju zajedno. Molekula „domaćin“ će ekstrahirati kation iz soli pikrata. Uspješnost ekstrakcije se može kvantitativno odrediti pomoću UV spektroskopije, ukoliko se pretpostavi da količina pikratnog aniona, koja se izmjeri, je proporcionalna količini ekstrahiranog kationa. Zbog toga se ova metoda zove „tehnika ekstrakcije pikrata“.

Uspješno se može i napraviti enantioselektivno kompleksiranje između molekula kiralnog „domaćina“ i molekula racemičnog „gosta“. Jedan enantiomer feniletilamonijevog kationa se može selektivno kompleksirati koristeći optički čistu *bis*(binafto)-22-kruna-6. Racemična vodena otopina amonijeve soli i kiralna kruna koja je otopljena u  $\text{CHCl}_3$  se promućkaju zajedno. Ukoliko je favoriziran nastanak jednog od dva diastereomerna kompleksa onda se on može detektirati npr. nuklearnom magnetnom rezonancijom.

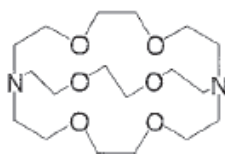
## 2.8. PRIMJENA

Prvotna uporaba krunskih etera je bila za kompleksiranje metala. Otkriveno je da se u njihovu strukturu mogu upakirati i kromoforne grupe. Naime, ukoliko apsorpcija svjetlosti dovodi do konformacijskih promjena u makrociklu, moguće je kontrolirati selektivnost prilikom

kompleksiranja. To je dovelo do sinteze krunskih etera koji se koriste kao boje (eng. crown ether dyes) i krunskih etera osjetljivih na svjetlosni podražaj.

### 3. KRIPTANDI

Ubrzo nakon što je Pedersen otkrio krunske etere, Jean-Marie Lehn je otkrio kriptande dok je proučavao procese koji se događaju u živčanom sustavu. Utvrdio je da je kompleksiranje kationa metala puno učinkovitije ukoliko ligand sa svojom šupljinom ima sferičan( 3D) oblik, a ne kružni (2D ) kao što je to slučaj kod krunskih etera. To je dovelo do sinteze prvog kriptanda koji je nazvan kriptat. (slika 5). Takav kriptand je pokazao veliku stabilnost, te veliku selektivnost prema kationima kalija.

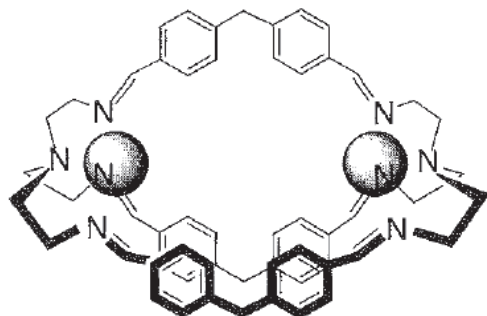


Slika 5.: Diazaheksaoksa makrobiciklički kriptand [2.2.2]

#### 3.1. KRIPTANDI METALNIH KATIONA

Nakon njihovog otkrića, sintetizirani su mnogi kriptandi različitih promjera šupljina i veličina premoštenih lanaca. Time su stvoreni kriptandi koji su se mogli kompleksirati sa većinom metala u periodnom sustavu. Kriptandi manje veličine pokazuju selektivnost prema kationima litija i natrija, dok oni kriptandi koji sadrže razne heteroatome ( npr. dušik, kisik) mogu kompleksirati katione prijelaznih metala i lantanoide.

Slijedeći korak u stvaranju kriptanada složenijih struktura se dogodio kada je sintetiziran ligand koji je mogao kompleksirati više kationa odjednom. Takav je heksaamin kriptand (slika 6). Rentgenskom strukturnom analizom je utvrđeno da se kationi bakra nalaze na krajevima šupljine, te da su tetrakoordinirani.



Slika 6.: Homodinuklearni kompleks heksaamin kriptanda

### 3.2. KRIPTATI S PROTONOM

Kriptand [1.1.1] je bilo teško izolirati jer je većinski produkt dimerizacijske reakcije bio makrociklički tetraamid. No, protonirani kriptand [1.1.1] je stabilan te ga je moguće izolirati. To je zbog toga jer veže proton u svoju unutarmolekularnu šupljinu. Diprotonirani kriptat [1.1.1],  $2\text{H}^+$ , je još stabilniji, te ga je teško deprotonirati. U novije vrijeme je sintetizirana klasa kriptanada koji još snažnije vežu proton za sebe. Primjer takvog makrocikla je tetraazatriciklo kriptand. Takvu „protonsku spužvu“<sup>1</sup> je vrlo teško deprotonirati, čak i sa jakim bazama.

### 3.3. KRIPTATI S AMONIJEVIM IONOM I ORGANSKIM KATIONIMA

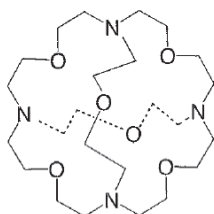
Makrociklički kriptand (Slika 8) stvara stabilne kriptate s amonijevim ionom. Razlog tome su vodikove veze, koje se stvaraju između premoštenih atoma dušika kriptanda i vodikovih atoma u amonijaku. Stabilnosti pridonose i elektrostaske interakcije koje se događaju između ostalih heteroatoma liganda i parcijalnih naboja u amonijevom ionu.

Kako bi se postiglo efikasnije kompleksiranje s amonijevim ionima u obzir se uzimaju i interakcije koje se događaju između  $\pi$  elektrona, kationa i vodikovih veza. Sintetiziran je ligand (slika 9) i proučavano je njegovo vezanje s amonijevim ionom. Rentgenskom

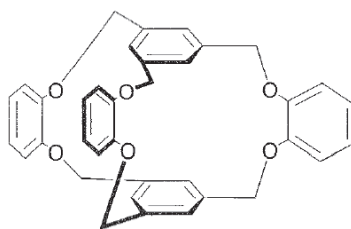
<sup>1</sup> Protonske spužve su organske molekule koje u sebi sadrže N-oksidge. Naziv su dobili zbog svoje sposobnosti prihvaćanja tj. „upijanja“ protona pa se toga koriste kao katalizatori u kemijskim reakcijama.

strukturnom analizom je utvrđeno da su benzenski prsteni razmješteni oko kationa tako da se omoguće povoljne interakcije između kationa i  $\pi$ -elektrona.

Pripravljene su i makrotricički ligandi cilindričnog oblika za kompleksiranje s diazonijevim solima. U svojoj strukturi imaju mostove različite dužine kako bi se omogućilo specifično spajanje supstrata odgovarajuće duljine ( $n=2-12$ ).



Slika 8.: Tetraaza-heksaoksamakrotricični kriptand



Slika 9.: Receptor za anion u obliku kaveza

### 3.4. KRIPTATI S ANIONIMA

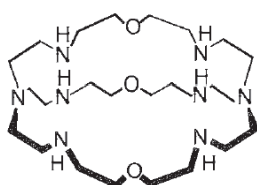
Mnogi poliaza makrociklički spojevi su sintetizirani i proučavani. Ovi ligandi pokazuju dobre karakteristike kompleksiranja sa većim poliatomskim anionima (fosfati, sulfati, adenozin fosfati, tartarati itd.). U slučaju malih sferičnih halidnih iona efikasno kompleksiranje će se postići uporabom makrobicikličke strukture. Tako na primjer, oktaazakriptand u heksaprotoniranom obliku pokazuje veću selektivnost prema fluoridnom ionu nego prema kloridnom.

Mnogi poliazakriptandi su pripremljeni kondenzacijom između triaminotrietilamina (*tren*) i raznih dikarboksialdehida. Ovakva kondenzacija Schiffovih baza [2+3] daje visoke prinose poliazakriptanada.

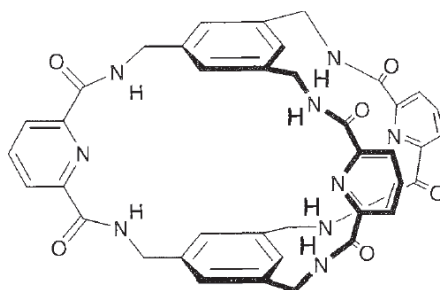


Veliki promjer šupljine u kriptandu (Slika 10) omogućuje novi pristup u koordinaciji aniona, tzv. „kaskadno povezivanje aniona“. U prvom koraku ligand sa svojom *tren* podjedinicom se veže s dva Cu(II) kationa. U drugom koraku, dolazi do vezanja aniona u aksijalnu praznu šupljinu koja se nalazi između dva Cu(II) kationa. Mnoge kristalografske snimke potvrđuju takav razmještaj aniona između kationa metala.

Zanimljiv pristup u vezanju aniona je uporaba N–H··· $\pi$  vodikovih veza. U spoju (Slika 11) se može primjetiti da protoni amida su orijentirani prema unutrašnjosti šupljine te mogu stupiti u interakciju s  $\pi$ -elektronskim sustavom aniona.



Slika 10.: Oktaaza-trioksa kriptand



Slika 11.: Receptor za anion u formi kaveza

### 3.5. PRIMJENA KRIPTANADA

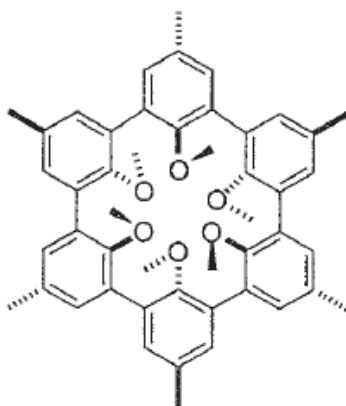
Obzirom da imaju stabilizirajući efekt na anione, našli su primjenu u izolacijama. Tako su otkriveni alkalidi<sup>2</sup>. Mnogi polianionski klasteri su izolirani zahvaljujući vezanju i stabilizaciji sa kriptandima alkalijskih kationa.

<sup>2</sup> Alkalidi su kemijski spojevi u kojima je alkalijski metal u -1 oksidacijskom stanju. Primjer alkalida su Na<sup>-</sup>, K<sup>-</sup>, Rb<sup>-</sup>.

Kriptandi su našli primjenu u raznim područjima. Razlog tomu je njihova komercijalna dostupnost. Tako se proučava njihova primjena u stabilizaciji neuobičajnih oksidacijskih stanja, ekstrakciji kationa iz otopina, analizi metala u tragovima, provođenje metala kroz membrane, itd.

#### 4. SFERANDI

Ubrzo nakon otkrića krunskih etera, došlo je do otkrića kriptanada, i zatim sferanada. Jedno od glavnih obilježja ovih spojeva je preorganizacija. Tipični predstavnik ove skupine spojeva je sferand (Slika 12) . Otkrio ih je Donald J.Cram za što je dobio Nobelovu nagradu 1987.

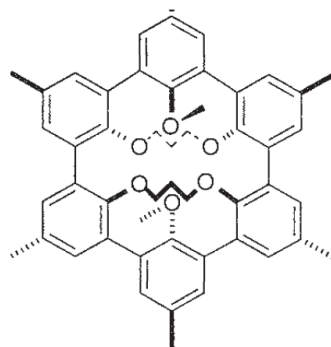


Slika 12.: Sferand

##### 4.1. KLASE SFERANADA

Sferandi u svojoj strukturi mogu imati mostove. Prisutnost mostova u strukturi dovodi do promjene oblika i veličine šupljine pa se pritom i neki atomi kisika pomiču bliže „domaćinu“, a neki udaljavaju. To se može zamijetiti kod sferanada sa kationom litija- u slučaju koordinacije s 5 kisikovih atoma efektivni promjer  $\text{Li}^+$  je 1.28 Å, dok je u slučaju koordinacije sa 7 kisikovih atoma taj promjer 1.72Å.

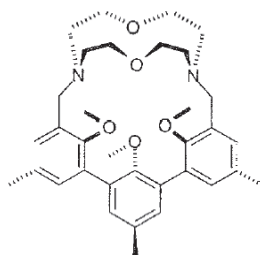
Sferandi, kao ionofori s najvišim stupnjem preorganizacije, pokazuju najveću selektivnost prilikom kompleksiranja od svih domaćina koji se vežu sa kationima alkalijskih elemenata. Njihova iznimna stabilnost se očituje i u brzini dekompleksiranja- kod sferanda s litijem ( slika 12) potrebno ga je zagrijavati do 400 K u otopini MeOH/voda kako bi se dekompleksirao. U slučaju sferanda s litijem ( slika 13) ni takvi ekstremni uvjeti ne mogu dovesti do dekompleksiranja.



Slika 13. Sferand

Slijedeća klasa su hemisferandi. U njima je barem polovica liganada preorganizirano. U svojoj strukturi sadrže korand (krunski eter) te njihov broj u makrociklu može varirati. Metoksi skupina u središnjem aromatskom prstenu se može zamijeniti sa nekim funkcionalnim grupama kao npr. nitro, N-oksidna, amidna i esterska. Na taj način se mogu proučavati njihova svojstva kompleksiranja. Pokazalo se da hemisferandi stvaraju najstabilnije komplekse sa  $\text{Na}^+$  i  $\text{K}^+$ .

Kriptahemisferandi su slični hemisferandima, ali umjesto koranda sadrže kriptand. Ostatak „gosta“ je visoko preorganizirana sferandna jedinica. Kriptahemisferand (slika 14) se za  $\text{Na}^+$  veže kao heptakoordinirani ligand. Sa zemnoalkalijskim metalima stvaraju izrazito stabilne komplekse što pokazuje i vrijednost energije vezanja od 19-21 kcal/mol.



Slika 14.: Kriptahemisferand

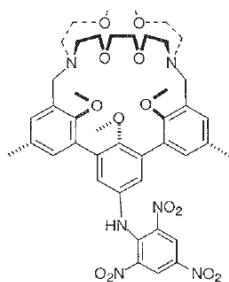
Mnoge druge klase sferanada su otkrivene. Ukoliko se cikličke jedinice uree upakiraju u strukturu sferanada, dobije se nova podklasa sferanada koja ima zanimljive i jedinstvene karakteristike. S amonijevim gostima se kompleksiraju slabije nego s alkalijskim

kationima. Razlog tome je što alkalijski kationi se mogu vezati sa šest atoma kisika iz liganada, dok se amonijevi gosti mogu vezati samo s tri. Zbog toga cikličke jedinice uree se mogu koristiti za stvaranje kompleksnog spoja s amonijevim ionom.

## 4.2. KROMOGENSKI IONOFOR

Jedan od ciljeva u primjeni supramolekularnih struktura je stvaranje senzora za određenog gosta. Poseban izazov predstavlja određivanje  $K^+$  u krvnom serumu. Problem je u tome što je koncentracija  $Na^+$  100 puta veća nego koncentracija  $K^+$ . Nadalje, problem predstavlja i veličina kationa- oba su slične veličine pa je teško dizajnirati domaćina u čiju šupljinu neće ući i  $Na^+$ . Rješenje se može postići dizajniranjem „Domaćina“ koji će biti komplementaran prema  $K^+$  i pokazivati visoku selektivnost prema istome na način da se domaćina prevede u senzor. Radi praktičnosti, trebalo bi doći i do promjene boje kada se domaćin veže s  $K^+$ . Postizanje ravnoteže bi se trebalo dogoditi brzo, kako se rezultati takvih analiza ne bi čekali danima. Zbog toga je sintetiziran kriptahemisferand (Slika 15) i uporaba mu je komercijalizirana. On je 1500 puta selektivniji za  $K^+$  u odnosu na  $Na^+$  te se ravnoteža postiže brzo. Njegova pKa vrijednost je 7,05 u prisutnosti KBr, i 7,75 u prisutnosti NaBr.

Takva razlika omogućuje da se kompleksiranje  $K^+$  prati kolorimetrijski u prisutnosti 100 puta veće količine  $Na^+$ .



Slika 15: KromogenSKI ionofor

## 5. ZAKLJUČAK

Krunski eteri su makrociklički spojevi koji se najviše proučavaju zbog svoje sposobnosti kompleksiranja mnogih kemijskih vrsta. Zbog toga su našli primjenu u mnogim područjima kao npr. u stabilizaciji neuobičajenih oksidacijskih stanja, transferu kationa kroz membrane, detoksikaciji od radioaktivnih metala, analizi metala u tragovima, ionskoj kromatografiji, kromo- i fluoro- ionoforima. Primjenu su našli i u organskoj kemiji i to u poboljšanju topljivosti metalnih kationa u organskim otapalima, aktivaciji aniona, transferu kroz faze te polimerizaciji aniona.

## 6. LITERATURA

1. J.L.Atwood, J.W.Steed, „Encyclopedia of Supramolecular Chemistry“ , New York: Marcel Dekker,Inc, **(2004)**
2. B.Dietrich,P.Viout,J.-M.Lehn, „Macrocyclic Chemistry- Aspects of Organic and Inorganic Supramolecular Chemistry“, Weinheim:VCH Publishers **(1993)**
3. D.Parker, „Macrocyclic Synthesis: A Practical Approach“, Oxford: Oxford University Press **(1996)**
4. J.J.Christensen,J.O.Hill,R.M.Izatt, *Science*, **174**, (1971), 459-467
5. T.M.Fyles, B.Zeng, *Supramolecular Chemistry*, **10**, (1998), 143-153
6. B.Dietrich, *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, **1**, (1996), 153-210
7. T.Minami,S.Shinkai,O.Manabe, *Tetrahedron Letter*, **23**, (1982), 5167-5170