



Politechnika Wroclawska

Wydział Chemiczny

# Synteza i właściwości polimerów zawierających kalikspirole

Rozprawa doktorska

Andrzej Kaładkowski

promotor: dr hab. inż. Andrzej W. Trochimczuk

WROCLAW 2006

## SPIS TREŚCI

<b>Streszczenie</b> .....	6
<b>1. Przegląd literatury</b> .....	8
1.1. Polimery funkcjonalne w sorpcji.....	8
1.1.1. Sorbenty specyficzne i niespecyficzne.....	8
1.1.2. Jonity .....	10
1.1.3. Żywice kompleksujące i chelatujące.....	12
1.2. Żywice jonowymienne i chelatujące z ligandami makrocyklicznymi .....	17
1.2.1. Związki makrocykliczne .....	17
1.2.2. Polimery zawierające porfiryny .....	20
1.2.3. Polimery zawierające etery i tioetery koronowe oraz kryptandy.....	22
1.2.4. Polimery zawierające kaliksareny .....	26
1.2.5. Podsumowanie .....	31
1.3. Kalikspirole .....	33
1.3.1. Wstęp.....	33
1.3.2. Charakterystyka cząsteczek kalikspiroli. Kalikspirole a porfiryny.....	34
1.3.3. Synteza kaliks[4]piroli .....	38
1.3.4. Otrzymywanie pochodnych kaliks[4]piroli przez modyfikację chemiczną makrocyklu .....	43
1.3.5. Otrzymywanie kaliks[n]piroli ( $n > 4$ ) .....	46
1.3.6. Heterokalikspirole .....	48
1.4. Właściwości kompleksujące kalikspiroli .....	51
1.4.1. Specyfika oddziaływań i budowa kompleksów kalikspiroli .....	51
1.4.2. Wpływ budowy kalikspiroli na właściwości kompleksujące.....	58
1.4.3. Wpływ wielkości kawerny na właściwości kompleksujące kalikspiroli .....	60
1.5. Kierunki wykorzystania kalikspiroli jako selektywnych receptorów .....	63
1.5.1. Kalikspirole jak chemosensory .....	63
1.5.2. Kalikspirole w elektrodach jonoselektywnych .....	65
1.5.3. Kalikspirole jako ligandy w nośnikach do HPLC.....	67
1.6. Podsumowanie .....	69
<b>2. Cel pracy</b> .....	72

<b>3. Część eksperymentalna</b> .....	73
3.1. Odczynniki .....	73
3.2. Oznaczenia właściwości fizykochemicznych substancji .....	75
3.2.1. Chłonność rozpuszczalników .....	75
3.2.2. Zawartość chloru .....	75
3.2.3. Zawartość azotu .....	76
3.2.4. Zawartość siarki .....	77
3.2.5. Zawartość grup hydroksyfenylowych .....	77
3.2.6. Analiza elementarna pierwiastków w związkach małowcząsteczkowych .....	78
3.2.7. Widma w podczerwieni .....	78
3.2.8. Widma jądrowego rezonansu magnetycznego ( <sup>1</sup> H NMR) .....	78
3.2.9. Atomowa spektrofotometria absorpcyjna (ASA) .....	78
3.2.10. Wyznaczanie stężenia jonów Hg(II) z wykorzystaniem elektrody jodkowej .....	78
3.2.11. Oznaczanie stężenia anionów w acetonitrylu za pomocą elektrod jonoselektywnych .....	79
3.3. Pomiary właściwości sorpcyjnych polimerów .....	80
3.3.1. Obliczanie parametrów sorpcji jonów .....	80
3.3.2. Pomiar właściwości sorpcyjnych polimerów wobec anionów w acetonitrylu .....	81
3.3.3. Pomiar właściwości sorpcyjnych wobec kationów metali w roztworach wodnych ...	82
3.4. Syntezy związków małowcząsteczkowych .....	83
3.4.1. Synteza <i>meso</i> -tetra( <i>p</i> -hydroksyfenylo)- <i>meso</i> -tetrametylokaliks[4]pirolu (3) .....	83
3.4.2. Synteza 4,4-di(2-pirolu)-1-pentanolu (41) .....	84
3.4.3. Synteza 2,5-bis(2-propanolu)tiofenu (23) .....	84
3.4.4. Synteza kaliks[4]pirol[2]tiofenu (42) .....	84
3.4.5. Synteza <i>meso</i> -tetra[(4-(benzoksywinylo)fenylo)]- <i>meso</i> -tetrametylokaliks[4]pirolu (43) .....	85
3.4.6. Synteza 5,5-di(2-pirolu)-1-heksenu (44) .....	85
3.4.7. Synteza 2,2-di(2-pirolu)propanu (45) .....	86
3.4.8. Synteza <i>meso</i> -(1-butenylo)-metylo- <i>meso</i> -heksametylokaliks[4]pirolu (46) oraz <i>meso</i> -di-(1-butenylo)-dimetylo- <i>meso</i> -tetrametylokaliks[4]pirolu (47) .....	86
3.5. Syntezy żywic chelatujących .....	87
3.5.1. Otrzymywanie kopolimeru chlorek winylobenzylu/diwinylobenzen .....	87
3.5.2. Otrzymywanie żywic chelatujących przez immobilizację kaliks[4]pirolu 3 (seria A) .....	88

3.5.3. Otrzymywanie żywic chelatujących przez immobilizację kaliks[4]pirol[2]tiofenu (seria B)	42 88
3.5.4. Otrzymywanie żywic chelatujących przez kondensację kaliks[4]pirolu 3 z formaldehydem (seria C)	88
3.5.5. Otrzymywanie żywic chelatujących metodą polimeryzacji rodnikowej kaliks[4]piroli (seria D)	89
<b>4. Wyniki i dyskusja</b>	<b>90</b>
4.1 Strategie przyjęte przy syntezie polimerów zawierających kalikspirole	90
4.2. Charakterystyka małowcząsteczkowych kalikspiroli	93
4.3 Synteza żywic chelatujących	99
4.3.1 Otrzymywanie żywic zawierających kalikspirole metodą immobilizacji na nośniku (serie A i B)	101
4.3.2 Otrzymywanie żywic zawierających kalikspirole metodą kondensacji (seria C)	108
4.3.3 Otrzymywanie żywic zawierających kalikspirole metodą polimeryzacji rodnikowej (seria D)	113
4.3.4. Podsumowanie	119
4.4. Właściwości sorpcyjne polimerów zawierających kalikspirole wobec anionów w acetonitrylu	120
4.4.1. Ocena właściwości sorpcyjnych polimerów zawierających kalikspirole, wyznaczenie współczynników podziału	123
4.4.2. Izotermy sorpcji anionów przez żywice zawierające kalikspirole	128
4.4.3. Kinetyka sorpcji anionu fluorkowego na żywicach zawierających kalikspirole	135
4.4.4. Selektywność żywic zawierających kalikspirole wobec par anionów w acetonitrylu	138
4.4.5. Podsumowanie	140
4.5. Właściwości sorpcyjne polimerów zawierających kaliks[4]pirol[2]tiofen wobec kationów w roztworach wodnych	141
4.5.1. Ocena właściwości sorpcyjnych żywicy B4 wobec kationów metali, wyznaczenie współczynników podziału	142
4.5.2. Izotermy sorpcji kationów metali szlachetnych na żywicy B4	144
4.5.3. Kinetyka sorpcji metali szlachetnych na żywicy B4	147
4.5.4. Selektywność w sorpcji par kationów na żywicy B4	148
4.5.5. Wymywanie zasorbowanych metali z żywicy B4	149
4.5.6. Stabilność żywicy B4 w cyklach sorpcji i desorpcji metali szlachetnych	151

4.5.7. Podsumowanie .....	152
<b>5. Podsumowanie i wnioski</b> .....	<b>154</b>
<b>6. Literatura</b> .....	<b>160</b>

**STRESZCZENIE**

W pracy zaprezentowano syntezę usieciowanych polimerów zawierających makrocykliczne ligandy pirolowe – kalikspirole, ich charakterystykę oraz właściwości kompleksujące wobec prostych anionów nieorganicznych w środowisku niewodnym i kationów metali w roztworach wodnych.

Na potrzeby pracy otrzymano kilka małowcząstkowych kaliks[4]piroli z grupami bocznymi zdolnymi do polimeryzacji rodnikowej (podwójne wiązanie), polikondensacji lub immobilizacji cząsteczki na nośniku polimerowym (grupa *p*-hydroksyfenylowa). Otrzymano także sześcioczłonowy związek makrocykliczny, kaliks[4]pirol[2]tiofen (heterokalikspiro), zawierający cztery jednostki pirolu i dwie jednostki tiofenu, z grupami bocznymi umożliwiającymi immobilizację na nośniku.

Do syntezy polimerów zawierających kalikspirole zastosowano metody immobilizacji cząsteczek ligandu na nośniku polimerowym, kondensacji z formaldehydem oraz rodnikowej kopolimeryzacji kalikspiroli z podwójnym wiązaniem z innymi monomerami.

Przez immobilizację ligandów na nośniku polimerowym (suspensyjny kopolimer chlorku winylobenzylu i diwinylobenzenu (VBC/DVB), zawierający 0,5% wag. DVB) otrzymano żywice chelatujące zawierające kaliks[4]pirole (seria A) oraz heterokalikspirole (seria B), otrzymując materiały o zawartości ligandu do 0,61 mmol/g dla serii A i 0,29 mmol/g dla serii B, po 7 dniach modyfikacji nośnika w DMF, w obecności K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Drogą kondensacji kaliks[4]pirolu z grupami *p*-hydroksyfenylowymi z formaldehydem otrzymano żywice o zawartości ligandu około 1 mmol/g (seria C), regulując czas utwardzania żywicy (od 30 min. do 24 h). Zmiana czasu utwardzania skutkowałą zmianą chłonności rozpuszczalników (woda, acetonitryl) przez żywice, co powiązano ze stopniem usieciowania tych materiałów.

Metodą kopolimeryzacji rodnikowej kaliks[4]piroli posiadających podwójne wiązania z metakrylanem metylu i diwinylobenzenem otrzymano żywce o zawartości ligandu 0,21 mmol/g (D1) oraz 0,13 mmol/g (D2). Nie udało się jednak przeprowadzić homopolimeryzacji monomerów kalikspiroli.

Wszystkie otrzymane materiały wykazały zdolność sorpcji anionów ze środowiska niewodnego (acetonitryl), potwierdzając tym samym dane literaturowe na temat właściwości kompleksujących małowcząstkowych ligandów (tworzenie wiązań wodorowych poprzez protony pirolu). Żywice wykazały zależność zdolności sorpcyjnych od budowy ligandu i

struktury sieci polimerowej. Największe wartości współczynników podziału w sorpcji statycznej odnotowano dla fluorków, mniejsze dla chlorków, bromków i cyjanków, natomiast jodki były kompleksowane jedynie przez żywice posiadające obszerny ligand kaliks[4]pirol[2]tiofenu.

Największe wartości sorpcji wykazały żywice serii C (do 0,774 mmol F<sup>-</sup>/g), co wiąże się z faktem, że składając się one wyłącznie z jednostek kaliks[4]piroli połączonych mostkami metylenowymi i dimetylenoeterowymi. Dobre właściwości sorpcyjne wykazały żywice otrzymane przez immobilizację, dzięki obecności ligandów na powierzchni polimerów, natomiast żywice otrzymane przez kopolimeryzację rodnikową posiadają słabe właściwości sorpcyjne, ze względu na małą zawartość kalikspirolu oraz trudności w dostępie anionów do miejsc kompleksowania w usieciowanej strukturze tych polimerów.

Polimery zawierające kaliks[4]pirole (serie A, C i D) wykazują znaczną selektywność wobec fluorków w badaniach selektywności z udziałem par anionów (fluorek z innym anionem), oraz brak wpływu jodków na sorpcję fluorków, natomiast żywica z heterokalikspirole (seria B) wykazuje słabsze selektywności i posiada zdolność kompleksowania jodków w parze z fluorkami.

Żywica zawierająca heterokalikspirol, obok właściwości wiązania anionów w acetonitrylu, wykazała także zdolność kompleksowania kationów metali w roztworach wodnych z udziałem par elektronowych przy atomie siarki w jednostkach tiofenu. Żywica wykazała znaczne powinowactwo do kationów metali szlachetnych (Au(III), Ag(I), Pt(II), Pt(IV), Pd(II)), dzięki obecności atomów siarki w ligandzie, nie wykazując przy tym zdolności kompleksowania innych łatwo polaryzowalnych kationów metali o większym promieniu jonowym (Cd(II), Pb(II), Tl(I)), ze względu na niedopasowanie ich rozmiarów do rozmiarów makrocyklicznego ligandu. Największe powinowactwo zaobserwowano dla złota(III), którego sorpcja wiąże się z redukcją do formy metalicznej i osadzaniem się warstewki metalu na powierzchni polimeru. Osiągane wartości sorpcji dla złota (powyżej 1,7 mmol/g) są ponad trzykrotnie większe od wartości sorpcji dla pozostałych kationów metali.

## 1. PRZEGLĄD LITERATURY

Szybki rozwój technologii w ubiegłym stuleciu zaowocował rozwojem nowych, coraz trwalszych i doskonalszych materiałów. Wiele z tych materiałów to tworzywa polimerowe, ale polimery na początku XXI wieku to nie tylko materiały konstrukcyjne. Materiały z nich wytwarzane spotyka się w każdej niemal dziedzinie życia – od oczyszczania wody, poprzez medycynę po nośniki informacji.

Bardzo szybko dostrzeżono możliwości wykorzystania polimerów w zastosowaniach innych niż konstrukcyjne. Jednym z takich zastosowań było uzdatnianie wody z pomocą wymiennicy jonowych, stosowane już w pierwszych dekadach XX wieku. Od końca drugiej wojny światowej polimery specjalne (nazwane tak w odróżnieniu od polimerów stosowanych jako tworzywa konstrukcyjne) intensywnie ewoluowały, stając się istotnym czynnikiem dynamizującym rozwój wielu dziedzin przemysłu. Na ogromną skalę są dziś wykorzystywane jako katalizatory, materiały umożliwiające odsalanie i oczyszczanie wody, odzysk cennych substancji czy usuwanie zanieczyszczeń [1]. Polimery specjalne dzisiaj to także nośniki leków, materiały do dializy, soczewki kontaktowe, pamięci holograficzne a nawet materiały przewodzące [2].

Niniejszy przegląd dotyczy niewielkiego fragmentu zastosowań polimerów funkcjonalnych, o budowie umożliwiających sorpcję lub/i wymianę określonych jonów i cząsteczek chemicznych. W dużej części dotyczy on polimerów posiadających ligandy makrocykliczne, takich jak etery koronowe, porfiryny czy kaliksareny, będących od kilku dekad obiektem szczególnie intensywnych badań wśród naukowców zajmujących się chemią polimerów, selektywną ekstrakcją czy dynamicznie rozwijaną ostatnio chemią supramolekularną. W dalszej części przeglądu przedstawiona zostanie charakterystyka związków będących przedmiotem badań niniejszej pracy: makrocyklicznych pochodnych pirolu – kalikspirolu. Zaprezentowane zostaną dane dotyczące budowy tej klasy związków, ich właściwości kompleksujące oraz kierunki zastosowań. Pozwoli to przedstawić przesłanki do podjęcia badań w kierunku określonym tematem pracy oraz zdefiniować jej cele.

### 1.1. POLIMERY FUNKCJONALNE W SORPCJI

#### 1.1.1. Sorbenty specyficzne i niespecyficzne

Terminem sorpcja określa się wiązanie określonej substancji na powierzchni ciała stałego lub cieczy (adsorpcja) lub w całej objętości fazy będącej sorbentem (absorpcja). Zjawiska te mogą



choć nie muszą, zachodzić jednocześnie i mieć charakter oddziaływań czysto fizycznych (sorpcja fizyczna) lub mieć charakter wiązania chemicznego, zachodzi wówczas chemisorpcja [3]. Chemisorpcja związana jest z oddziaływaniami specyficznymi sorbatu z sorbentem, takimi jak oddziaływania indukcyjne, wiązania wodorowe czy oddziaływania elektrostatyczne. Te ostatnie zachodzą w przypadku sorpcji jonów i określane są mianem wymiany jonowej lub sorpcji jonowymiennej. Chemisorpcja na ciele stałym wiąże się z obecnością na powierzchni lub w całej objętości sorbentu określonych ugrupowań funkcyjnych, mogących tworzyć wiązania z sorbatem, obecnym w fazie ciekłej lub gazowej. W szczególności mogą to być zdysocjowanie grupy funkcyjne, umożliwiające wymianę jonową w jonitach, czy też grupy o charakterze ligandów, zdolne do tworzenia wiązań koordynacyjnych z jonami obecnymi w roztworze.

Sorbentami mogą być ciecze, zachodzi wówczas proces ekstrakcji ciecz-ciecz lub ciecz-gaz, oraz ciała stałe, wśród nich najczęściej wykorzystywane są węgle aktywne, naturalne bądź modyfikowane glinokrzemiany oraz sorbenty polimerowe.

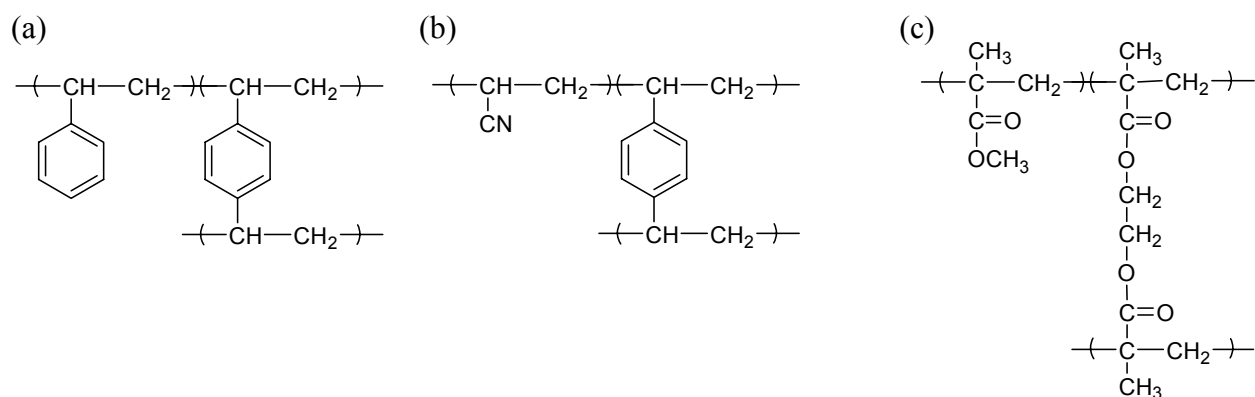
Od kilku dekad intensywnie rozwijane są sorbenty polimerowe, będące najczęściej usieciowanymi kopolimerami o rozwiniętej powierzchni [1,2]. Mają one przewagę nad stosowanymi powszechnie węglami aktywnymi dzięki łatwości regeneracji w łagodnych warunkach, nie wymagają także – w przeciwieństwie do węgla aktywnych – aktywacji przed następnym użyciem. Do wad tych materiałów zaliczyć można mniejszą, w porównaniu do węgla, powierzchnię właściwą i ograniczoną możliwość zastosowania w rozpuszczalnikach organicznych.

Sorbenty polimerowe mogą wykorzystywać oddziaływania niespecyficzne (dyspersyjne), nazywane są wówczas niespecyficznymi, oraz różnego rodzaju oddziaływania specyficzne, wynikające z obecności grup funkcyjnych, umożliwiające tworzenie wiązań wodorowych czy jonowych; są wówczas nazywane sorbentami specyficznymi [2].

Większość dostępnych handlowo sorbentów niespecyficznych to kopolimery styren/diwinylobenzen (S/DVB) o znacznej zawartości środka sieciującego lub poli(diwinylobenzen) (PDVB). Sorbenty takie mają znaczną powierzchnię właściwą, dochodzącą do 1000 m<sup>2</sup>/g, uzyskaną dzięki obecności znacznych ilości środka sieciującego i odpowiednich rozpuszczalników w mieszaninie polimeryzacyjnej, a także odpowiednią strukturę porów, która decyduje o właściwościach sorpcyjnych materiału (za które odpowiedzialne są głównie pory o małych rozmiarach) oraz o szybkość transportu przez ziarna polimeru (która zależy od obecności dużych porów) [1,2,4].

Przykładami sorbentów niespecyficznych są żywice Amberlite XAD-1 (S/DVB) i Amberlite XAD-4 (PDVB), produkty firmy Rohm and Haas. Typowym zastosowaniem tych sorbentów jest

usuwanie związków hydrofobowych z wody, np. fenoli, pestycydów czy węglowodorów. Wykorzystuje się przy tym zależność, że związki hydrofobowe są dobrze sorbowane z polarnego rozpuszczalnika (w tym przypadku wody) przez niepolarny sorbent. Z kolei Amberlite XAD-7 jest sorbentem specyficznym, otrzymywanym z estrów akrylowych, posiadającym polarne grupy funkcyjne. Jest bardziej polarny od polimerów styrenowych i ma zdolność sorpcji zarówno związków hydrofobowych z wody jak i hydrofilowych z rozpuszczalników organicznych (rys. 1.1) [2].



**Rysunek 1.1.** Przykłady sorbentów niespecyficznych – kopolimer styren/diwinylobenzen (S/DVB) (a) i specyficznych – kopolimer akrylonitryl/diwinylobenzen (AN/DVB) (b) oraz metakrylan metylu/dimetakrylan glikolu etylenowego (MMA/EDMA) (c).

Sorbenty polimerowe stosuje się na dużą skalę do oczyszczania wody od zanieczyszczeń organicznych, takich jak barwniki, pestycydy czy detergenty, a w przemyśle spożywczym do odbarwiania roztworów i usuwania z nich kwasów. Specjalnie otrzymywane specyficzne sorbenty mogą służyć do w przemyśle farmaceutycznym do oczyszczania enzymów, wydzielania antybiotyków czy rozdziału innych substancji biologicznie czynnych. Sorbenty polimerowe są szczególnie przydatne do wydzielania lub zateżenia substancji obecnych w bardzo niskich stężeniach w wodzie. Mają także zastosowania analityczne jako fazy nieruchome w chromatografii gazowej i cieczowej. Rozwinięta struktura porowata predysponuje je do wykorzystania jako wypełnienia w chromatografii żelowej [2]. Osobną grupę sorbentów tworzą wymiennicze jonowe i żywice chelatujące [5].

### 1.1.2. Jonity

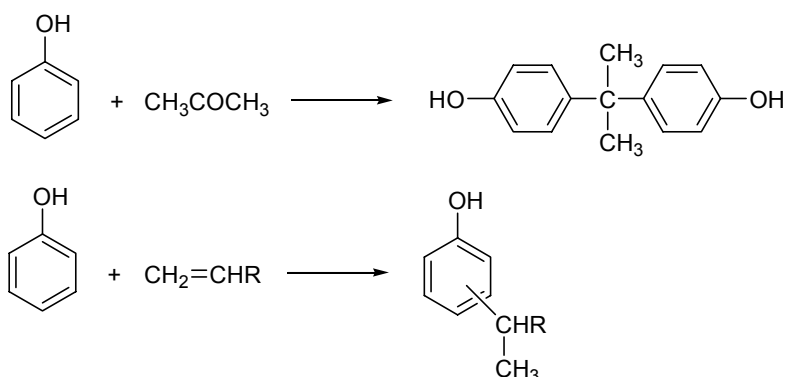
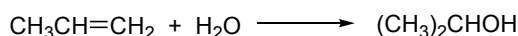
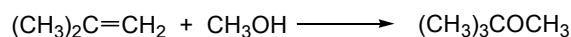
Jonity polimerowe, nazywane także wymienniczymi jonowymi, są w istocie nierozpuszczalnymi (ze względu na fizyczne usieciowanie) polielektrolitami (polimerami

jonowymi). Są to polimery posiadające grupy funkcyjne mogące całkowicie dysocjować w wodzie, mające charakter silnych lub słabych kwasów i zasad, zdolnych do tworzenia soli. Polimery posiadające zdolność wiązania (na zasadzie wymiany jonów) obecnych w wodzie kationów nazywane są kationitami i najczęściej posiadają silnie kwasowe grupy sulfonowe lub słabo kwasowe grupy karboksylowe, tiolowe czy fenolowe. Anionitami są z kolei usieciowane polimery posiadające grupy o charakterze zasadowym (aminy, czwartorzędowe wodorotlenki amoniowe), mogące wymieniać aniony z roztworem. Podstawowym parametrem charakteryzującym jonit jest jego zdolność wymienna, oznaczająca ilość jednowartościowych jonów mogących zostać wymienionych z roztworem, podawana na gram suchej lub spęcznianej żywicy [2].

Jonity zaliczyć można do sorbentów specyficznych, ze względu na ich zdolność wiązania określonych indywiduów chemicznych z roztworu, zachodzącą na zasadzie oddziaływań kulombowskich (oddziaływania elektrostatycznego pary jonów). Otrzymuje się je zarówno przez modyfikację kopolimerów S/DVB, np. w reakcji sulfonowania, jak i przez polimeryzację odpowiednich monomerów posiadających pożądane grupy funkcyjne (np. kwasu akrylowego z odpowiednim środkiem sieciującym, np. dimetakrylanem glikolu etylenowego, EDMA). Znaczącymi producentami jonitów są Rohm and Haas (Amberlite) oraz Dow Chemical Company (DOWEX).

W przeciwieństwie do typowych sorbentów mają mniejszy stopień usieciowania (zawartość DVB najczęściej do około 8%) i mogą mieć strukturę porowatą lub żelową. Charakteryzują się przy tym znacznym pęcznieniem w wodzie, dzięki obecności polarnych grup. Jonity żelowe dzięki znacznym wartościom pojemności jonowymiennej i dobremu pęcznieniu są stosowane do uzdatniania wody i w różnych procesach przemysłu spożywczego [2,6]. Jonity porowate mają mniejsze zdolności wymienne, ale lepszą kinetykę sorpcji, stosuje się je, więc, gdy zachodzi potrzeba zastosowania większych szybkości transportu roztworów przez kolumnę zawierającą sorbent [2].

Innym zastosowaniem jonitów jest kataliza. Ze względu na obecność grup kwasowych i zasadowych na jonitach stanowią one dogodne heterogeniczne katalizatory, stosowane dziś w wielu dziedzinach przemysłu chemicznego, gdzie mogą zastępować homogeniczne katalizatory kwasowe lub zasadowe, m.in. w reakcjach kondensacji, estryfikacji, utleniania czy alkilacji (rys. 1.2). Ich zaletą jest przede wszystkim łatwość oddzielenia od produktów reakcji, możliwość wielokrotnego użycia i regeneracji [1,2,4]. Jako katalizatorów można używać jonitów zarówno żelowych jak i porowatych, gdy wymagana jest lepsza kinetyka dyfuzji reagentów do i z powierzchni żywicy.



**Rysunek 1.2.** Przykłady reakcji katalizowanych silnie kwasowymi jonitami z grupami sulfonowymi [1].

### 1.1.3. Żywice kompleksujące i chelatujące

Żywice kompleksujące są sorbentami jonów lub cząsteczek, tworząc z nimi wiązania koordynacyjne. Najczęściej spotykane są, wykorzystywane w hydrometalurgii, żywice tworzące kompleksy z metalami, głównie przejściowymi, polegające na oddziaływaniu wolnych elektronów ligandu z orbitalami kationu metalu [5]. Jonity kompleksujące tworzące kompleksy z wykorzystaniem dwóch lub więcej atomów koordynujących w ligandzie nazywane są jonitami chelatującymi lub żywicami chelatującymi (ang. *chelating resins*) i są najczęściej spotykanym typem tych żywic.

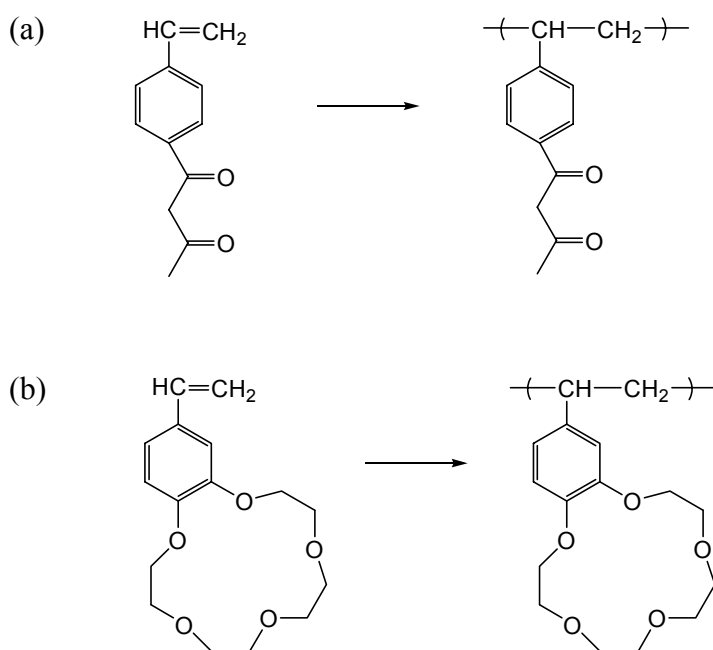
Do najważniejszych metod syntezy żywic chelatujących należą:

- polimeryzacja i kopolimeryzacja odpowiednich funkcjonalnych polimerów,
- szczepienie lub interpolimeryzacja monomerów funkcjonalnych w sieci innego polimeru,
- modyfikacja chemiczna odpowiednich nośników polimerowych ligandem (immobilizacja ligandu),
- impregnacja odpowiednich porowatych kopolimerów roztworem zawierającym ligand (tzw. *solvent-impregnated resins*) [4].

Najprostszą metodą otrzymywania żywic kompleksujących jest impregnacja nośnika roztworem ligandu w lotnym rozpuszczalniku i jego odparowanie. Metoda ta wiąże się jednak z utratą części ligandu w procesach sorpcji, ligand nie jest bowiem kowalencyjnie związany z nośnikiem, a jedynie zaadsorbowany na jego powierzchni i w porach. Dogodną metodą wydaje się polimeryzacja lub kopolimeryzacja monomerów zawierających odpowiednie grupy funkcyjne ligandu, jednak ilość tego typu monomerów, tworzących łatwo sieci polimerowe jest

ograniczona. Jonity kompleksujące tworzą m.in. winylopirydyny, winyloimidazole, winyloaminy, a także estry akrylowe i ich pochodne [2]. Czynnikiem limitującym ilość możliwych do zastosowania monomerów jest także ich na ogół skomplikowana synteza oraz często brak możliwości otrzymania usieciowanych polimerów w formie kulek o odpowiedniej średnicy czy porowatości.

Pomimo powyższych ograniczeń opisano znaczną ilość żywic chelatujących o niekiedy bardzo skomplikowanej budowie. Przykładami są przedstawione na rysunku 1.3a polimery *p*-winylobenzyloacetonu, tworzące kompleksy z jonami Ni(II), Cu(II) i Co(II), które oddziałują z grupami karbonyłowymi w ligandzie [7], czy też polimery z pochodnej eteru koronowego *p*-winylobenzo-15-korona-5 (rys. 1.3b) [8,9].

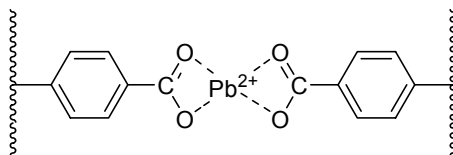


**Rysunek 1.3.** Żywice chelatujące otrzymywane przez rodnikową polimeryzację *p*-winylobenzyloacetonu (a) oraz z pochodnej eteru koronowego (b) [7-9].

Z kolei kopolimeryzacja styrenu i winylobenzoesanu ołowiu(II) to przykład syntezy templatowej, prowadzącej do wytworzenia żywicy z „odciskiem” kompleksu ołowiu (rys. 1.4). Żywica taka jest selektywna wobec Pb(II) w obecności Cd(II) i Cu(II) [10].

Najczęściej wykorzystywaną metodą pozostaje jednak modyfikacja chemiczna odpowiednich usieciowanych kopolimerów, prowadząca do wprowadzenia pożądanych ligandów do sieci polimerowej. Metodę tą często określa się mianem immobilizacji, oznaczającej unieruchomienie ligandu (jego kowalencyjne związanie) na nośniku. Ligandy wprowadza się najczęściej do łatwo dostępnych kopolimerów o określonej strukturze, takich jak AN/DVB, MMA/EDMA,

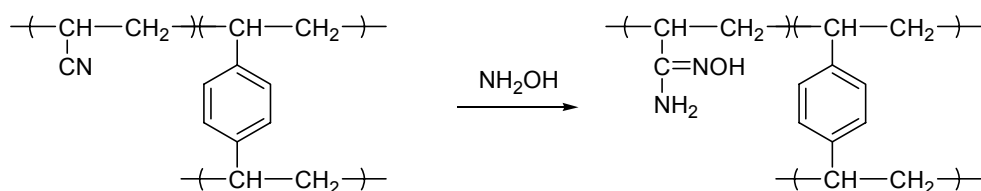
metakrylan glicydyli/dimetakrylan glikolu etylenowego (GMA/EDMA) czy modyfikowane kopolimery S/DVB. Niezwykle dogodnym do modyfikacji nośnikiem jest chlorometylowany usieciowany polistyren, otrzymywany bądź przez modyfikację kopolimeru S/DVB, bądź drogą kopolimeryzacji chlorku winylobenzylu (VBC) i diwinylobenzenu. Łatwo odchodzący atom chloru grupy chlorometylowej w reakcji z nukleofilami, takimi jak aminy czy nityle umożliwia dogodną modyfikację matrycy wybranym ligandem [1,4,11,12].



**Rysunek 1.4.** Kopolimer styrenu i winylobenzoesu ołowiu(II) [10].

Żywice koordynujące posiadają często zdolność wybiórczej sorpcji jednego jonu w obecności innych, co na ogół nie jest możliwe przypadku typowych jonitów, gdzie powinowactwo do jonu w roztworze jest uwarunkowane jedynie oddziaływaniem elektrostatycznym jonu i zdysocjowanej grupy funkcyjnej. Selektywna zdolność sorpcji predysponuje żywice koordynujące do wykorzystania do odzysku cennych metali z rud czy szlamów lub do usuwania metali toksycznych z wód i ścieków [5,11].

Żywice posiadające ugrupowania amidooksymowe, otrzymywane przez częściową lub całkowitą aminolizę grupy nitylowej w kopolimerach AN/DVB lub S/AN/DVB (rys. 1.5), znajdują zastosowanie do odzysku metali szlachetnych z rud, gdzie występują one w stężeniach rzędu kilku ppm [2].

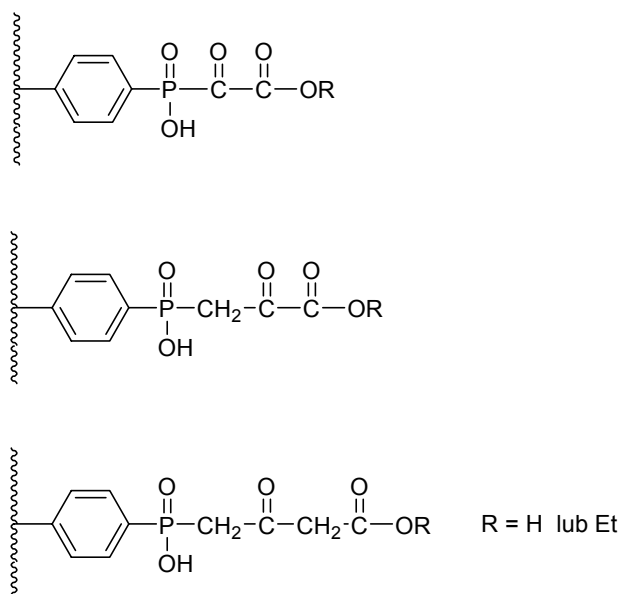


**Rysunek 1.5.** Otrzymywanie żywicy chelatującej z grupami amidooksymowymi w reakcji grupy nitylowej kopolimeru AN/DVB z hydroksyloaminą [2].

Podobne właściwości posiadają polimery z grupami guanidyny, aminoguanidyny i pochodnych związków [5,13-17]. Metale szlachetne takie jak platyna, pallad czy złoto



Wiele żywic chelatujących kompleksuje jony na zasadzie połączonych oddziaływań wolnych par elektronów oraz wymiany jonowej. Żywice tego typu określane są w literaturze mianem *ion exchange/chelating resins*. Usieciowane polimery styrenowe zawierające pochodne kwasu fosfinowego w formie kwasowej (rys. 1.8) [21] są sorbentami jonów metali dwuwartościowych (Cu(II), Cd(II), Zn(II), Ni(II), Ca(II), Mg(II)), przy dominującym udziale wymiany jonowej. W formie estrów etylowych żywice te wykazują właściwości sorpcyjne wobec Ag(I), Au(III), Fe(III) i Cu(II) wynikające z oddziaływań atomów tlenu grup karbonylowych i fosforylowych z jonami metali. Żywica o największym ligandzie w formie estrowej wykazuje zdolność selektywnego usuwania złota(III) w formie tetrachlorokompleksu w obecności kompleksów pozostałych metali.

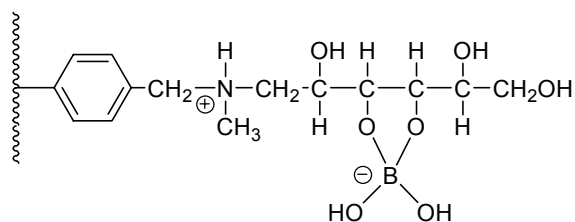


**Rysunek 1.8.** Kopolimery z ligandami pochodnych kwasu fosfinowego. Żywice w formie kwasowej sorbują jony metali głównie przez wymianę jonową, w formie estrowej zachodzi natomiast koordynacja jonów przez grupy karbonylowe i fosforylowe [21].

Żywice chelatujące posiadające specyficzne ligandy znajdują także zastosowanie w analityce, jako selektywne złoża chromatograficzne lub materiały pozwalające na zateżanie czy usuwanie pierwiastków występujących w wodzie w bardzo małych stężeniach. Jednym z toksycznych zanieczyszczeń wody w niektórych rejonach świata jest bor, do którego usuwania w ostatniej dekadzie zastosowano żywice chelatujące zawierające ugrupowania *N*-metyloglukaminy [22]. Przykładem żywicy stosowanej do usuwania boru jest żywica Amberlite IRA-743, produkt firmy Rohm and Haas. Wiązanie boru oparte jest o tworzenie



silnego kompleksu pomiędzy anionem boranowym a ligandem *N*-metyloglukaminowym (rys. 1.9).



**Rysunek 1.9.** Żywica Amberlite IRA-743 firmy Rohm and Haas, służąca do usuwania związków boru z wody [23].

Przedstawione wyżej przykłady pokazują, że żywice chelatujące ze specyficznymi ligandami w sieci polimerowej mają bardzo szerokie zastosowania do usuwania bądź zateżnienia określonych jonów z roztworów. Ich znaczna selektywność wobec wybranych indywidualów chemicznych umożliwia wykorzystanie także w warunkach przemysłowych, gdy występują wysokie stężenia jonów balastowych. Są przy tym szczególnie przydatne, gdy stężenia sorbowanych jonów są bardzo niskie. Cechy te dają im przewagę nad tradycyjnymi metodami ekstrakcji ciecz-ciecz lub ciecz-ciało stałe, gdzie zachodzi konieczność stosowania uciążliwych dla środowiska silnych kwasów czy rozpuszczalników.

W dalszej części niniejszego przeglądu przedstawiona zostanie bardzo intensywnie rozwijana w ostatnich latach klasa żywic chelatujących posiadających ligandy makrocykliczne, takie jak kaliksareny, etery koronowe lub porfiryny.

## 1.2. ŻYWICE JONOWYMIENNE I CHELATUJĄCE Z LIGANDAMI MAKROCYKLICZNYMI

### 1.2.1. Związki makrocykliczne

Związki makrocykliczne są klasą związków o budowie cyklicznej, składających się z połączonych w pierścień merów jednego lub kilku typów. Makrocykle są doskonałymi ligandami jonów i cząsteczek, wykazującymi znaczne selektywności wobec wybranych indywidualów chemicznych, ze względu na wysoką symetrię i – określoną budową cząsteczki – stałą wielkość (objętość) miejsca kompleksowania.

Istotną z punktu widzenia tworzenia kompleksów cechą ligandów makrocyklicznych jest tzw. efekt makrocykliczny, oznaczający większą trwałość kompleksów makrocyklicznych w porównaniu do kompleksów wielokleszczowych w związkach niepierścieniowych o takiej samej

liczbie atomów będących donorami elektronów. Efekt ten jest związany z większym udziałem czynnika entropowego w entalpii swobodnej tworzenia się kompleksu, gdy tworzy się on z makrocyklem, niż z kilkoma pojedynczymi ligandami. Stała trwałości kompleksu  $K$  (wzór 1.1) uwarunkowana jest zmianą entalpii swobodnej reakcji kompleksowania:

$$-RT \ln K = \Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.1)$$

gdzie:

$K$  – stała trwałości kompleksu,

$\Delta S$  – zmiana entropii reakcji,

$\Delta G$  – zmiana entalpii swobodnej,

$T$  – temperatura,

$\Delta H$  – zmiana entalpii reakcji,

$R$  – stała gazowa.

Dla przykładu, w trakcie wymiany ligandów podczas tworzenia się typowego kompleksu jonu metalu z ligandami jednodonorowymi powstaje kompleks z uwolnieniem cząsteczek wody ze sfery hydratacyjnej atomu centralnego, których liczba odpowiada liczbie włączonych do kompleksu ligandów. Zmiana uporządkowania układu jest zatem niewielka, zmiana entropii nie ma zatem większego wpływu na entalpię swobodną reakcji. Natomiast w przypadku tworzenia kompleksu z udziałem ligandu wielkokleszczowego, a szczególnie makrocyklicznego, jeden ligand zastępuje kilka atomów lub jonów ze sfery koordynacyjnej atomu centralnego, co powoduje wzrost entropii, a w konsekwencji większy udział czynnika  $-T\Delta S$  i mniejszą wartość  $\Delta G$  reakcji, co oznacza trwalszy kompleks [24].

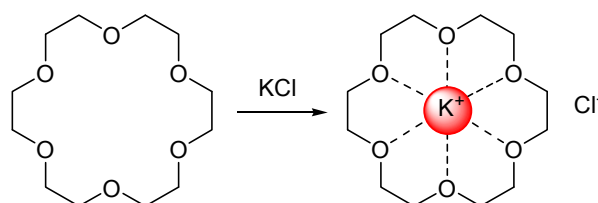
Trwałość kompleksów złożonych ze związków makrocyklicznych wynika także z samej budowy makrocyklu, który można uważać za złożony z kilku pojedynczych ligandów jednokleszczowych połączonych w jedną cząsteczkę. W trakcie syntezy ligandu makrocyklicznego zachodzi niejako preorganizacja ligandów, które uzyskują uporządkowaną strukturę, która jako całość tworzy kompleks z atomem centralnym. Dodatkowo, ze względu na ograniczoną ruchliwość poszczególnych fragmentów makrocyklu, istnieje mniejsze prawdopodobieństwo rozpadu kompleksu niż w przypadku jednokleszczowych ligandów.

Innym istotnym czynnikiem wpływającym na właściwości ligandów makrocyklicznych jest sama geometria cząsteczki, szczególnie wielkość miejsca kompleksowania, tzw. kawerny (ang. *cavern*), która, obok czynników wynikających z obecności atomów będących donorami wiązania, decyduje o selektywności ligandu wobec określonego jonu lub cząsteczki. Typowym przykładem są tutaj proste etery koronowe, będące ligandami kationów metali alkalicznych (rys. 1.10). Etery koronowe są pierścieniami o różnej wielkości i ilości donorów par elektronowych (atomów tlenu), wykazującymi selektywność wysoce zależną od wielkości

kawerny [25]. Selektywność jest w tym przypadku powiązana z możliwością inkluzji do kawerny kationu o określonej wielkości (tabela 1.1). Kationy o rozmiarach niepasujących do rozmiarów pierścienia nie są koordynowane lub ich kompleksy są mniej trwałe.

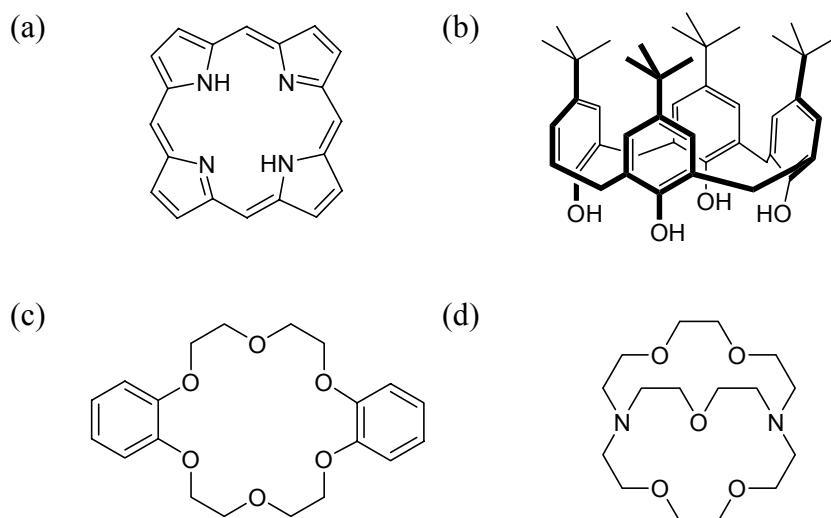
**Tabela 1.1.** Porównanie wielkości jonów metali alkalicznych i wielkości kawern eterów koronowych [25].

kation	średnica jonu [pm]	eter koronowy	średnica wnęki [pm]
Li(I)	136	12-korona-4	120 - 150
Na(I)	190	15-korona-5	170 - 220
K(I)	266	18-korona-6	260 - 320
Cs(I)	338	21-korona-7	340 - 430



**Rysunek 1.10.** Tworzenie kompleksu eteru 18-korona-6 z chlorkiem potasu. Wytworzenie kompleksu z kawerną eteru koronowego umożliwia rozpuszczenie związków o budowie jonowej, takich jak chlorek potasu, w rozpuszczalniku organicznym.

Ze względu na wymienione wyżej właściwości związków makrocyklicznych, stały się one od lat sześćdziesiątych XX wieku (czyli od czasu odkrycia przez Pedersena eterów koronowych [26,27]) obiektem intensywnych badań. Rozwój makrocyklicznych receptorów zainicjował także badania nad wieloma nowymi materiałami polimerowymi posiadającymi wbudowane makrocykliczne ligandy [11,12,28,29]. Pozwoliło to na uzyskanie wielu nowych klas żywic chelatujących o specyficznych właściwościach, które można odpowiednio modyfikować zmieniając budowę ligandu. Wśród wielu klas makrocykli wykorzystywanych jako ligandy w żywicach chelatujących na szczególną uwagę zasługują, oprócz eterów koronowych, także kryptandy, kaliksareny czy porfiryny (rys. 1.11). Związki te można wprowadzać do sieci polimerowej na różne sposoby, wymienione już w punkcie 1.1.3. Najczęściej wykorzystuje się do tego celu metodę immobilizacji na nośnikach, choć wiele makrocykli udaje się także polimeryzować metodą rodnikową lub przez polikondensację [12,28].



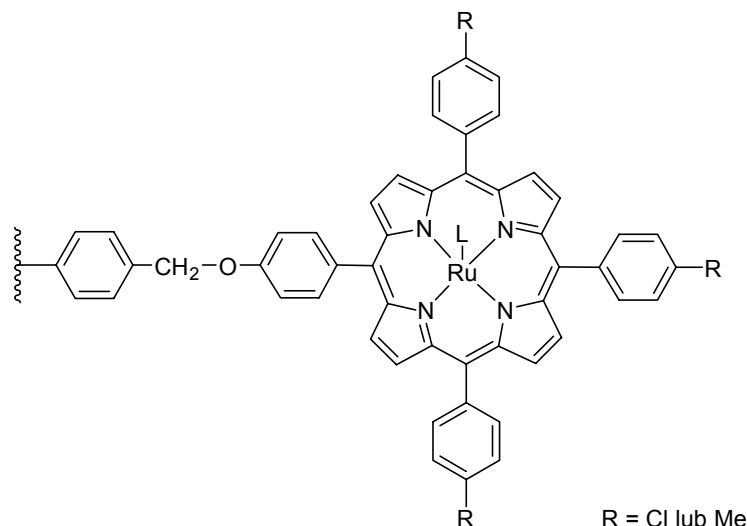
**Rysunek 1.11.** Niektóre klasy związków makrocyklicznych, których kawerny wbudowywane są w sieć polimerową w celu otrzymania żywic chelatujących: porfiryny (a), kaliksareny (b), etery koronowe (c), kryptandy (d).

### 1.2.2. Polimery zawierające porfiryny

Jony metali w połączeniach kompleksowych z porfirynami występują w organizmach żywych, gdzie biorą udział w wielu podstawowych reakcjach biochemicznych. Kompleksy magnezu i porfiryn jako chlorofile umożliwiają fotosyntezę, witamina B<sub>12</sub>, zawierająca kompleks porfiryny i kobaltu, bierze udział w wielu podstawowych reakcjach chemicznych w organizmie człowieka, a zawierające dwuwartościowe żelazo porfiryny są składnikami hemoglobiny i mioglobiny, podstawowych przekaźników tlenu z płuc do tkanek [30].

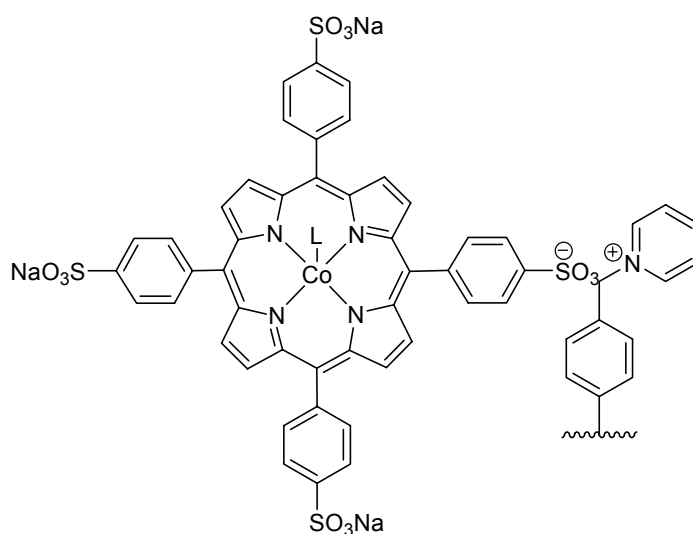
Kompleksy porfiryn pełnią często w naturze rolę katalizatorów reakcji redoks. Z tego względu syntetyczne kompleksy porfiryn stały się interesującym obiektem badań jako katalizatory symulujące procesy zachodzące w organizmach żywych. Znanych jest wiele kowalencyjnie związanych z matrycami polimerowymi porfiryn, otrzymywanych najczęściej drogą immobilizacji na nośnikach [4,31]. Powstałe w ten sposób polimery można uważać za żywice chelatujące, zdolne są bowiem tworzyć kompleksy z metalami z wykorzystaniem oddziaływań sprzężonych wiązań  $\pi$  pierścienia porfiryny i wolnych orbitali jonów metali, jednak ich rola jako sorbentów jonów jest znikoma ze względu na małą specyficzność. Istotna jest natomiast ich zdolność katalityczna, z tego względu badania nad tymi żywicami koncentrują się głównie na symulowaniu naturalnych procesów katalitycznych.

Przykładem polimeru wykorzystanego do procesów katalitycznego epoksydowania alkenów jest np. kompleks rutenu immobilizowany na chlorometylowanym usieciowanym polistyrenie (rys. 1.12). Pochodna porfiryny zawierająca grupę hydroksyfenylową ze skompleksowanym atomem rutenu została kowalencyjnie związana z nośnikiem, a następnie wykorzystana jako heterogeniczny katalizator epoksydowania [32].



**Rysunek 1.12.** Kompleks rutenu i porfiryny immobilizowany na chlorometylowanym kopolimerze S/DVB [32].

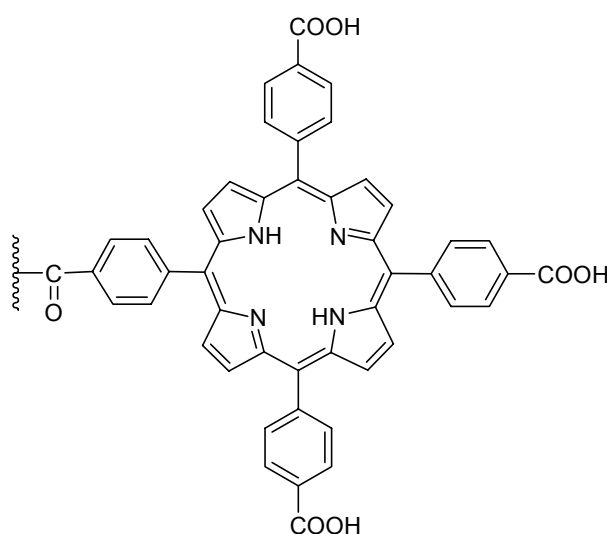
W innej strategii porfiryne zawierająca cztery ugrupowania sulfonowe została związana z nośnikiem na zasadzie oddziaływań jonowych, wykorzystując łatwo dysocjujące grupy sulfonowe ligandu i pirydyniowe nośnika (rys. 1.13).



**Rysunek 1.13.** Związany jonowo z nośnikiem kompleks pochodnej porfiryny i kobaltu, katalizator reakcji utleniania [33].

Reakcja tak otrzymanej żywicy z chlorkiem kobaltu dała kompleksy wykorzystane następnie jako katalizatory w reakcjach utleniania ditiokarbaminianów do disulfidów [33].

Interesującym przykładem wykorzystania porfiryn w sorbentach polimerowych jest także praca Paeng'a i współpracowników [34], którzy kowalencyjnie złączyli porfiryne z grupami karboksyfenylowymi z sorbentami Amberlite XAD-2 i XAD-4 (rys. 1.14) i wykorzystali jako sorbenty fenoli z wody. Otrzymane żywice wykazały lepsze właściwości sorpcyjne wobec fenoli i chlorofenoli niż wyjściowe niemodyfikowane handlowe żywice, co przypisano zwiększonym oddziaływaniom typu  $\pi$ - $\pi$  pomiędzy polimerem a sorbatami, wynikającym z obecności cząsteczek porfiryn.



**Rysunek 1.14.** Pochodna porfiryny immobilizowana żywicach typu Amberlite [34].

### 1.2.3. Polimery zawierające etery i tioetery koronowe oraz kryptandy

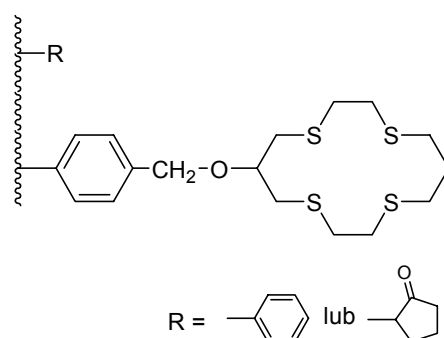
Etery koronowe, będące cyklicznymi oligomerami tlenu etylenu, zostały odkryte z lat sześćdziesiątych dzięki pracom Pedersena [26,27]. Jak wspomniano w punkcie 1.2.1, są one przykładem makrocyclicznych ligandów o właściwościach kompleksujących silnie zależnych od wielkości miejsca kompleksowania. Z odkryciem eterów koronowych rozpoczął się znaczący trend w badaniach nad związkami będącymi specyficznymi receptorami określonych jonów lub cząsteczek, powiązany z rozwojem chemii supramolekularnej, zajmującej się badaniem struktur nadcząsteczkowych powstających z udziałem wiązań wodorowych czy innych słabych oddziaływań [25].

Etery koronowe dzięki częściowemu ujemnemu ładunkowi (wolne pary elektronowe) skupionemu wewnątrz kawerny zdolne są kompleksować kationy metali o określonej wielkości,

zależnej od wielkości makrocyklu. Umożliwiają przy tym rozpuszczanie związków o budowie jonowej, np. typowych soli nieorganicznych, w rozpuszczalnikach organicznych, dzięki hydrofobowemu charakterowi zewnętrznego fragmentu makrocyklu (rys. 1.10). Właściwości te pozwalają na wykorzystanie eterów koronowych jako selektywnych środków kompleksujących czy też katalizatorów reakcji międzyfazowych [35].

Etery koronowe oraz ich pochodne takie jak tioetery koronowe czy kryptandy są na dużą skalę wykorzystywane jako ligandy służące do otrzymywania żywic chelatujących. Dzięki specyficznym właściwościom kompleksującym i dużej selektywności materiały te są wykorzystywane jako sorbenty jonów m.in. w hydrometalurgii i katalizie [4,13,36], a także jako receptory do wykrywania jonów [31]. Żywice chelatujące zawierające tego typu ligandy można otrzymywać zarówno metodą polimeryzacji rodnikowej i kondensacji, jak i przez modyfikację wybranych nośników polimerowych i nieorganicznych (np. krzemionki) [12].

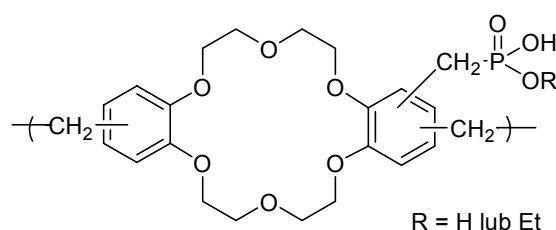
Na rysunku 1.3b przedstawiono już przykład otrzymywania polimerów zawierających cykliczne etery w reakcji polimeryzacji rodnikowej. Innym przykładem jest polimeryzacja pochodnej tioeteru koronowego z innymi komonomerami, prowadząca do otrzymania żywic przedstawionych na rysunku 1.15 [37]. Żywice zostały otrzymane przez rodnikową polimeryzację tioeterów koronowych ze styrenem lub *N*-winylopirolidonem. Otrzymane materiały mogą służyć jako selektywne sorbenty Ag(I) i Hg(II) w obecności Cu(II) i Cd(II) w warunkach kwasowych. Selektowność tych żywic wynika z obecności atomów siarki, będących miękkimi zasadami (zgodnie z teorią twardych i miękkich kwasów i zasad [24,38]), które tworzą silne kompleksy z będącymi miękkimi kwasami jonami srebra(I) i rtęci(II). Właściwości tych żywic nie zależą od rodzaju zastosowanych komonomerów.



**Rysunek 1.15.** Kopolimery tioeteru koronowego ze styrenem i *N*-winylopirolidonem [37].

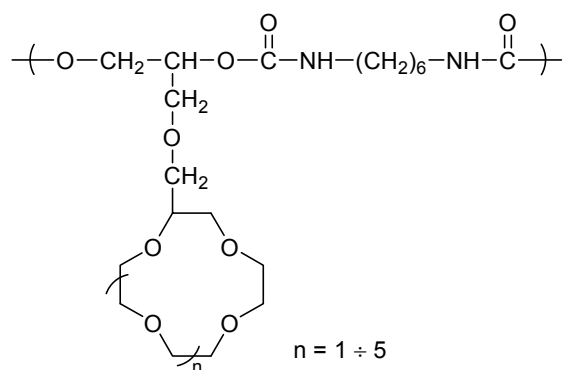
Polimer przedstawiony na rysunku 1.16 jest z kolei przykładem żywicy zawierającej etery koronowe otrzymanej drogą kondensacji komonomerów. Otrzymano ją przez kondensację eteru

dibenzo-18-korona-6 z formaldehydem w warunkach typowej kondensacji fenolowo-formaldehydowej i zmodyfikowano grupami estru lub kwasu fosfonowego [39]. W formie monoestru etylowego żywica wykazuje selektywność wobec K(I) w obecności Cs(I), Li(I), Rb(I) oraz Na(I) w pH < 8, natomiast w pH > 8 selektywnie kompleksowany jest lit(I). W formie kwasowej żywica jest także selektywna wobec Li(I).



**Rysunek 1.16.** Żywica zawierająca dibenzo-18-korona-6 otrzymana przez kondensację tego eteru z formaldehydem i modyfikację pochodnymi kwasu fosfonowego [39].

Innym przykładem są poliuretany otrzymane drogą polimeryzacji stopniowej w reakcji diizocyjanianów z pochodnymi eterów koronowych posiadającymi dwie grupy -OH [40] (rys. 1.17). Wielkość eteru koronowego wynosiła od 12-korona-4 do 24-korona-8, co pozwoliło na uzyskanie selektywności wobec wybranych kationów metali alkalicznych, dobierając wielkość kawerny do rozmiaru kationu.

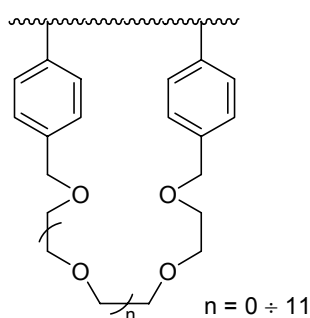


**Rysunek 1.17.** Poliuretany zawierające ligandy eterów koronowych [40].

Wiele żywic z ugrupowaniami eterów koronowych można otrzymać także przez modyfikację odpowiednich matryc polimerowych. Interesującym przykładem jest seria polimerów opisanych przez Warshawsky'ego i współpracowników [41] (rys. 1.18). Zostały one otrzymane w reakcji oligomerów tlenku etylenu i tlenku propylenu z usieciowanym chlorometylowanym polistyrenem w warunkach syntezy eterów Williamsona. Prowadzi to do utworzenia łańcuchów

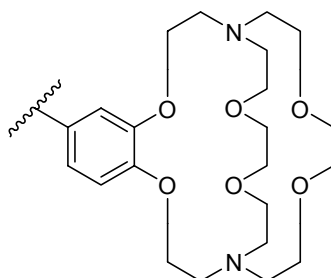


polieterowych o liczbie atomów tlenu od 3 do 14, połączonych oboma końcami z polimerem. Otrzymane w ten sposób „pseudo” etery koronowe wykazują zdolność kompleksowania złota, żelaza i cynku w postaci chlorokompleksów z roztworów w kwasie solnym. Mechanizm kompleksowania zaproponowany przez autorów opiera się na tworzeniu kationów oksoniowych w łańcuchach eterów, które na zasadzie elektrostatycznych oddziaływań z anionami metali kompleksują metale. Najwyższą selektywność wykazuje polimer zawierający „pseudo” eter koronowy o czternastu atomach tlenu, natomiast łańcuchy o trzech atomach tlenu nie wykazują właściwości sorpcyjnych.



**Rysunek 1.18.** „Pseudo” etery koronowe otrzymane w reakcji tlenku etylenu i tlenku propylenu z usieciowanym chlorometylowanym polistyrenem w warunkach syntezy eterów Williamsona [41].

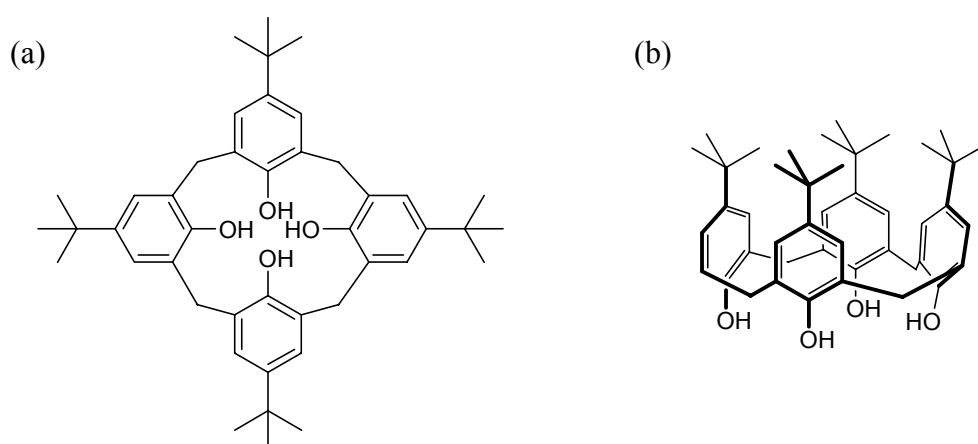
Istnieją także żywice chelatujące zawierające kryptandy, będące trójwymiarowymi analogami eterów koronowych, tzn. posiadające trzy lub więcej łańcuchy z atomami chelatującymi (tlenu, siarki, azotu) połączone w jedną cząsteczkę. Przykładem żywicy zawierającej [2.2.2]kryptand jest przedstawiony na rysunku 1.19 polimer otrzymany drogą polimeryzacji rodnikowej odpowiedniego winylowego monomeru [42]. Żywice zawierające ten i podobne kryptandy są także dostępne handlowo pod nazwą Kryptofix.



**Rysunek 1.19.** Żywica otrzymana przez polimeryzację rodnikową [2.2.2]kryptandu [42].

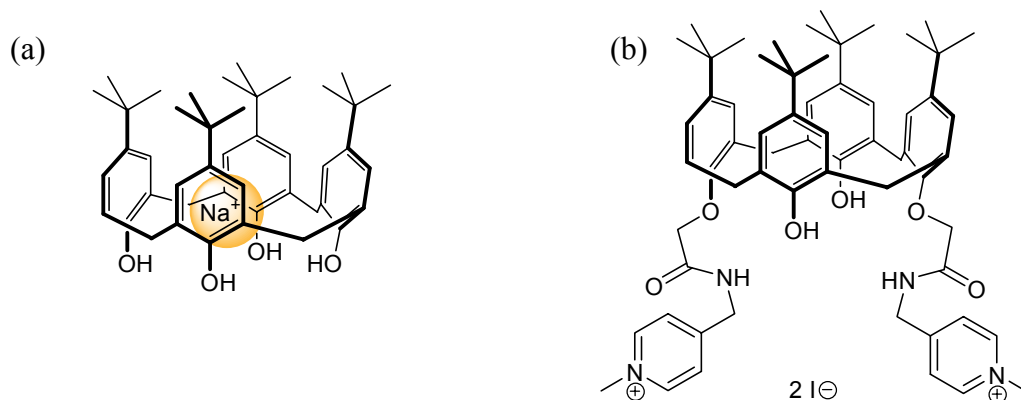
### 1.2.4. Polimery zawierające kaliksareny

Obok eterów koronowych i ich pochodnych od lat siedemdziesiątych XX wieku rozwija się intensywnie chemia innych specyficznych receptorów – kaliksarenów [43]. Kaliksareny są klasą związków makrocyklicznych zbudowanych z jednostek fenoli połączonych w pierścienie za pomocą mostków metylenowych, siarczkowych lub innych wiązań. Otrzymywane są w reakcji kondensacji fenoli podstawionych w pozycji para z formaldehydem, katalizowanej najczęściej wodorotlenkami metali alkalicznych. Dobór warunków reakcji pozwala na otrzymanie makrocykli o określonej budowie i wielkości; najczęściej badane są związki o czterech, sześciu i ośmiu jednostkach fenolu w cząsteczce [44-46]. Nazwy tych związków tworzy się podając przed członem „aren” w nawiasie liczbę jednostek fenolu w makrocyklu, tak więc np. *tert*-butylokaliks[4]aren (rys. 1.20) oznacza związek makrocykliczny o czterech jednostkach fenoli z podstawnikiem *tert*-butylowym w pozycji para połączonych w pierścień w reakcji z formaldehydem. Związki te mogą występować w czterech różnych konformacjach (izomeria geometryczna), których najczęściej badana jest konformacja stożkowa, ze wszystkimi grupami –OH po jednej stronie płaszczy wyznaczonej pozycją mostków metylenowych, jak to przedstawiono na rysunku 1.20b. Nazwa „kaliksareny” została utworzona przez prekursora badań nad tymi związkami, Davida Gutsche [47], ze względu na podobieństwo budowy tych związków do kielicha (łac. *calix*, gr. *kalyx* – kielich) – kawerna kaliksarenów (w konfiguracji stożkowej) jest węższa od strony ugrupowań –OH i rozszerza się w kierunku podstawników *tert*-butylowych.



**Rysunek 1.20.** *tert*-Butylokaliks[4]aren (a) istnieje w czterech konformacjach geometrycznych, z których najistotniejszą z punktu widzenia jego właściwości jako receptora jest konformacja stożkowa (b).

Kaliksareny ze względu na nieskomplikowaną syntezę, możliwość sterowania wielkością kawerny oraz łatwość wprowadzania do struktury tych związków różnych grup funkcyjnych, stały się jednymi z najbardziej intensywnie badanych związków o charakterze receptorów. Ze względu na cykliczny kształt są doskonałymi receptorami, mogącymi koordynować jony lub cząsteczki o określonej wielkości, odpowiadającej wielkości kawerny kaliksarenu. Za właściwości kompleksujące kaliksarenów odpowiedzialny jest tzw. efekt preorganizacji ligandów, oznaczający możliwość utworzenia miejsca kompleksowania z ligandów obecnych w cząsteczce receptora (np. wprowadzonych w miejsce grup –OH) w taki sposób, aby wielkość utworzonej kawerny odpowiadała wielkości kompleksowanego jonu lub cząsteczki. Kaliksareny mogą tworzyć wiązania wykorzystując oddziaływania jonowe, wodorowe lub – co ma miejsce w przypadku koordynacji kationów metali – oddziaływania kation- $\pi$  z udziałem elektronów  $\pi$  pierścieni fenolowych (rys. 1.21a). W kompleksowaniu tego typu następuje inkluzja kationu do wnętrza kawerny kaliksarenu, zatem wzajemna relacja wielkości receptora i koordynowanego jonu ma kluczowe znaczenie dla selektywności tego typu oddziaływań. Odpowiednia konstrukcja miejsc kompleksowania umożliwia także kompleksowanie anionów przez te receptory, z udziałem odpowiednich grup funkcyjnych wprowadzonych do cząsteczki (rys. 1.21b).



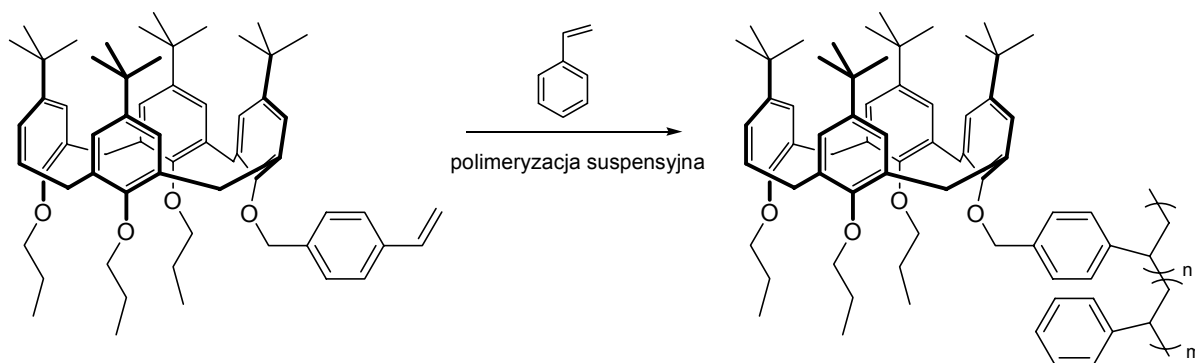
**Rysunek 1.21.** Kaliksareny jako receptory kationów (a) i anionów (b) [48].

Kaliksareny mogą być wprowadzane do sieci polimerowej wszystkimi wymienionymi wcześniej metodami. Zarówno bezpośrednia rodnikowa homopolimeryzacja odpowiednich monomerów, jak i kopolimeryzacja, kondensacja czy immobilizacja okazały się wydajnymi metodami otrzymywania żywic zawierających kaliksareny.

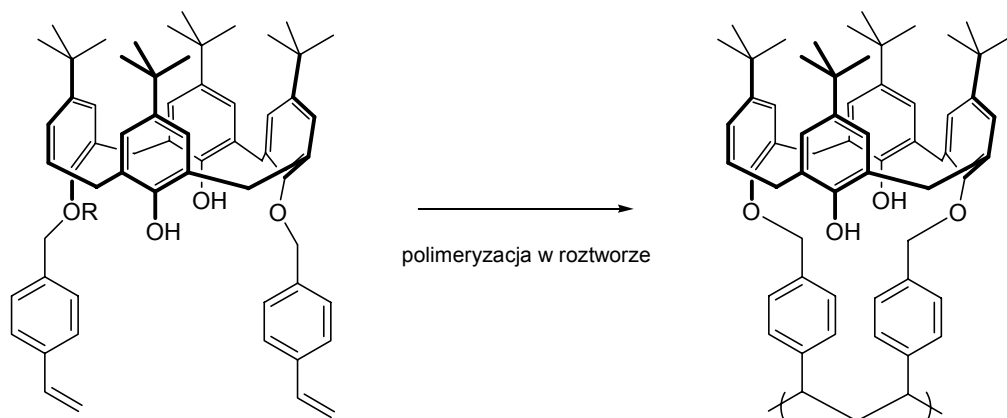
Prata i współpracownicy [49,50] badali możliwości otrzymywania polimerów zawierających pochodne *tert*-butylokaliks[4]arenów drogą homopolimeryzacji, kopolimeryzacji ze styrenem lub immobilizacji na usieciowanym chlorometylowanym polistyrenie. Przez suspensyjną

kopolimeryzację rodnikową kaliksarenu ze styrenem w stosunku wagowym 1:10 otrzymali liniowy kopolimer z wydajnością 58%, o średnim wagowym ciężarze cząsteczkowym 41 tys. g/mol (rys. 1.22a) [49]. Natomiast homopolimeryzacja czterofunkcyjnego diwinylobenzyl-*tert*-butylokaliks[4]arenu w roztworze dała również polimery liniowe o średnim wagowym ciężarze cząsteczkowym – w zależności od warunków – od 9 tys. do 60 tys. g/mol (rys. 1.22b), z wydajnościami sięgającymi 90% [50]. Badacze również z powodzeniem przyłączyli kaliksareny do matrycy polimerowej, uzyskując żywice o zawartości ligandu do 0,8 mmol/g (rys. 1.22c).

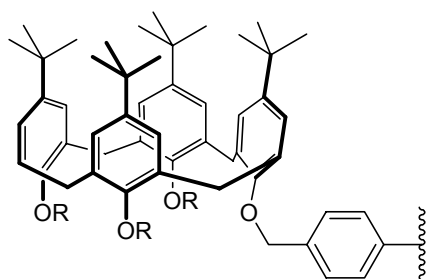
(a)



(b)



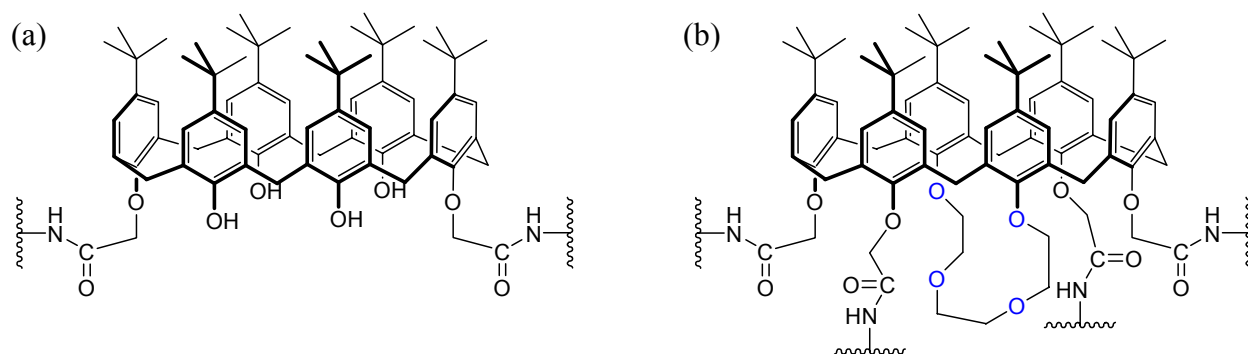
(c)



R = H, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Et

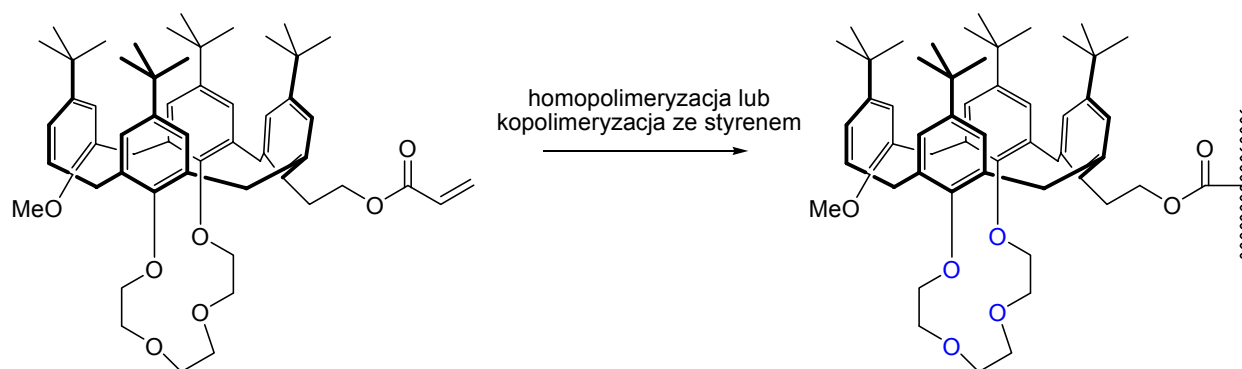
**Rysunek 1.22.** Metody otrzymywania żywic zawierających kaliksareny: rodnikowa kopolimeryzacja (a), homopolimeryzacja (b) i immobilizacja kaliks[4]arenów na nośniku (c) [49,50].

Interesującymi przykładami mieszanych receptorów są połączenia eterów koronowych i kaliksarenów – ang. *calixcrown*. Receptory takie, oparte o konstrukcję kaliksarenu, uzyskują lepsze właściwości sorpcyjne po włączeniu do makrocyklu fragmentu łańcucha eteru koronowego. Tego typu receptory są niezwykle selektywne ze względu na wielkość utworzonego w ten sposób miejsca kompleksowania, które pasuje do jonów o określonym promieniu. Przykładem żywicy zawierającej połączenie kaliks[6]arenu i eteru koronowego o czterech atomach tlenu jest polimer otrzymany przez kondensację odpowiedniego kaliksarenu z etylenodiaminą i innymi poliaminami (rys. 1.23) [51]. Polimer zawierający ugrupowania kaliks[6]arenu bez łańcucha eteru koronowego wykazuje znaczną sorpcję metali jednowartościowych (Na(I), K(I), Ag(I)) oraz dwuwartościowych (Hg(II), Cu(II), Co(II), Ni(II)), jednak bez wyraźnej selektywności (rys. 1.23a). Wprowadzenie do kaliksarenu łańcucha eterowego pozwoliło żywicy uzyskać selektywność wobec metali dwuwartościowych o małym promieniu jonowym (Cu(II), Co(II), Ni(II)), z zachowaną dużą wartością sorpcji, co przypisano odpowiedniej budowie ligandu, sprzyjającej postawianiu kompleksów z jonami o określonej wielkości (rys. 1.23b).



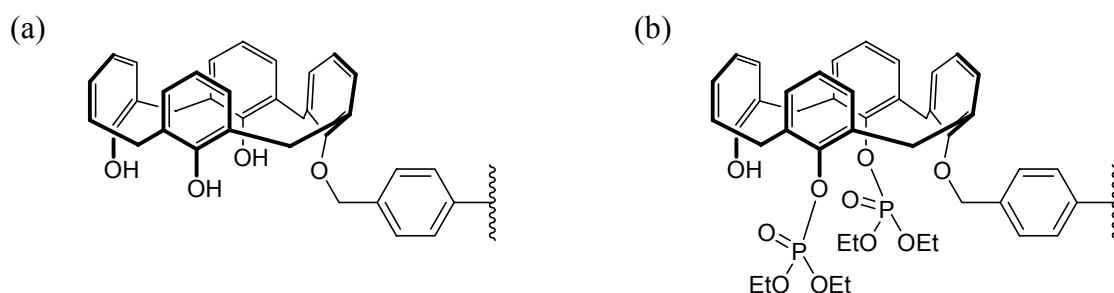
**Rysunek 1.23.** Polimeryczny kaliks[6]aren (a) i jego połączenie z eterem koronowym (b). Wprowadzenie łańcucha eterowego do receptora pozwoliło uzyskać selektywność żywicy wobec określonych kationów [51].

Innym przykładem takich receptorów jest kaliks[4]aren z łańcuchem eteru koronowego włączony do sieci polimerowej metodą rodnikowej polimeryzacji lub kopolimeryzacji ze styrenem (rys. 1.24) [52]. Otrzymane polimery wykazują znacznie lepsze właściwości sorpcyjne wobec kationów dwuwartościowych (Cu(II), Ni(II), Co(II), Cd(II), Hg(II)) niż jednowartościowych kationów metali alkalicznych.



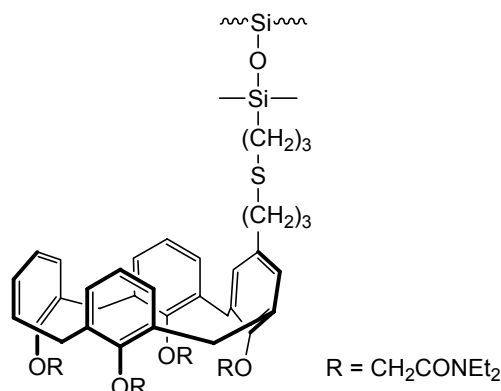
**Rysunek 1.24.** Otrzymywanie polimerów zawierających *calixcrown* metodą polimeryzacji rodnikowej [52].

Alexandratos i Natesan [53] przyłączyli kaliks[4]aren bez podstawników w pozycji *para* w stosunku do grup –OH do usieciowanego kopolimeru styrenowego (rys. 1.25a). Tak otrzymana żywica jest niezwykle selektywna wobec cezu(I), sorbując 96,7% jonów Cs(I) z roztworu w 1 M NaOH, co wskazuje na znaczne znaczenie rozmiaru kawerny kaliksarenu dla selektywności sorpcji metali z tej samej grupy układu okresowego. Ten sam receptor z dwoma grupami –OH podstawionymi fragmentami fosforylowymi przyłączony do matrycy polimerowej wykazuje właściwości koordynujące wobec metali przejściowych (Cu(II), Ni(II), Fe(III)) oraz ołowiu(II) z 0,01 M HNO<sub>3</sub> (rys. 1.25b). Autorzy przypisują te właściwości nie tyle samej obecności tlenów fosforylowych, które biorą udział w koordynacji kationów metali, ale efektowi preorganizacji przez kawernę kaliksarenu tych podstawników, co pozwoliło na zbliżenie obu ligandów na odległość pozwalającą na kooperację obu tlenów fosforylowych w tworzeniu wiązania.



**Rysunek 1.25.** Kaliks[4]aren immobilizowany na nośniku polimerowym (a). Jego difosforylowa pochodna dzięki preorganizacji ligandów poprzez makrocykl koordynuje kationy metali przejściowych oraz Pb(II) [53].

Ze względu na znaczną selektywność kaliksareny są często wykorzystywane jako ligandy w złożach chromatograficznych, kowalencyjnie związane z nośnikami organicznymi i nieorganicznymi. Przykładem jest immobilizowany na krzemionce kaliks[4]aren z podstawnikami amidowymi (rys. 1.26) [54,55], wykorzystany jako złożo w chromatografii jonowej. Materiał umożliwia selektywną retencję jonu Na(I) w obecności pozostałych jonów metali alkalicznych oraz Ca(II) i Mg(II).

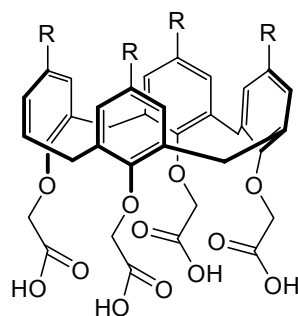


**Rysunek 1.26.** Immobilizowany na krzemionce kaliks[4]aren – złożo do chromatografii jonowej [54,55].

Do otrzymywania żywic zawierających kaliksareny zastosowano także metodę impregnacji nośnika polimerowego roztworem kaliksarenu. Ohto i współpracownicy [56] otrzymali żywice zawierające *para*-podstawione lub niepodstawione pochodne kaliks[4]arenu z grupami karboksylowymi (rys. 1.27) przez impregnację handlowego sorbentu Amberlite XAD-7 (porowata matryca metakrylanowa) roztworem kaliksarenów w chloroformie. Żywice wykazują znaczną selektywność wobec Pb(II) w obecności Cu(II), Zn(II), Ni(II) i Co(II) z roztworów z kwasie azotowym. Straty ligandów w czasie sorpcji w zakresie pH od 2 do 5 nie przekraczają przy tym najczęściej 0,5% w jednym cyklu, co czyni tą metodę niezwykle dogodną do praktycznego wykorzystania do rozdziału jonów.

### 1.2.5. Podsumowanie

Przedstawione w tym rozdziale przykłady żywic jonowymiennych i chelatujących posiadających ligandy makrocycliczne wskazują na możliwości wykorzystania tych materiałów jako selektywnych sorbentów jonów, katalizatorów reakcji zachodzących z udziałem kompleksów metali, czy też złoż chromatograficznych umożliwiających analizę złożonych mieszanin.



R = H, *t*-butyl, 1,1,1,3,3-tetrametylobutyl

**Rysunek 1.27.** Kaliks[4]areny wprowadzone do polimeru Amberlite XAD-7 przez impregnację [56].

Związki makrocykliczne są doskonałymi ligandami ze względu na efekt makrocykliczny, powodujący większą trwałość kompleksów, jak i efekt preorganizacji grup funkcyjnych w ligandzie, szczególnie widoczny w przypadku kaliksarenów, pozwalający na odpowiednie zbliżenie grup funkcyjnych i ich kooperację w tworzeniu wiązania. Niezwykle istotny jest też czynnik wielkości miejsca kompleksowania, pozwalający kompleksować jony o określonej wielkości a wykluczać te, których rozmiar nie pasuje do rozmiaru kawerny. Doskonałym przykładem są żywice zawierające etery koronowe i kryptandy, zdolne kompleksować określony kation nawet w obecności nadmiaru innego kationu z tej samej grupy układu okresowego [53].

Przedstawione metody wprowadzania związków makrocyklicznych do sieci polimerowych obejmują homopolimeryzację i kopolimeryzację wg mechanizmu łańcuchowego oraz stopniowego, kowalencyjne związanie ligandu na nośniku oraz impregnację matrycy roztworem ligandu. Wszystkie wymienione metody mogą być z powodzeniem zastosowane do otrzymywania żywic chelatujących i jonowymiennych, choć najprostszymi pozostają immobilizacja na nośniku oraz impregnacja matrycy, bowiem metoda polimeryzacji wymaga, niejednokrotnie żmudnej, syntezy odpowiednich monomerów.

Literatura z zakresu żywic posiadających związki makrocykliczne jest bardzo obszerna, przedstawione w niniejszym przeglądzie przykłady są więc jedynie niewielkim wycinkiem prac prowadzonych obecnie przez wiele zespołów badawczych nad tego typu polimerami. Prace te dotyczą także wielu innych związków makrocyklicznych, obejmujących m.in. cyklodekstryny, ftalocyjaniny, rotaksany, czy cykliczne poliaminy [31,57].

W ostatnich latach obiektem szczególnego zainteresowania chemii związków makrocyklicznych i chemii supramolekularnej są cykliczne oligomery piroli – kalikspirole. Związki te, posiadające bardzo szczególne właściwości sorpcyjne, są intensywnie badane od dekady przez kilka zespołów badawczych, jednak nie zostały dotąd zbadane pod kątem



możliwości ich wprowadzenia do sieci polimerowej i uzyskania tym samym żywie chelatujących. Brak doniesień literaturowych na temat polimerycznych kalikspirololi stał się przesłanką do podjęcia badań nad syntezą i określeniem właściwości takich połączeń.

W kolejnych rozdziałach zostanie zatem zaprezentowana charakterystyka tej grupy związków makrocyklicznych, obejmująca możliwości syntezy, budowę oraz właściwości sorpcyjne tych receptorów.

### 1.3. KALIKSPIROLE

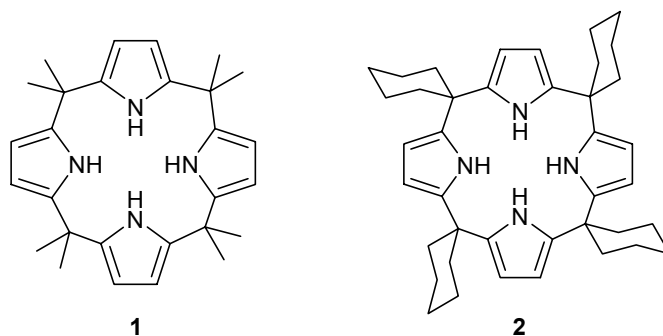
#### 1.3.1. Wstęp

W maju 1996 roku w *Journal of the American Chemical Society* ukazał się artykuł zespołu prof. Jonathana L. Sesslera z Uniwersytetu w Austin w Texasie zatytułowany „*Calix[4]pyrroles: Old Yet New Anion-Binding Agents*”, dotyczący właściwości kompleksujących związków makrocyklicznych zbudowanych z fragmentów pirolu, nazwanych przez autorów kalikspirolami (ang. *calixpyrroles*) [58]. Autorzy przedstawili w nim syntezę dwóch prostych kaliks[4]pirololi, **1** oraz **2** (rys. 1.28), dane dotyczące ich budowy na podstawie rentgenografii strukturalnej oraz właściwości kompleksujące tych związków wobec prostych anionów.

Wspomniany artykuł zapoczątkował znaczący nurt badań nad tą grupą związków makrocyklicznych, który zaowocował w ciągu następnych lat opracowaniem dziesiątków nowych receptorów makrocyklicznych posiadających w swojej strukturze oprócz pirolu także inne aromatyczne związki heterocykliczne, takie jak furan [59-61] tiofen [59], pirydyna [62], imidazol [63] czy karbazol [64]. W sumie w ciągu ostatnich dziesięciu lat ukazało się około stu artykułów na temat kalikspirololi i ich pochodnych, zarówno dotyczących syntezy, jaki i właściwości kompleksujących (w tym dwie prace o charakterze przeglądowym [65, 66]), a także symulacji komputerowych oddziaływań tych receptorów z jonami i cząsteczkami obojętnymi [67-69].

Tytuł pracy Sesslera i współpracowników sugeruje, że są to związki znane, jednak na nowo odkryte. Rzeczywiście, kalikspirole zostały po raz pierwszy otrzymane przez Adolfa von Baeyera w 1886 roku [70], niemieckiego chemika bardziej znanego z badań nad syntezą barwników i laureata Nagrody Nobla z 1905 roku. Baeyer w latach osiemdziesiątych XIX wieku, badając reakcje kondensacji związków aromatycznych z ketonami i aldehydami, otrzymał jako produkt reakcji pirolu z acetonem, katalizowanej kwasem solnym, biały, łatwo krystalizujący związek, którym był najprostszy z kalikspirololi – oktametylokaliks[4]pirol **1**. Baeyer nie podejrzewał jednak, że jest to związek makrocykliczny i nie zaproponował jego dokładnej

struktury. Badania nad kondensacją pirolu z ketonami były kontynuowane przez Dennstedta i Zimmermanna (lata 80-te XIX wieku) [71,72] oraz Chelintzeva i Toronova w 1916 r. [73,74], którzy dla produktu kondensacji pirolu z cykloheksanonem zaproponowali strukturę cykliczną, składającą się z dwóch jednostek pirolu. Dopiero prace Rothemunda i współpracowników [75] (kondensacja pirolu z acetonem z wytworzeniem produktu **1** – 1955 r.) oraz Browna i współpracowników [76] (kondensacja pirolu z cykloheksanonem z wytworzeniem produktu **2** – 1971 r.), pozwoliły określić strukturę kalikspirolu. Badacze ci stwierdzili, że w katalizowanej kwasami reakcji pirolu z ketonami w stosunku molowym 1:1 powstają jako główne produkty związki makrocykliczne, posiadające cztery jednostki pirolu w cząsteczce. Późniejsze prace Sesslera i innych grup badawczych pozwoliły zidentyfikować w produktach tych reakcji także większe kalikspirole, posiadające sześć i osiem jednostek pirolu w cząsteczce [66].



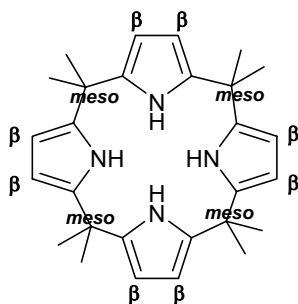
**Rysunek 1.28.** Proste kaliks[4]pirole.

Dokładne ustalenie budowy tej klasy związków było możliwe metodami rentgenografii strukturalnej, która pozwoliła określić wzajemne położenie jednostek pirolu w cząsteczce makrocyklu oraz struktury tworzonych przez kalikspirole kompleksów z anionami i cząsteczkami obojętnymi. Prace te, zapoczątkowane przez Sesslera [58,77] oraz Florianiego [78], kontynuowane są przez inne grupy badawcze.

### 1.3.2. Charakterystyka cząsteczek kalikspirolu. Kalikspirole a porfiryny

Od pierwszej syntezy kalikspirolu **1** w roku 1886 przez ponad wiek związki te pozostały niemal zapomniane, będąc przedmiotem kilku zaledwie doniesień do lat 90-tych XX wieku. Stało się tak pomimo strukturalnego podobieństwa kaliks[4]pirolu do porfiryn – oba związki posiadają cztery pierścienie pirolu połączone w strukturę makrocykliczną. Używana wcześniej nazwa tej grupy związków – porfirynogeny (ang. *porphyrinogens*) – wskazuje na związek ze strukturą porfiryn. Rzeczywiście, kaliks[4]pirole uważa się za zredukowane formy porfiryn,

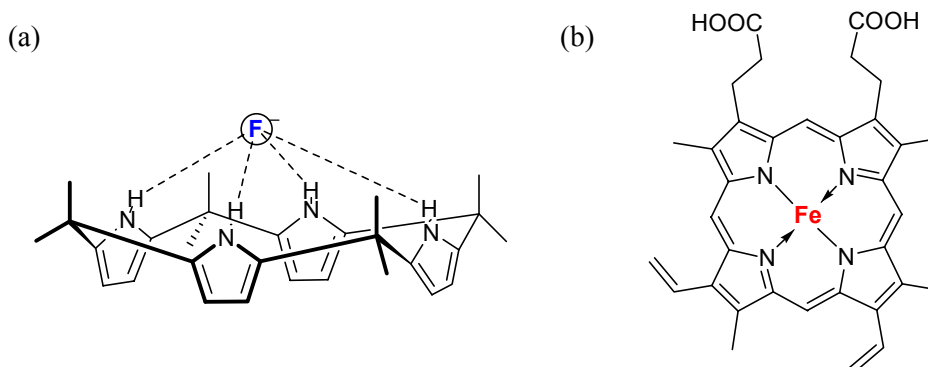
które jednak nie ulegają łatwo utlenianiu do porfiryn, ze względu na obecność podstawników alkilowych lub arylowych w pozycji *meso* makrocyklu [58,66] (rys. 1.29). Ze względu na brak podwójnych wiązań pomiędzy jednostkami pirolu w cząsteczce, w kalikspirolach istnieje możliwość rotacji fragmentów pirolu wokół atomu węgla w pozycji *meso*. Dzięki temu cząsteczki kalikspirolu uzyskują strukturę trójwymiarową, podobną to obserwowanej w kaliksarenach struktury kielicha. Właśnie to podobieństwo w budowie do kaliksarenów oraz brak możliwości utleniania tych związków do porfiryn, skłoniło Sesslera do odrzucenia nazwy „porfirylogen” i zastąpienia jej nazwą „kalikspirol” (ang. *calixpyrroles*), wskazującej trójwymiarową strukturę przestrzenną tych związków (łac. *calix* – kielich) [58]. Nazewnictwo to zostało szybko przejęte przez inne zespoły badawcze. Podobnie jak w przypadku kaliksarenów, w nazwie związku podaje się w nawiasie kwadratowym po członie „kaliks” liczbę jednostek aromatycznych tworzących makrocykl, a następnie słowo „pirol”. Przed członem „kaliks” podaje się także informację dotyczącą podstawników w pozycji *meso* lub innej, np. nazwa związku **2** (rys. 1.28) wg tej nomenklatury to *meso* – tetraspirocycloheksylokaliks[4]pirol, posiadający cztery podstawniki cykloheksanu w pozycjach *meso*. Często także używa się przedrostka  $\beta$  dla określenia pozycji podstawników w pozycjach 3 i 4 w jednostkach pirolu, np.  $\beta$ -oktabromo-*meso*-oktametylokaliks[4]pirol oznacza związek z wszystkimi pozycjami 3 i 4 pirolu podstawionymi bromem. Termin „kalikspirol”, bez podanej liczby cząsteczek pirolu w nawiasie, oznacza natomiast ogólną nazwę całej grupy związków.



**Rysunek 1.29.** Cząsteczka kaliks[4]pirolu z zaznaczonymi pozycjami *meso* oraz  $\beta$ .

Różnice pomiędzy kalikspirolami a porfirydami uwidoczniają się najbardziej podczas tworzenia kompleksów tych związków z jonami. Podstawowa różnica polega na tym, że porfirydy posiadają układ czterech jednostek pirolu połączonych podwójnymi wiązaniami, który spełnia regułę Hückla (18 centrów o hybrydyzacji  $sp^2$ ). Porfiryda jest więc jako całość dużym układem aromatycznym, o strukturze płaskiej, usztywnionej obecnymi tam wiązaniami podwójnymi. Wiązania koordynacyjne z kationem metalu w porfirydach tworzą się przez zdeprotonowanie dwóch ugrupowań NH i utworzenie kompleksu, w którym kation metalu jest

połączony kowalencyjnie jak i koordynacyjnie (przez oddziaływanie par elektronowych dwóch zdeprotonowanych atomów azotu) z porfiryną (rys. 1.30).



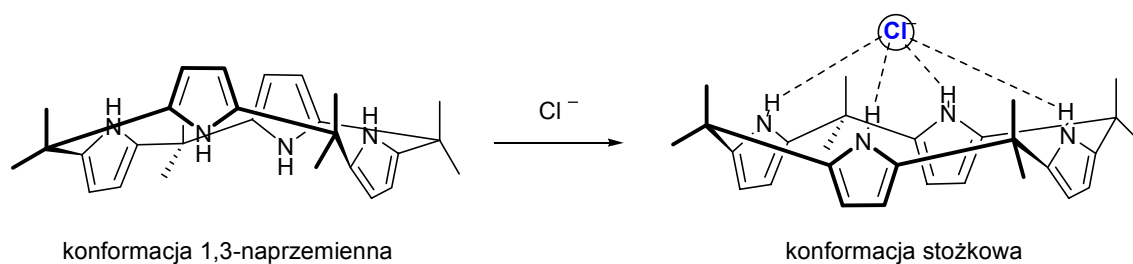
**Rysunek 1.30.** Kompleksy kaliks[4]pirolu **1** z anionem fluorkowym (a) oraz porfiryny z żelazem(II), występujący w hemoglobinie (b).

Mechanizm tworzenia kompleksów przez kalikspirole jest zupełnie inny. Kaliks[4]pirol **1** dysponuje czterema grupami NH pirolu i dzięki giętkości cząsteczki, która nie jest usztywniona tak jak porfiryna, ma możliwość skierowania wszystkich czterech protonów NH w jednym kierunku i utworzeniu wiązania koordynacyjnego [65] (rys. 1.30). Oddziaływanie to ma charakter słabego wiązania wodorowego, które tworzy się pomiędzy protonami pirolu a atomami naładowanymi ujemnie lub posiadającymi wolną parę elektronową. Najczęściej obserwuje się tworzenie wiązań z anionami o prostej, najczęściej sferycznej budowie, takimi jak fluorki czy chlorki oraz z niektórymi cząsteczkami obojętnymi [77]. Wiązanie takie jest trwałe jedynie, gdy w otoczeniu nie ma innych cząsteczek, które mogłyby być źródłem silnych wiązań wodorowych, nie jest zatem możliwe tworzenie się tego typu kompleksów w wodzie ani w innych rozpuszczalnikach posiadających labilne protony, takich jak alkohole czy kwasy organiczne. Z tego względu kompleksy kalikspirolu z anionami bada się w rozpuszczalnikach aprotycznych, głównie w acetonitrylu, chloroformie, dichlorometanie czy DMSO [65,66]. Stwierdzono także, że obecność niewielkich nawet ilości wody w tych rozpuszczalnikach wpływa znacząco na trwałość kompleksów kalikspirol-anion [67].

Same kalikspirole nie tworzą kompleksów z kationami, nie jest bowiem możliwe utworzenie wiązania między kationem a kawerną kalikspirolu przez samo oddziaływanie kationu na protony NH, ich zdeprotonowanie i utworzenie wiązania, ponieważ powstały w ten sposób polianion nie byłby stabilizowany (w porfiryinach jest to możliwe dzięki ich aromatycznemu charakterowi). Możliwe jest natomiast zdeprotonowanie kalikspirolu silną zasadą, np. butylolitem, z wytworzeniem polianionu stabilizowanego jonami litu(I). Taka zdeprotonowana forma kalikspirolu zdolna jest do tworzenia wiązań z kationami. Badania nad tego typu kompleksami

przewodził Floriani [78], który udowodnił także, że taka zdeprotonowana i skompleksowana metalem forma może być utleniona do porfiryryny.

Na podstawie badań krystalograficznych stwierdzono, że cząsteczka kaliks[4]pirolu **1** w stanie stałym przyjmuje konformację 1,3-naprzemienną, gdzie naprzemiennie występujące jednostki pirolu mają skierowane grupy NH po przeciwnych stronach płaszczyzny wyznaczonej położeniem węgla *meso*. Utworzenie kompleksu przez dodanie do roztworu kaliks[4]pirolu soli tetrabutylamoniowej prostego anionu, np. chlorku, powoduje utworzenie kompleksu anionu z receptorem, co wiąże się z radykalną zmianą konformacji cząsteczki, która zmienia się na stożkową, z wszystkimi czterema grupami NH po jednej stronie płaszczyzny, skierowanymi w kierunku anionu [58] (rys. 1.31). Taka zmiana konformacji jest możliwa tylko dzięki giętkości całej cząsteczki, uzyskanej przez możliwość rotacji pirolu wokół węgla *meso* i wyraźnie odróżnia kalikspirole od porfiryryn, które są płaskie.



**Rysunek 1.31.** Konformacja kaliks[4]pirolu **1** podczas tworzenia kompleksu z anionem w rozpuszczalniku aprotycznym zmienia się z 1,3-naprzemienną na stożkową [58].

Podsumowując, pomimo pozornego podobieństwa kaliks[4]pirolu i porfiryryn, wyraźnie różnią się one pod względem budowy i możliwości rotacji fragmentów pirolu w cząsteczce. Dzięki giętkości i możliwości skierowania wiązań wodorowych w jednym kierunku, kalikspirole okazały się bardzo interesującymi receptorami, przede wszystkim anionów. Ze względu na relatywnie prostą syntezę i możliwość znacznej modyfikacji zarówno rozmiarów kawerny (co nie jest tak łatwe w przypadku porfiryryn), jak i budowy samej cząsteczki (wprowadzania odpowiednich grup funkcyjnych) mogą służyć jako specyficzne receptory, których budowę można dostosować do pożądanych właściwości kompleksujących.

### 1.3.3. Synteza kaliks[4]piroli

Najprostszą metodą otrzymywania kalikspiroli jest kondensacja pirolu z ketonem w stosunku molowym 1:1, przy udziale katalizatora kwasowego [58,65,79] (rys. 1.32). W reakcjach takich tworzą się z najwyższą wydajnością makrocykle czteroczłonowe – kaliks[4]pirole. Reakcje te mogą zachodzić bez udziału rozpuszczalnika, choć utrudnione są wówczas przez wytrącające się w trakcie procesu stałe produkty reakcji. Najczęściej reakcje kondensacji prowadzące do kalikspiroli prowadzi się w roztworach alkoholi, acetonitrylu, chlorku metylenu i w innych typowych rozpuszczalnikach organicznych (tabela 1.2). Jako katalizatory to tego typu reakcji wykorzystuje się kwasy Lewisa: metanosulfonowy, trifluorooctowy, eterat trifluorku boru czy kwas *p*-toluenosulfonowy. W pierwszych pracach dotyczących kalikspiroli stosowano także stężony kwas solny [75,76], uzyskując jednak wydajności nieprzekraczające 10%. Kishan i współpracownicy [80,81] zastosowali zeolity jako katalizatory do syntezy kaliks[4]piroli **1** i **2**, uzyskując doskonale wydajności, dochodzące do 70%.

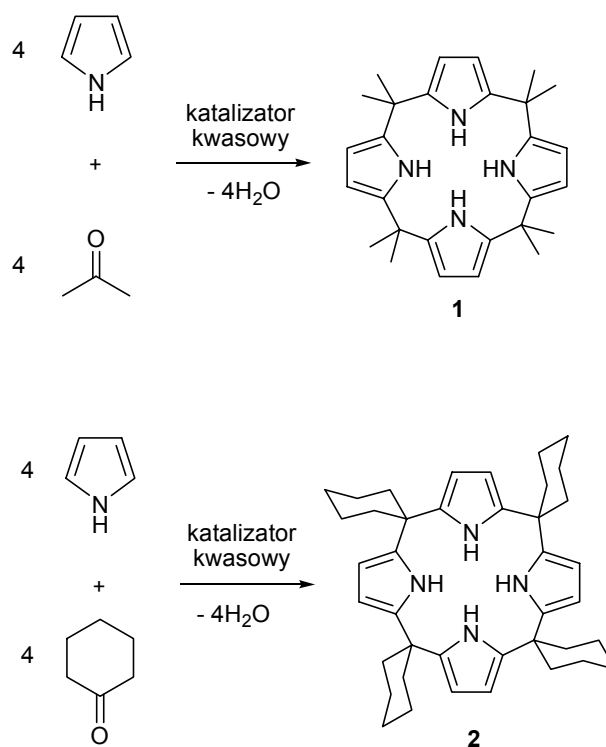
**Tabela 1.2.** Wydajność reakcji kondensacji pirolu z cykloheksanonem, prowadząca do produktu **2**, z użyciem różnych rozpuszczalników i katalizatorów [83].

rozpuszczalnik	katalizator	wydajność reakcji* [%]
etanol	stężony HCl	62
etanol	CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	66
etanol	BF <sub>3</sub> ·Et <sub>2</sub> O	73
etanol	CF <sub>3</sub> COOH	80
etanol	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> H	69
etanol	ZnCl <sub>2</sub>	31
chloroform	CF <sub>3</sub> COOH	80
chloroform	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> H	53
benzen	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> H	54
toluen	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> H	18
eter naftowy	CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	42
(bez rozpuszczalnika)	CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	12

\*warunki reakcji: temperatura wrzenia rozpuszczalnika, czas: 4h.

Należy odnotować, że w przypadku wzmiankowanych kondensacji powstawać mogą także kalikspirole o większej niż cztery jednostki pirolu kawernie, do kaliks[8]piroli włącznie. Produkty takie obserwowano np. w przypadku kondensacji pirolu z acetonem [82], jednak nie

udało się ich wydzielić z mieszaniny reakcyjnej. Produkty te są prawdopodobnie dużo mniej stabilne kinetycznie od kaliks[4]piroli i ulegają rozpadowi, przechodząc w trwalsze kaliks[4]pirole. Z tego powodu większe niż czteroczłonowe kalikspirole (w szczególności kaliks[6]pirole) otrzymuje się z wykorzystaniem innych strategii syntezy (punkt 1.3.5).



**Rysunek 1.32.** Reakcje kondensacji pirolu z ketonami prowadzące do prostych kaliks[4]piroli.

Wydajność reakcji kondensacji pirolu z ketonami prowadzącej do kaliks[4]piroli jest funkcją kilku czynników: rodzaju użytego katalizatora, rozpuszczalnika oraz czasu reakcji. W tabeli 1.2 przedstawiono wydajności reakcji kondensacji cycloheksanonu i pirolu prowadzące do produktu **2**, z udziałem różnych rozpuszczalników i katalizatorów, uzyskane przez Depraetere'a i współpracowników [83]. Spośród badanych katalizatorów najwyższe wydajności, sięgające 80%, daje kwas trifluoroctowy. Mniej skuteczne, choć dające zadowalające wydajności są także kwas metanosulfonowy, *p*-toluenosulfonowy i eterat trifluorku boru, natomiast spośród badanych rozpuszczalników najlepszym okazał się etanol. Wyniki te potwierdzają doniesienia innych grup badawczych [66], które najczęściej używają do reakcji otrzymywania prostych kaliks[4]piroli alkoholi jako rozpuszczalników oraz omówionych wyżej czterech kwasów Lewisa jako katalizatorów. Reakcje prostych ketonów dają najczęściej jeden główny produkt, który wydziela się z mieszaniny poreakcyjnej przez krystalizację, jednak w wielu przypadkach (np. gdy powstają izomery lub gdy używany jest więcej niż jeden keton) konieczne jest także

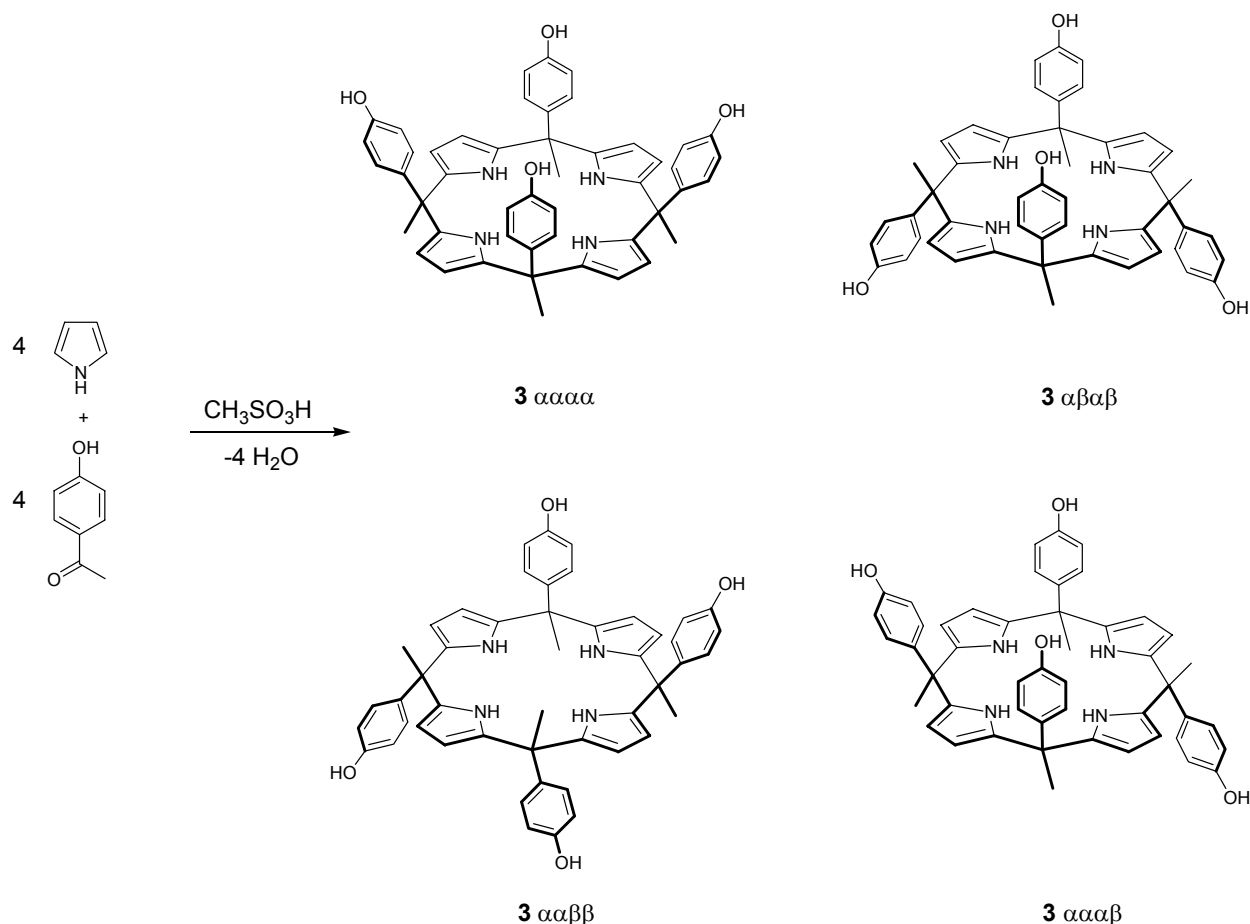
zastosowanie chromatografii kolumnowej z użyciem żelu krzemionkowego do wyodrębnienia produktów reakcji.

W przypadku reakcji symetrycznych ketonów z pirolem powstaje jeden kaliks[4]pirol, natomiast kondensacja z udziałem ketonów niesymetrycznych prowadzi do powstania mieszaniny izomerów konformacyjnych. Przykładem jest *meso*-tetra(*p*-hydroksyfenylo)-*meso*-tetrametylokaliks[4]pirol **3**, otrzymany w kondensacji równomolowych ilości pirolu i *p*-hydroksyacetofenonu niezależnie przez zespół Florianiego [84] oraz Sesslera [85] (rys. 1.33). Kaliks[4]pirol **3** posiada cztery możliwe izomery geometryczne, różniące się położeniem grup *p*-hydroksyfenyloowych w stosunku do płaszczyzny kawerny kaliks[4]pirolu. W konformacji  $\alpha\alpha\alpha\alpha$ , zwanej też stożkową (ang. *cone*) wszystkie cztery podstawniki *p*-hydroksyfenyloowe znajdują się po jednej stronie płaszczyzny. Inne możliwe konformacje to 1,3-naprzemienna  $\alpha\beta\alpha\beta$  (ang. *1,3-alternate*), 1,2-naprzemienna  $\alpha\alpha\beta\beta$  (ang. *1,2-alternate*), oraz częściowo stożkowa  $\alpha\alpha\alpha\beta$  (ang. *partial cone*). Zespół Florianiego [84] zidentyfikował w produktach reakcji trzy izomery:  $\alpha\alpha\alpha\alpha$ ,  $\alpha\alpha\beta\beta$  oraz  $\alpha\alpha\alpha\beta$ , natomiast Sessler i wsp. [85] zidentyfikowali oprócz tych trzech także czwarty izomer  $\alpha\beta\alpha\beta$ , jednak z bardzo małą wydajnością (poniżej 0,5%). Izomery tego związku można wydzielić metodą chromatografii na żelu krzemionkowym. Stwierdzono, że poszczególne izomery posiadają odmienne właściwości kompleksujące względem anionów (punkt 1.4.2, tabela 1.8), wynikające z odmiennego ułożenia grup funkcyjnych w pobliżu miejsca kompleksowania. Związek ten może także służyć do dalszych modyfikacji i otrzymywania pochodnych z innymi grupami funkcyjnymi [86,87]. Kaliks[4]pirol **3** ze względu na prostą syntezę i obecność *p*-hydroksyfenyloowych grup funkcyjnych został użyty w niniejszej pracy do otrzymywania żywic chelatujących zawierających kalikspirole metodą immobilizacji na nośniku oraz kondensacji z formaldehydem (*vide* część „Wyniki i dyskusja”).

Do syntezy kalikspiroli można także używać mieszaniny kilku ketonów, powstają wówczas produkty z różnymi podstawnikami w pozycji *meso*. Jednak im więcej substratów reaguje z pirolem, tym większej ilości izomerów konformacyjnych można się spodziewać, ponieważ powstają produkty mieszanych kondensacji. Przykładem kaliks[4]pirolu otrzymanego przez kondensację pirolu z dwoma ketonami jest *meso*-etylomaślan-*meso*-metylo-*meso*-trispicykloheksylokaliks[4]pirol **4**, otrzymany w reakcji pirolu z cykloheksanonem i estrem etylowym kwasu 5-oksoheksanowego w stosunku 2:1:1, z udziałem kwasu metanosulfonowego jako katalizatora [88] (rys. 1.34). Produkt ten, zawierający jeden boczny łańcuch estrowy, został wydzielony spośród innych obecnych produktów reakcji metodą chromatografii kolumnowej, jednak wydajność reakcji jest mała i wynosi 12%. Otrzymany ester badacze przeprowadzili w pochodną kwasową, która w stanie stałym wykazała właściwość tworzenia dimerów, dzięki

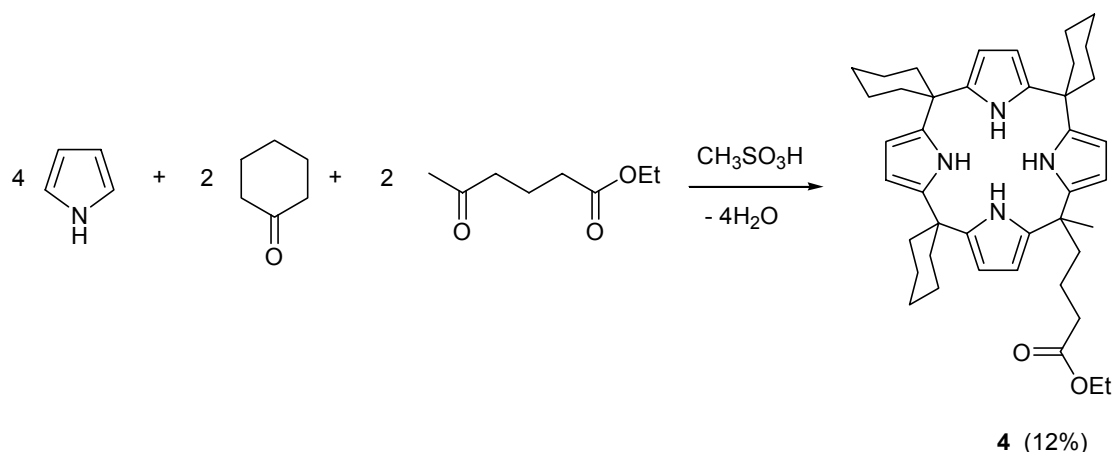


oddziaływaniu grupy karboksylowej jednej cząsteczki z kawerną drugiej. Ze względu na możliwość powstawania wielu izomerów i konieczność ich rozdzielenia (często żmudnego), przedstawiona metoda nie jest zbyt dogodna do otrzymywania kaliks[4]piroli, jednak stosowana, gdy zachodzi konieczność otrzymania związku o różnych grupach funkcyjnych.

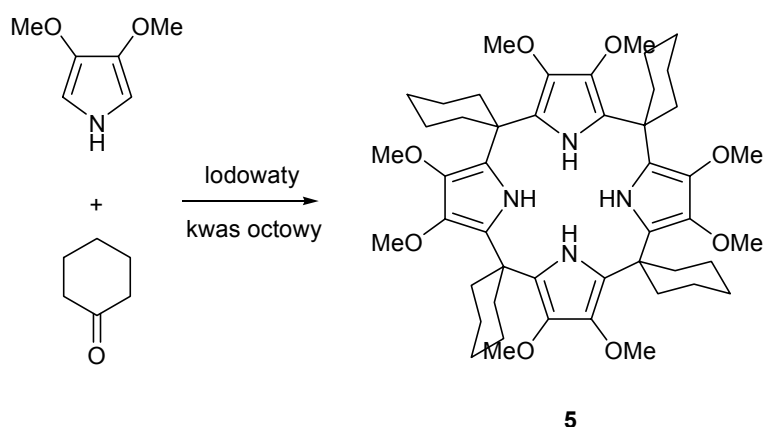


**Rysunek 1.33.** W reakcji pirolu z *p*-hydroksyacetonem powstają cztery izomery geometryczne kaliks[4]pirolu **3**, różniące się położeniem podstawników arylowych wobec płaszczyzny kawerny [84,85].

Istnieje także możliwość wykorzystania do syntezy kalikspiroli 3,4-podstawionych pochodnych pirolu. Przykładem jest kondensacja 3,4-dimetoksylirolu z cykloheksanonem w kwasie octowym, prowadząca do *meso*-tetraspirocycloheksylo- $\beta$ -oktametosykaliks[4]pirolu **5** [89] (rys. 1.35). Związek ten otrzymano z 8% wydajnością, po oczyszczeniu w kolumnie z żelem krzemionkowym. Kalikspiroł **5**, posiadający podstawniki elektrodonorowe w pozycjach  $\beta$  wykazał wyraźnie różne właściwości kompleksujące niż jego niepodstawiony odpowiednik **2** (punkt 1.4.2, tabela 1.7).



**Rysunek 1.34.** Otrzymywanie kaliks[4]pirolu **4** w reakcji kondensacji pirolu z dwoma ketonami [88].



**Rysunek 1.35.** Otrzymywanie *meso*-tetraspirocycloheksylo- $\beta$ -oktametylosykaliks[4]pirolu **5** [89].

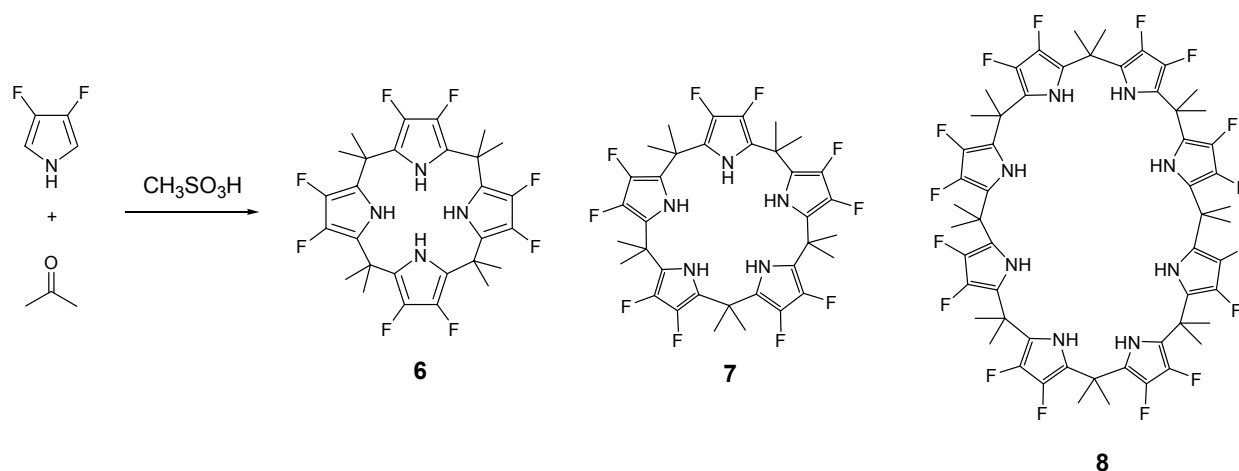
W analogicznej syntezie z użyciem pirolu z elektroakceptorowymi podstawnikami (3,4-difluoropirrol) i acetonu w metanolu, przy użyciu kwasu metanosulfonowego jako katalizatora, Sessler i współpracownicy uzyskali nie tylko *meso*-tetrametylo- $\beta$ -oktafluorokaliks[4]pirol **6**, ale także większe kalikspirole – kaliks[5]pirol **7** oraz kaliks[8]pirol **8**, ze znacznymi wydajnościami [82] (rys. 1.36). Badaczom udało się także zoptymalizować warunki reakcji tak, aby otrzymać jak najwyższe wydajności większych kalikspirol (tabela 1.3). Autorzy przypisują możliwość uzyskania tych związków ich większej stabilności kinetycznej, w porównaniu do ich niepodstawionych fluorem odpowiedników, których nie udaje się w ten sposób syntezować.

Z analizy tabeli 1.3 wynika, że kalikspirole o większych od czterech jednostek pirolu kawernach tworzą się w niższej temperaturze, natomiast w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika nie obserwuje się ich powstawania. Również zwiększenie stężenia substratów sprzyja powstawaniu związków **7** i **8**.

**Tabela 1.3.** Badania nad optymalizacją reakcji kondensacji 3,4-difluoropirołu z acetonem w obecności kwasu metanosulfonowego\* [82].

temperatura [°C]	czas reakcji [h]	stężenie acetonu [Mm]	stężenie 3,4-difluoropirołu [Mm]	wydajność produktu 7 [%]	wydajność produktu 8 [%]
25	193	50	50	21,0	4,3
25	73	75	50	31,5	8,8
25	388	100	50	23,2	0
25	40	200	200	27,2	16,0
64	23	50	50	0	0

\* warunki reakcji: rozpuszczalnik: metanol, katalizator: kwas metanosulfonowy, stężenia reagentów monitorowano metodą HPLC.

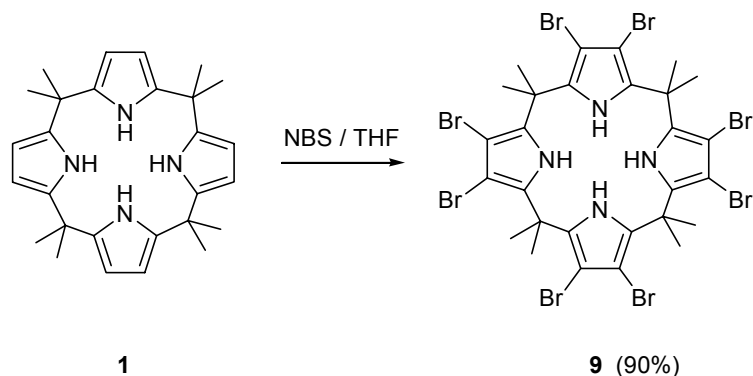


**Rysunek 1.36.** W reakcji kondensacji 3,4-difluoropirołu z acetonem oprócz *meso*-tetrametylo-β-oktafluorokaliks[4]pirol **6** powstają także β-perfluorowane kaliks[5]pirol **7** oraz kaliks[8]pirol **8** [82].

### 1.3.4. Otrzymywanie pochodnych kaliks[4]pirolu przez modyfikację chemiczną makrocyklu

Inną strategią otrzymywania kalikspiroli z określonymi grupami funkcyjnymi jest modyfikacja chemiczna prostych struktur zawierających cztery jednostki pirolu w cząsteczce. Zazwyczaj używa się do tego celu *meso*-oktametylokaliks[4]pirolu **1**, który otrzymuje się w prostej reakcji, z dużymi wydajnościami i łatwo wydziela przez krystalizację.

Przykładem modyfikacji całej cząsteczki kaliks[4]pirolu jest reakcja związku **1** z *N*-bromoimidem kwasu bursztynowego w THF w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika [89] (rys. 1.37), prowadząca do β-oktabromo-*meso*-oktametylokaliks[4]pirolu **9**. Bromowanie to powoduje podstawienie wszystkich pozycji β atomami bromu i zachodzi z 90% wydajnością.



**Rysunek 1.37.** Bromowanie kaliks[4]pirolu **1** wg mechanizmu rodnikowego [89].

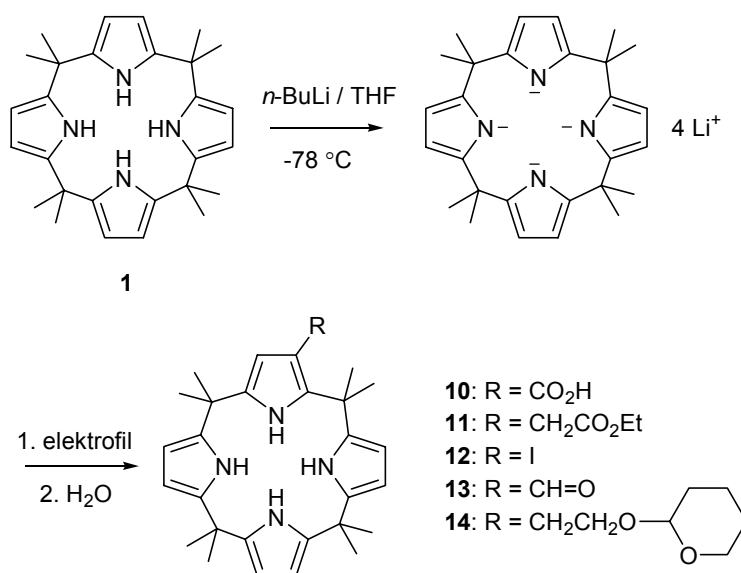
Bardziej skomplikowane są modyfikacje prowadzące do uzyskania jednego lub dwóch łańcuchów bocznych w cząsteczce kalikspirolu, wymagają bowiem odpowiednich warunków reakcji i wyodrębnieniażądanego produktu spośród innych mogących powstawać analogów i produktów ubocznych. W celu uzyskania określonych grup funkcyjnych w jednej z pozycji  $\beta$  kaliks[4]pirolu **1** poddaje się reakcji z 4-krotnym nadmiarem molowym *n*-butylolitu w atmosferze obojętnej w THF, a następnie powstałą zdeprotonowaną formę kaliks[4]pirolu podstawia się elektrofilem [89-91] (rys. 1.38). Reakcja ta prowadzi do uzyskania jako głównego produktu kaliks[4]pirolu z jedną grupą boczną w pozycji  $\beta$ , niewielkich ilości makrocykli dipodstawionych oraz śladów innych pochodnych. Stwierdzono przy tym, że dipodstawione pochodne posiadają zawsze grupy boczne przy jednostkach pirolu sąsiadujących ze sobą [89]. W tabeli 1.4 przedstawiono warunki reakcji podanej na rysunku 1.38, zoptymalizowane przez zespół Sesslera tak, aby otrzymać możliwie największe wydajności monopodstawionego produktu [91]. Otrzymywanie pochodnej z jedną grupą boczną jest istotne ze względu na możliwość wykorzystania jej jako łącznika, np. w reakcji immobilizacji tych makrocykli lub w celu dołączenia do cząsteczki innych fragmentów, takich jak chromofory.

**Tabela 1.4.** Warunki procesu\* otrzymywania kaliks[4]piroli podstawionych w pozycji  $\beta$  zoptymalizowane pod kątem uzyskania najwyższych wydajności produktu monopodstawionego [91].

produkt	elektrofil	stosunek molowy elektrofila do kaliks[4]pirolu	wydajność produktu monopodstawionego [%]	wydajność produktu dipodstawionego [%]
<b>10</b>	stały CO <sub>2</sub>	nadmiar	17	< 4
<b>11</b>	BrCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Et	3	35	11
<b>11</b>	BrCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Et	2	21	< 5
<b>12</b>	ICl	2	13	< 5
<b>12**</b>	ICl	1	7	ślady
<b>13</b>	<i>N</i> -formylopiperodyna	2	7	< 3
<b>14</b>	2-(2-bromoetoksy)-tetrahydro-2H-piran	5	12	ślady

\* stałe parametry procesu: 4-krotny molowy nadmiar *n*-BuLi przez 1-2 h, następnie dodanie elektrofila i neutralizacja wodą; produkty wyodrębniono metodą chromatografii na żelu krzemionkowym.

\*\* zastosowano 3-krotny molowy nadmiar *n*-BuLi.

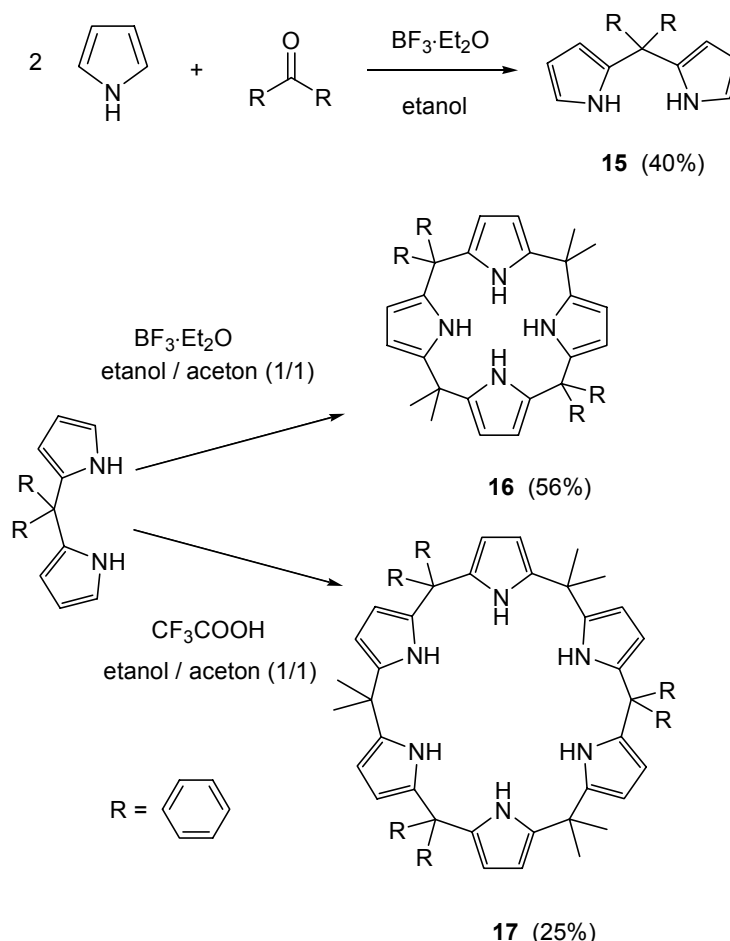


**Rysunek 1.38.** Procedura otrzymywania kaliks[4]piroli podstawionych w pozycji  $\beta$ . Związek **1** przeprowadza się w formę zdeprotonowaną za pomocą *n*-butylolitu a następnie podstawia wybranym elektrofilem [91].

### 1.3.5. Otrzymywanie kaliks[n]piroli ( $n > 4$ )

Jak wspomniano w punkcie 1.3.3, otrzymanie większych niż czteroczłonowe kalikspiroli w reakcji pirolu z ketonem jest możliwe jedynie w przypadku zastosowania  $\beta$ -podstawionych piroli (rys. 1.36), natomiast w kondensacji pirolu i prostych ketonów powstające w trakcie reakcji większe kalikspirole są nietrwałe i ulegają przekształceniom do kaliks[4]piroli. W celu otrzymania większych cząsteczek makrocyklicznych grupy badawcze zajmujące się kalikspirołami wykorzystały dwie inne strategie syntezy.

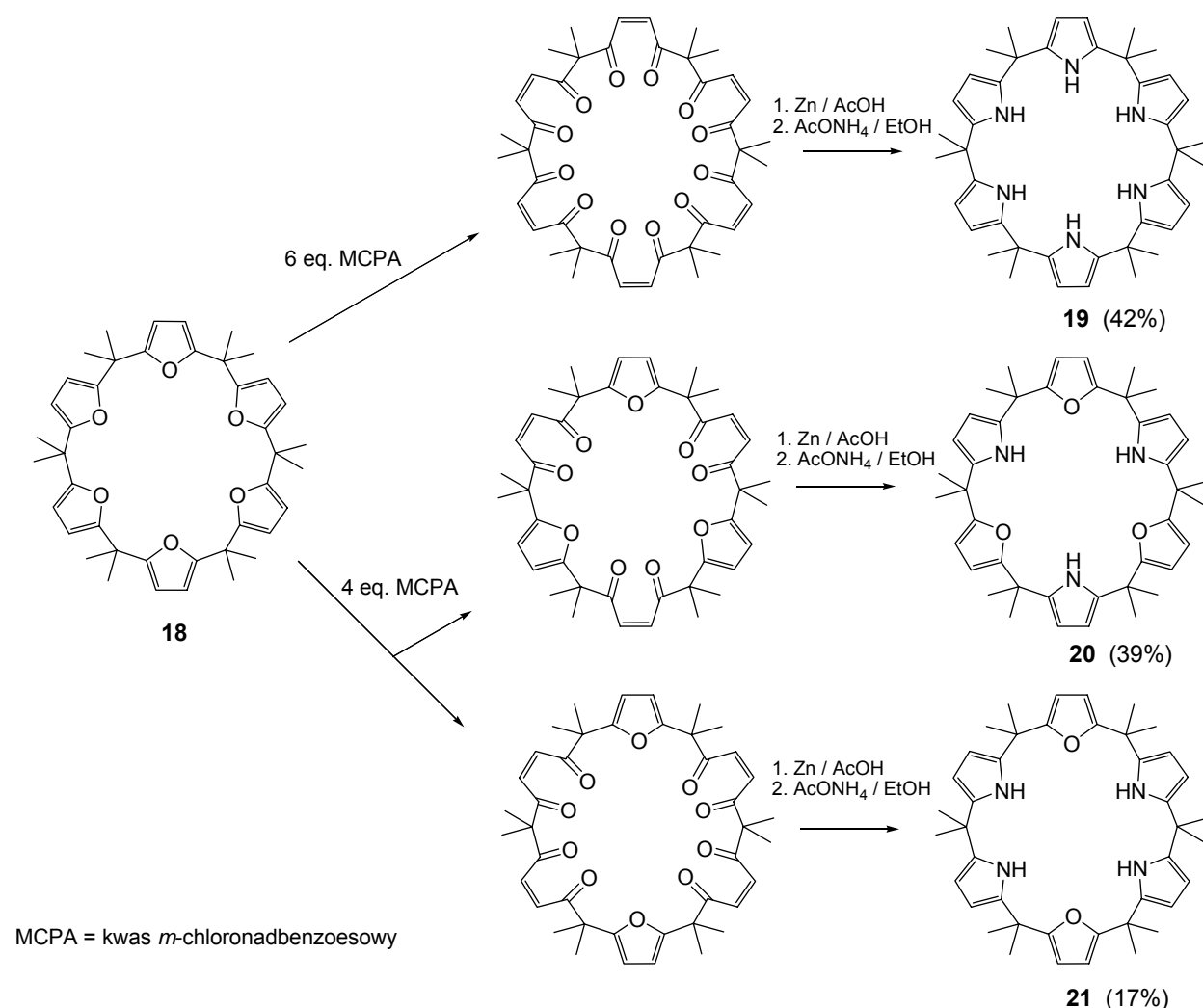
W pierwszej strategii, zastosowanej przez Eichena i współpracowników [92,93], przejętej później przez inne grupy badawcze, otrzymuje się cząsteczki liniowe złożone z dwóch pierścieni pirolu (pochodne di-(2-pirolometanu), które następnie kondensuje się z acetonem lub innym ketonem, otrzymując, obok kaliks[4]piroli, także większe, głównie sześcioczłonowe makrocykle.



**Rysunek 1.39.** Otrzymywanie kaliks[6]pirolu **17** metodą stopniowej syntezy z udziałem dipirolowej pochodnej **15** [92].

Przykładem jest synteza *meso*-heksafenylo-*meso*-heksametylokaliks[6]pirolu **17** przez kondensację dipirolowej pochodnej **15** w mieszaninie etanol/acetone (1/1), w obecności kwasu trifluorooctowego, zachodząca z dobrą wydajnością (25%) [92] (rys. 1.39). W tych samych warunkach, jednak w obecności  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  jako katalizatora, powstaje jako główny produkt *meso*-tetrafenylo-*meso*-tertametylokaliks[4]pirol **16**.

Zupełnie inną drogą otrzymali kaliks[6]pirole Kohnke i współpracownicy [94-95]. Badacze zastosowali w tym celu inny makrocykl – kaliks[6]furan **18**, otrzymany uprzednio przez kondensację odpowiednich liniowych prekursorów [60]. Związek **18** zostaje w tej strategii utleniony za pomocą kwasu *m*-chloronadbenzoesowego do cyklicznego poliketonu, a następnie, po redukcji podwójnych wiązań, przekształcony w kaliks[6]pirol **19** w reakcji z octanem amonu [94] (rys. 1.40).



**Rysunek 1.40.** Otrzymywanie kaliks[6]pirolu **19** oraz kaliks[*n*]pirol[*m*]furanów **20** i **21** ( $m + n = 6$ ) drogą modyfikacji kaliks[6]furanu **18** [94,95].

Zaletą tej metody jest operowanie sześcioczłonowym makrocyklem od początku reakcji, co ogranicza możliwość powstawania związków o innej ilości jednostek pirolu w cząsteczce, jak to ma miejsce w innych strategiach, oraz znaczne wydajności (około 40%). Co więcej, gdy użyje się mniejszej niż wynika to z obecności jednostek pirolu ilości kwasu *m*-chloronadbenzoesowego, możliwe jest otrzymanie mieszanych kaliks[n]pirol[m]furanów ( $m + n = 6$ ), np. kaliks[3]pirol[3]furanu **20** i kaliks[4]pirol[2]furanu **21** (rys. 1.40) (więcej danych na temat otrzymywania mieszanych kalikspirolu podano w punkcie 1.3.6). Do wad tej metody zaliczyć można konieczność uprzedniego pozyskania kaliks[6]furanu oraz wieloetapowość procesu.

Tą samą metodą zespół Kohnke uzyskał także niepodstawiony w pozycjach  $\beta$  meso-dekametylokaliks[5]pirol, niemożliwy do otrzymania innymi metodami, jednak z wydajnością zaledwie 1% [96].

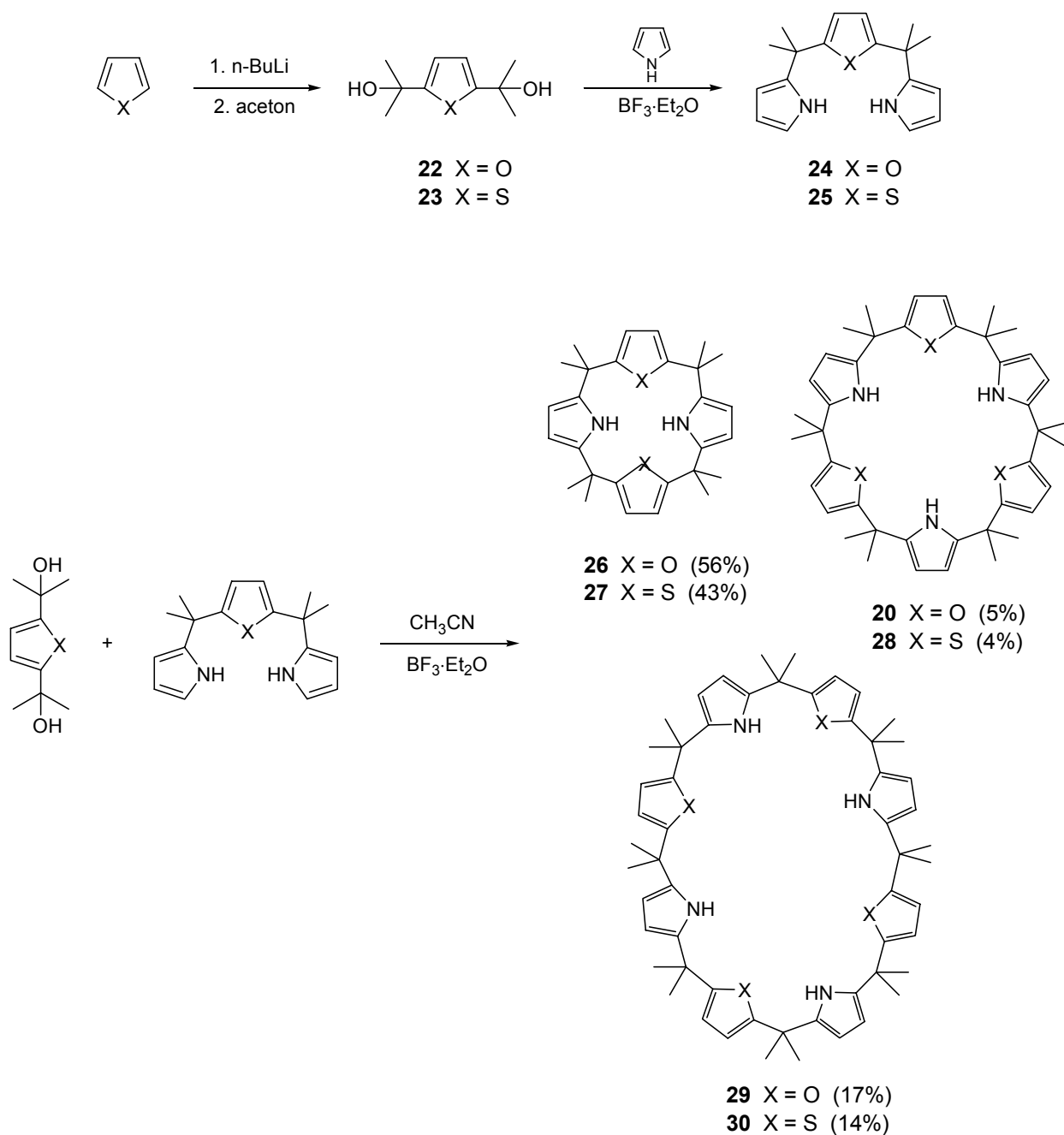
### 1.3.6. Heterokalikspirole

Mianem heterokalikspirolu (ang. *heterocalixpyrroles*) lub kalikspirolu hybrydowych (ang. *hybrid calixpyrroles*) określa się mieszane makrocykle zawierające oprócz fragmentów pirolu także inne związki heteroaromatyczne, głównie tiofen i furan. Heterokalikspirole były niezależnie badane przez zespoły Kohnke [94-96] oraz Lee [59,97-99]. Badacze ci przyjęli różne strategie otrzymywania heterokalikspirolu zawierających furan, tiofen i pirol. Kohnke i współpracownicy opracowali metodę przekształcania kaliks[n]furanów w kaliks[n]pirole ( $n = 4 \div 6$ ) oraz mieszane kaliks[n]pirol[m]furany ( $n + m = 4 \div 6$ ), opisaną w poprzednim rozdziale (rys. 1.40). Z kolei Lee i współpracownicy przyjęli metodę otrzymywania mieszanych kalikspirolu opartą o syntezę stopniową, wykorzystującą kondensację odpowiednich liniowych oligomerów pirolu, tiofenu i furanu, które pod wpływem kwasów Lewisa dają heterokalikspirole o kawernach zawierających od czterech do nawet piętnastu jednostek heteroaromatycznych w makrocyklu.

Przykładem tej drugiej strategii jest przedstawiona na rysunku 1.41 reakcja kondensacji odpowiednich dioli: 2,5-bis(2-propanolo)furanu **22** lub 2,5-bis(2-propanolo)tiofenu **23** z pirolem, prowadząca do trimerów **24** lub **25** [59]. Kondensacja odpowiednich dioli z pochodzącymi od nich trimerami prowadzi do powstania mieszaniny heterokalikspirolu, przy czym głównymi produktami są makrocykle czteroczłonowe: kaliks[2]pirol[2]furan **26** lub kaliks[2]pirol[2]tiofen **27**, otrzymane z doskonałymi wydajnościami. Z kondensacji dwóch cząsteczek trimerów z dwoma cząsteczkami dioli powstają także makrocykle ośmioczłonowe **29** lub **30**, z

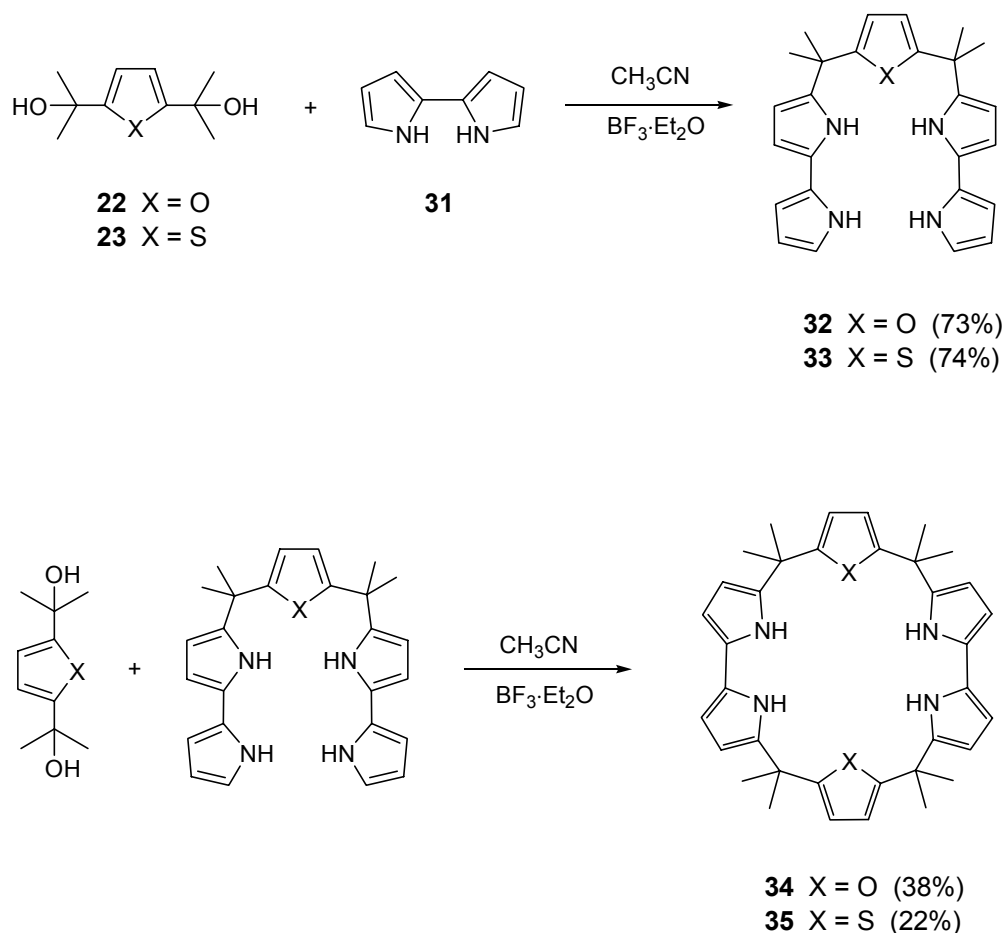


kilkunastoprocentowymi wydajnościami. Co ciekawe, stwierdzono także obecność niewielkich ilości kaliks[3]pirol[3]furanu **20** oraz kaliks[3]pirol[3]tiofenu **28**, choć zastosowane substraty nie są syntonami mogącymi prowadzić do struktur o sześciu fragmentach heteroaromatycznych. Badacze przypisują obecność tych heterokalikspiroli częściowemu rozpadowi trimerów **24** i **25** podczas reakcji, pod wpływem kwasowego katalizatora, co może prowadzić otrzymania właśnie takich struktur.



**Rysunek 1.41.** Otrzymywanie mieszanych kalikspiroli metodą syntezy stopniowej [59].

Opracowana przez Lee metoda otrzymywania heterokaliksioli została wykorzystana następnie przez Sesslera i współpracowników, którzy otrzymali nieco zmodyfikowane makrocykle z wykorzystaniem dioli **22** i **23** oraz bipirolu **31** [100,101] (rys. 1.42). Z wykorzystaniem analogicznej strategii otrzymali kaliks[2]bipirol[2]furan **34** oraz kaliks[2]bipirol[2]tiofen **35** z odpowiednich pentamerów **32** i **33**, z dobrymi wydajnościami.



**Rysunek 1.42.** Otrzymywanie heterokaliksioli z udziałem jednostek bipirolu: kaliks[2]bipirol[2]furanu **34** oraz kaliks[2]bipirol[2]tiofenu **35** [100,101].

Otrzymywanie mieszanych kaliksioli wg przedstawionych wyżej strategii ma na celu nie tylko zbadanie możliwości uzyskiwania dowolnie dużych związków makrocyklicznych, z żądanym ułożeniem wybranych jednostek heterocyklicznych. Celem było także uzyskanie makrocykli o dużych kawernach i innym od sferycznego kształcie (związki **34** i **35** mają wydłużone, eliptyczne kawerny), co wykorzystano następnie do koordynacji innych niż sferyczne anionów, np. octanów czy szczawianów [101] (punkt 1.4.3).

Przedstawione w tym rozdziale związki posiadają także jedną cechę, która wydaje się być niedostrzegana przez badaczy – jednostki furanu oraz tiofenu posiadają przy atomach odpowiednio tlenu i siarki wolne pary elektronowe, mogą być więc ligandami koordynującymi tj. donorami pary elektronowej. Heterokaliksirole mogą zatem tworzyć kompleksy także np. z kationami metali. Co więcej, furan i tiofen jako ligandy różnią się pod względem „twardości”, zgodnie z teorią twardych i miękkich kwasów i zasad Pearsona [24,38] (ang. *Hard and Soft Acid/Base Theory, HSAB*), siarka jest miękką zasadą, może zatem tworzyć kompleksy z miękkimi kwasami, np. kationami metali szlachetnych, rtęci czy ołowu. Tlen, jako bardziej twarda zasada mógłby koordynować twarde kationy, np. miedzi, cynku, czy niklu. Potencjał heterokaliksiroli jako ligandów dla kationów nie został jednak dotąd zbadany. Jedynym wyjątkiem jest praca Lee i współpracowników [102], którzy wykorzystali heterokaliks[4]pirole zawierające tiofen i furan jako jonofory (substancje przenoszące jony) w opracowanych przez siebie elektrodach jonoselektywnych dla srebra(I), nie odnosząc się jednak do samego mechanizmu oddziaływania tych heterokaliksiroli z kationami (punkt 1.5.2).

## 1.4. WŁAŚCIWOŚCI KOMPLEKSUJĄCE KALIKSPIROLI

### 1.4.1. Specyfika oddziaływań i budowa kompleksów kaliksiroli

Ogromne zainteresowanie omawianą grupą związków makrocyklicznych, jakie powstało po publikacji artykułu zespołu Sesslera [58], wiąże się z możliwością tworzenia wiązań wodorowych pomiędzy cząsteczkami kaliksiroli a prostymi anionami, takimi jak fluorki, chlorki, bromki, fosforany czy siarczany, a także niektórymi cząsteczkami obojętnymi [77]. Ze względu na istotne znaczenie anionów w procesach zachodzących w organizmach żywych, głównie w reakcjach enzymatycznych, nowe receptory anionów są intensywnie poszukiwane i badane w obrębie rozwijanej obecnie intensywnie chemii supramolekularnej [31,57]. Dzięki prostej syntezie, zachodzącej często z dużymi wydajnościami, oraz możliwości wprowadzania do cząsteczek różnych podstawników modyfikujących właściwości kompleksujące, kaliksirole stały się obiektem szczególnego zainteresowania badaczy poszukujących nowych, specyficznych receptorów anionów.

Kompleksy kaliksiroli tworzą się z udziałem wiązań wodorowych pomiędzy protonami NH jednostek pirolu a cząsteczkami obojętnymi lub jonami. W przypadku kompleksów z cząsteczkami obojętnymi protony NH oddziałują z atomem o dużej elektroujemności, głównie tlenem lub azotem cząsteczki kompleksowanej. W przypadku kompleksowania anionów oddziaływanie to polega na elektrostatycznym przyciąganiu protonów NH (o częściowym

ładunku dodatnim) z ujemnie naładowanym anionem, przy czym, ponieważ częściowy ładunek dodatni atomu wodoru nie jest w stanie zrównoważyć ładunku ujemnego anionu, w pobliżu kompleksu obecny jest zawsze przeciwjon – kation wprowadzony do roztworu razem z anionem, który uległ kompleksowaniu.

Kompleksy kalikspiroli mają charakter słabych oddziaływań pomiędzy kawerną makrocyklu a kompleksowanym anionem lub cząsteczką. Z tego względu powstawanie tego typu kompleksów jest utrudnione lub niemożliwe w rozpuszczalnikach protonowych, w których istnieją znaczące oddziaływania wodorowe pomiędzy cząsteczkami rozpuszczalnika, np. w alkoholach. W szczególności kompleksów kalikspiroli z anionami nie odnotowano w wodzie lub mieszaninach rozpuszczalników organicznych z wodą, gdzie silna solwatacja anionu przez cząsteczki H<sub>2</sub>O uniemożliwia kontakt z kawerną receptora. Znaczenie może mieć w tym przypadku także oddziaływanie protonów NH z atomem tlenu cząsteczki wody, co blokuje zdolność kawerny do wychwycenia anionu z roztworu [67,103].

Badania właściwości kompleksujących kalikspiroli prowadzi się zatem najczęściej w organicznych rozpuszczalnikach aprotycznych, w których te makrocykle dobrze się rozpuszczają, i które nie oddziałują znacząco z protonami NH. W przypadku badań właściwości kompleksowania cząsteczek obojętnych jako rozpuszczalnika używa się benzenu, natomiast w przypadku kompleksów z anionami są to najczęściej: acetonitryl, DMSO, dichlorometan, chloroform i DMF [65,66].

Zdolność kalikspirołu do wiązania określonych jonów lub cząsteczek określa się poprzez wyznaczenie stałej trwałości kompleksu receptora z kompleksowanym indywiduum chemicznym. Stałą trwałości kompleksu ( $K_a$  – ang. *association constant* lub *binding constant*) wyznacza się metodą dodawania do roztworu receptora w deuterowanym rozpuszczalniku określonych porcji czynnika kompleksotwórczego i obserwowaniu przesunięć chemicznych w widmie <sup>1</sup>H NMR kalikspirołu (technika określana w literaturze jako *<sup>1</sup>H NMR titration*). Utworzenie wiązania wodorowego przez kalikspiroł wiąże się ze znaczną zmianą położenia piku protonów NH w widmie protonowego NMR, który w przypadku nieskompleksowanej cząsteczki pojawia się przy  $\Delta\delta$  równym około 8, natomiast w przypadku istnienia kompleksów przesuwają się do  $\Delta\delta$  od ok. 11 do ok. 15. Analiza zmiany położenia przesunięcia chemicznego protonów NH pozwala wyznaczyć krzywą hiperboliczną opisującą izotermę kompleksowania, skąd wyznacza się wartość  $K_a$ . Tą samą metodą możliwe jest także wyznaczenie stechiometrii kompleksu [104,105]. Stałe trwałości kompleksów kalikspiroli zostały wyznaczone przez wiele grup badawczych, dla niemal każdej z nowo syntezowanych cząsteczek opisanych w literaturze. Dane te niejednokrotnie różnią się między sobą, ze względu na stosowanie różnych

rozpuszczalników przez różne zespoły, różnych warunków eksperymentu i różnego sprzętu. Podstawowe zależności obserwowane dla tych receptorów odnotowane przez różne ośrodki pozostają jednak ze sobą w zgodzie.

Głównym czynnikiem wpływającym na rozbieżność wyników okazał się wpływ wody na trwałość kompleksów kalikspirol z anionami. Woda jest obecna w handlowych rozpuszczalnikach deuterowanych, dostaje się również do próbek z otoczenia oraz jest wprowadzana w postaci wody hydratacyjnej soli używanych do badań kompleksowania (używa się powszechnie soli tetrabutylamoniowych odpowiednich anionów, ponieważ rozpuszczają się doskonale w mediach organicznych). Wpływowi wody poświęcono kilka artykułów odnoszących się do aspektów termodynamicznych tworzenia kompleksów przez kalikspirole [67,69,87,103]. Stwierdzono, że wpływ ten jest znaczący i powoduje zmniejszenie wartości  $K_a$ , ze względu na oddziaływanie wody na tworzące się kompleksy (konkurencyjne oddziaływania wodorowe). Z tego względu, aby ograniczyć błędy wynikające z obecności różnych ilości wody w warunkach eksperymentu, wiele grup badawczych stosuje dodatek 0,5%  $D_2O$  w rozpuszczalniku używanym do kompleksowania, aby ustalić jej zawartość na jednym poziomie i móc odnosić do siebie wyniki z różnych ośrodków.

W tabeli 1.5 przedstawiono stałe trwałości kompleksów prostych anionów (halogenki, diwodorofosforan, wodorosiarczan) w deuterowanym chlorku metylenu, wyznaczone z wykorzystaniem analizy przesunięć chemicznych protonów NH w widmie  $^1H$  NMR dla prostych kaliks[4]pirol **1** oraz **2** (rys. 1.28). Przedstawione dane pokazują, że kaliks[4]pirole nie tylko silnie kompleksują aniony w rozpuszczalnikach aprotycznych, ale także są receptorami selektywnymi. Przedstawione wartości ilustrują ogólny trend obserwowany przy kompleksowaniu anionów przez kalikspirole o czterech jednostkach pirolu w cząsteczce: oba związki najsilniej kompleksują fluorki, następnie chlorki i fosforany, a pozostałe aniony są kompleksowane słabo. Można więc utworzyć następujący szereg powinowactwa kaliks[4]pirol do anionów:



Stałe kompleksowania fluorków są zatem nawet dwa rzędy wielkości większe od wartości  $K_a$  dla pozostałych anionów. Zależność ta obserwowana jest dla większości kaliks[4]pirol posiadających w pozycjach *meso* podstawniki alifatyczne lub aromatyczne.

**Tabela 1.5.** Stałe trwałości kompleksów kaliks[4]piroli **1** oraz **2** z prostymi anionami [58].

kompleksowany anion	stała trwałości kompleksu $K_a^*$ [ $\text{dm}^3/\text{mol}$ ]	
	kaliks[4]pirol <b>1</b>	kaliks[4]pirol <b>2</b>
$\text{F}^-$	17170	3600
$\text{Cl}^-$	350	117
$\text{Br}^-$	10	nd
$\text{I}^-$	< 10	nd
$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	97	< 10
$\text{HSO}_4^-$	< 10	nd

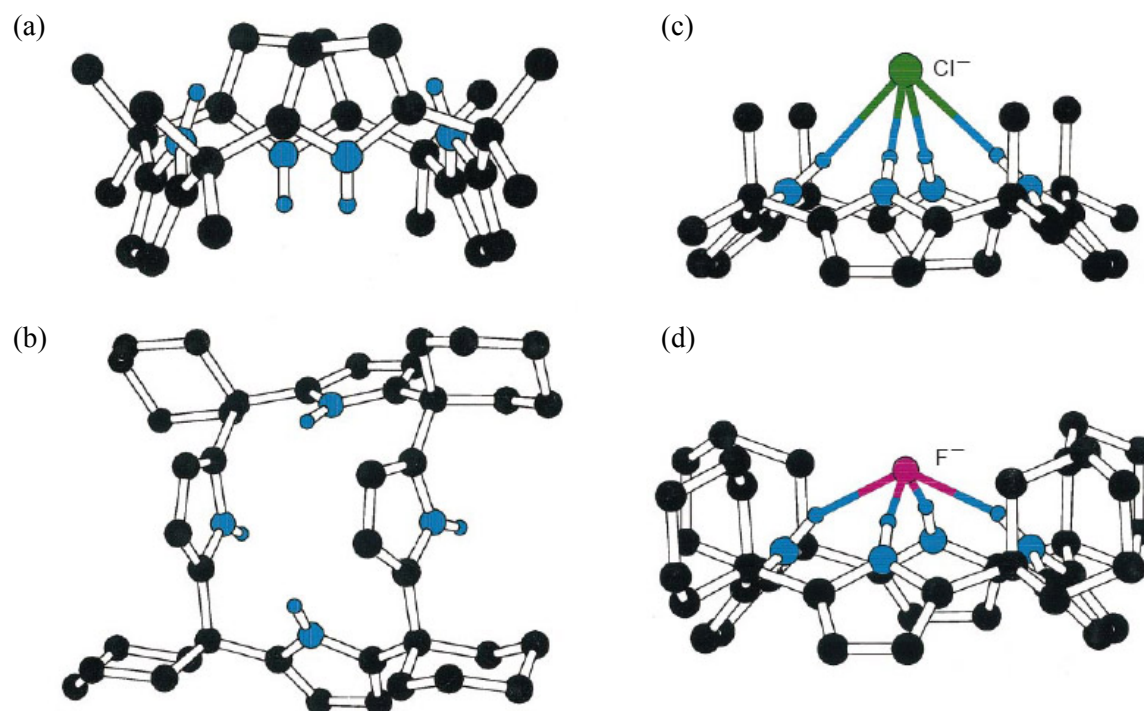
\* wyznaczone w  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  metodą  $^1\text{H}$  NMR *titration technique*; użyto soli tetrabutylamoniowych anionów;

nd – nie wyznaczono stałej z powodu zbyt małej zmiany wartości  $\Delta\delta$ .

Różnice w powinowactwie tych receptorów do anionów wynikają głównie w różnic w wielkości anionów oraz ich budowy. W przypadku halogenków, które są sferyczne, widoczny jest efekt wielkości anionu – najmniejszy jon fluorkowy (promień jonowy 1,33 Å [106,107]) jest najsilniej kompleksowany, większy jon chlorkowy (1,81 Å) ma stałą trwałości 1-2 rzędu wielkości mniejszą, natomiast największe jony bromkowe (1,96 Å) oraz jodkowe (2,20 Å) są kompleksowane najslabiej lub wcale. W przypadku niewielkiego jonu fluorkowego istotną rolę odgrywa także relacja wielkości do ładunku – skupiony na niewielkim obszarze ładunek ujemny jonu  $\text{F}^-$  jest w stanie silniej oddziaływać poprzez wiązanie wodorowe z cząsteczką kalikspirolu, niż w obszernych jonach bromkowych czy jodkowych, gdzie ładunek jest bardziej rozproszony. W przypadku anionów o budowie innej niż sferyczna, czynnikiem wpływającym na trwałość kompleksu będzie, oprócz wielkości jonu, także możliwość przybrania przez kalikspirol konfiguracji odpowiedniej do kształtu anionu, tak, aby móc „uchwycić” go wiązaniami wodorowymi [103]. Wiadomo, że rozbudowane aniony, takie jak benzoesany, octany czy szczawiany mogą być silnie kompleksowane przez cząsteczki kalikspirolu o bardziej skomplikowanej budowie [101] (punkt 1.4.3, tabela 1.10).

Wyznaczona metodą NMR stechiometria kompleksów kalikspirolu z anionami wskazała, że tworzą się zawsze kompleksy typu 1:1. Dane te potwierdzają badania kompleksów w stanie stałym metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego. Na rysunku 1.43 przedstawiono budowę cząsteczek kaliks[4]piroli **1** oraz **2** w stanie nieskompleksowanym, oraz budowę

kompleksów  $1 \cdot \text{Cl}^-$  i  $2 \cdot \text{F}^-$ , uzyskane przez Sesslera i współpracowników na podstawie badań rentgenograficznych [58,65].



**Rysunek 1.43.** Kaliks[4]pirole **1** (a) i **2** (b) oraz ich kompleksy odpowiednio z chlorkiem (c) i fluorkiem (d) (zaadaptowano z pracy [65]). Atomy wodoru pominięto dla przejrzystości rysunku.

Jak wspomniano wcześniej (punkt 1.3.2), nieskompleksowane anionem kaliks[4]pirole w stanie stałym przyjmują konformację 1,3-naprzemienną, z dwoma naprzeciw siebie położonymi grupami NH po jednej i dwoma po drugiej stronie płaszczyzny wyznaczonej położeniem węgla *meso* (rys. 1.43a i b). Natomiast w kompleksach z anionami (rys. 1.43c i d) kaliks[4]pirole przyjmują konformację stożkową – wszystkie cztery grupy NH leżą po jednej stronie płaszczyzny i kierują się ku anionowi, który leży nieco powyżej płaszczyzny kawerny. Należy zatem zaznaczyć, że nie dochodzi do inkluzji jonu do wnętrza kawerny, co ma np. miejsce w przypadku kompleksów, jakie tworzą porfiryny. Z uzyskanych z badań strukturalnych danych wynika, że w przypadku kompleksu z fluorkiem ( $2 \cdot \text{F}^-$ ) odległość atomów azotu od anionu wynosi 2,79 Å, a anion fluorkowy położony jest 1,50 Å powyżej płaszczyzny wyznaczonej czterema atomami azotu. Natomiast w kompleksie z chlorkiem ( $1 \cdot \text{Cl}^-$ ) odległości azot-anion wynoszą około 3,30 Å i anion  $\text{Cl}^-$  położony jest 2,32 Å ponad wspomnianą płaszczyznę [58].

Mniejszy anion fluorkowy jest więc położony bliżej jednostek pirolu niż chlorkowy, przez co może być silniej związany z cząsteczką kalikspirolu.

Wielu autorów podaje [65,92,93], że selektywność kaliks[4]piroli wobec fluorków uzyskana jest poprzez dopasowanie rozmiarów kawerny do wielkości tego anionu. Można przyjąć tą interpretację, pamiętając jednak, że aniony nie ulegają inkluzji, ale pozostają w pewnej odległości od płaszczyzny kawerny. Bardziej precyzyjnie należałoby więc stwierdzić, że rozmiary kawerny umożliwiają zbliżenie się fluorków na niewielką odległość, pozwalającą utworzyć silne wiązanie wodorowe. Rozmiary kawerny mierzone odległością przeciwnych atomów wodoru (NH) wynoszą bowiem około 4,5 Å (dane krystalograficzne z [58]) i są większe od średnicy jonu fluorkowego ( $2 \times 1,33 = 2,66$  Å). Słabe kompleksy lub całkowity brak oddziaływań kaliks[4]piroli z bromkami i jodkami jest zatem – zgodnie z tą interpretacją – konsekwencją niedopasowania rozmiarów kawerny receptorów do rozmiarów tych jonów w tym sensie, że są one zbyt duże, żeby zbliżyć się do protonów NH na odległość wystarczającą do utworzenia silnego wiązania wodorowego [93].

Kompleksy kalikspiroli z cząsteczkami obojętnymi nie zyskały tak dużego zainteresowania, jak kompleksy z anionami. Oddziaływania te są bowiem dużo słabsze i mniej selektywne. W tabeli 1.6 przedstawiono stałe trwałości kompleksów kaliks[4]pirolu **1** z cząsteczkami posiadającymi wolne pary elektronowe przy atomach tlenu lub azotu [77]. Wartości  $K_a$ , wyznaczone metodą  $^1H$  NMR *titration technique* w deuterowanym benzenie wahają się od kilku do kilkunastu  $dm^3/mol$ . Można jednak wyróżnić pewien trend: zarówno w przypadku kompleksowanych alkoholi jak i amidów stałe trwałości kompleksów zmniejszają się wraz ze zwiększaniem się objętości podstawników przy atomach tlenu lub azotu, które zwiększają przeszkodę steryczną wokół miejsca kompleksowania. Wyznaczona metodą NMR stechiometria kompleksów w roztworze wskazuje na oddziaływania typu 1:1, natomiast z danych krystalograficznych wynika, że w stanie stałym powstają struktury o stechiometrii 1:2 pomiędzy kalikspirole a kompleksowaną cząsteczką. Na rysunku 1.44 przedstawiono wyznaczoną przez Sesslera i współpracowników [77] strukturę kompleksów kalikspirolu **1** z metanolem (a) oraz DMF (b). W kompleksie z metanolem (**1**·2(MeOH)) kaliks[4]pirol posiada konformację 1,3-naprzemienną, w której cząsteczki metanolu są związane przez protony NH po przeciwnych stronach płaszczyzny kawerny (rys. 1.44a). Odległości pomiędzy atomami azotu z receptora a atomem tlenu z metanolu wynoszą 3,16 Å. Natomiast w przypadku kompleksu **1**·2(DMF) (rys. 1.44b) konformacja kaliks[4]pirolu **1** jest 1,2-naprzemienna – cząsteczka DMF jest kompleksowana przez sąsiadujące ze sobą jednostki pirolu, a wspomniana odległość azot-tlen wynosi około 2,91 Å. Stwierdzono także, że obie cząsteczki DMF położone są w odległości

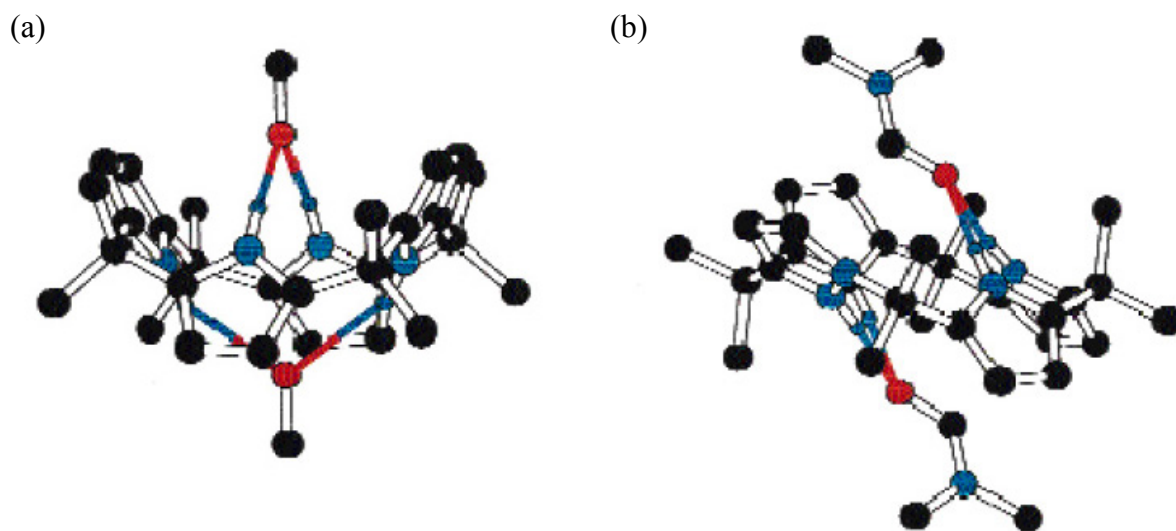


około 3,4 Å od płaszczyzn pierścieni piroli, z którymi nie tworzą wiązania wodorowego. Autorzy sugerują więc, że w tym kompleksie istnieją także oddziaływania typu  $\pi$ - $\pi$ , pomiędzy DMF a elektronami  $\pi$  pierścieni piroli, stabilizujące konformację 1,2-naprzemienną.

**Tabela 1.6.** Stałe trwałości kompleksów kaliks[4]pirolo **1** z cząsteczkami obojętymi [77].

kompleksowana cząsteczka	stała trwałości kompleksu $K_a^*$ [dm <sup>3</sup> /mol] dla kaliks[4]pirolo <b>1</b>
metanol	12,7
etanol	10,7
alkohol benzylowy	9,7
alkohol izopropylowy	7,0
<i>sec</i> -butanol	6,2
ester etylowy <i>N</i> -formyloglicyny	13,3
<i>N,N</i> -dimetyloformamid	11,3
<i>N,N</i> -dimetyloacetamid	9,0
1,1,3,3-tetrametylomocznik	2,2
dimetylosulfotlenek	16,2
1,2-dimetyloimidazol	5,4
aceton	2,2

\* wyznaczone w C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> metodą <sup>1</sup>H NMR titration technique;



**Rysunek 1.44.** Kompleksy kaliks[4]pirolo **1** z metanolem (a) oraz DMF (b) (zaadaptowano z pracy [65]). Atomy wodoru pominięto dla przejrzystości rysunku.

### 1.4.2. Wpływ budowy kalikspirolu na właściwości kompleksujące

Obecne w cząsteczkach kalikspirolu grupy funkcyjne w pozycjach *meso* lub  $\beta$  mogą wpływać na trwałość kompleksów kalikspirol-anion poprzez oddziaływanie na kompleksowany jon, utrudniając tworzenie kompleksu poprzez efekt steryczny lub też wpływając na siłę wiązania wodorowego protonów NH z anionem. Doskonałym przykładem wpływu budowy na siłę wiązania anionu przez receptor są kaliks[4]pirole **5** (rys. 1.35) oraz **9** (rys. 1.37), z podstawnikami we wszystkich pozycjach  $\beta$  [89]. Stałe trwałości kompleksów tych związków przedstawiono w tabeli 1.7. Kaliks[4]pirol **5**, posiadający grupy metoksykowe w pozycjach  $\beta$  posiada dużo słabsze właściwości kompleksujące od niezmodyfikowanego kaliks[4]pirolu **1** (tabela 1.5). Stałe trwałości dla fluorków i chlorków są około dwa rzędy wielkości mniejsze niż dla **1**, a wynika to z charakteru grupy metoksykowej, która jest podstawnikiem donującym elektrony do pierścienia aromatycznego, przez co zmniejsza kwasowość protonów NH pirolu i powoduje osłabienie wiązania wodorowego. Odwrotna sytuacja obserwowana jest w przypadku związku **9**, posiadającego we wszystkich pozycjach  $\beta$  atomy bromu, będące podstawnikami wyciągającymi elektrony i zwiększającymi przez to siłę wiązania wodorowego. Stałe trwałości kompleksów **9** z fluorkami, chlorkami i fosforanami są około rząd wielkości większe od jego niepodstawionego analogu **1**. Poprawę właściwości kompleksujących obserwuje się także dla związków posiadających atomy fluoru w pozycjach  $\beta$  [108].

**Tabela 1.7.** Stałe trwałości kompleksów kaliks[4]pirolu posiadających podstawniki w pozycjach  $\beta$  (**5** oraz **9**) z prostymi anionami [89].

kompleksowany anion	stała trwałości kompleksu $K_a^*$ [ $\text{dm}^3/\text{mol}$ ]	
	kaliks[4]pirol <b>5</b>	kaliks[4]pirol <b>9</b>
$\text{F}^-$	170	27000
$\text{Cl}^-$	< 10	4300
$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	nd	650

\* wyznaczone w  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  metodą  $^1\text{H NMR titration technique}$ ; użyto soli tetrabutylamoniumowych anionów;

nd – nie wyznaczono stałej z powodu zbyt małej zmiany wartości  $\Delta\delta$ .

Wpływ dużych podstawników w pozycji *meso* na właściwości kompleksujące jest widoczny z kolei w przypadku izomerów geometrycznych kaliks[4]pirolu **3** z ugrupowaniami *p*-hydroksyfenylowymi [85] (rys. 1.33). W tabeli 1.8 porównano stałe trwałości kompleksów

trzech izomerów ( $\alpha\alpha\beta\beta$ ,  $\alpha\alpha\alpha\beta$ ,  $\alpha\alpha\alpha\alpha$ ) związku **3** oraz podstawowego kaliks[4]pirolu **1**, wyznaczone metodą NMR w deuterowanym acetonitrylu. Otrzymane dane wskazują na znaczny wpływ otoczenia miejsca kompleksowania na trwałość wiązania receptora z anionami. Obecność dużych ugrupowań *p*-hydroksyfenylowych zwiększa selektywność receptorów wobec jonu fluorkowego w porównaniu do nieposiadającego tych grup kaliks[4]pirolu **1**. Niewielki anion fluorkowy nie ma trudności w dotarciu do kawerny związków, dlatego stałe trwałości kompleksów izomerów **3** oraz **1** dla  $F^-$  są porównywalne. Większe jony chlorkowe i fosforanowe są natomiast o około rząd wielkości  $K_a$  słabiej wiązane, szczególnie przez izomery  $\alpha\alpha\alpha\beta$  oraz  $\alpha\alpha\alpha\alpha$ , gdzie przeszkoda steryczna od grup bocznych jest największa.

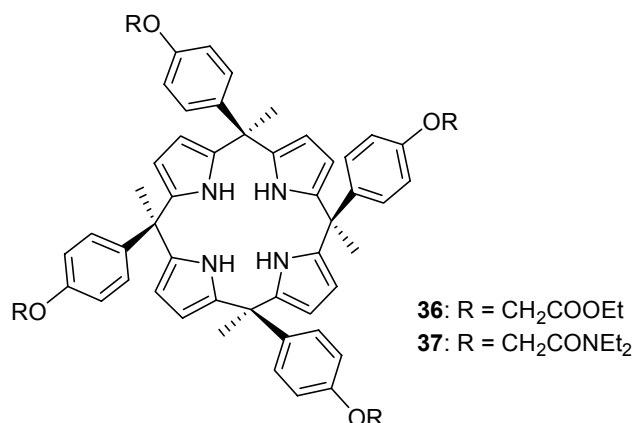
**Tabela 1.8.** Stałe trwałości kompleksów izomerów geometrycznych kaliks[4]pirolu **3** oraz kaliks[1]pirolu **1** [85].

kompleksowany anion	stała trwałości kompleksu $K_a^*$ [ $dm^3/mol$ ]			
	<b>1</b>	<b>3</b> $\alpha\alpha\beta\beta$	<b>3</b> $\alpha\alpha\alpha\beta$	<b>3</b> $\alpha\alpha\alpha\alpha$
$F^-$	> 10000	> 10000	5000**	> 10000
$Cl^-$	> 5000	1400**	260	320
$H_2PO_4^-$	1300	520**	230	500

\* wyznaczone w  $CD_3CN$  (0,5%  $D_2O$ ) metodą  $^1H$  NMR *titration technique* na podstawie przesunięć pików NH; użyto soli tetrabutylamoniowych anionów;

\*\* wyznaczono na podstawie przesunięć chemicznych pików protonów  $\beta$ .

Powiększenie zawady sterycznej w pobliżu miejsca kompleksowania doprowadzić może do całkowitego zaniku właściwości kompleksujących wobec określonych anionów, ze względu na brak możliwości dotarcia jonu do protonów NH na odległość umożliwiającą utworzenie wiązania wodorowego. Przykładem są pochodne izomeru  $\alpha\alpha\alpha\alpha$  związku **3** z ugrupowaniami estrowymi (**36**) oraz amidowymi (**37**) w pozycji *para* grupy fenyłowej, przedstawione na rysunku 1.45 [86]. Stwierdzono, że związki te w deuterowanym DMSO nie wykazują skłonności do tworzenia kompleksów z  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $H_2PO_4^-$  i  $HSO_4^-$  (nie zanotowano zmian w widmie  $^1H$  NMR po dodaniu soli tetrabutylamoniowych tych anionów), natomiast zaobserwowano powstawanie kompleksów z fluorkiem. W ten sposób otrzymano bardzo selektywne receptory, oddziałujące jedynie z anionami fluorkowymi, które jako najmniejsze zdolne są tworzyć wiązania wodorowe z tym receptorem.



**Rysunek 1.45.** Pochodne estrowa (**36**) oraz amidowa (**37**) izomeru **3 aaaa**, tworzące wiązania wodorowe wyłącznie z fluorkami [86].

### 1.4.3. Wpływ wielkości kawerny na właściwości kompleksujące kalikspirolu

W poprzednich punktach odnotowano już znaczenie relacji wielkość kawerny – promień jonowy anionu dla stałych trwałości kompleksów kalikspirolu z anionami. Stwierdzono, że w przypadku kaliks[4]pirolu najsilniejsze oddziaływania mają miejsce z jonem fluorkowym, który tworząc wiązanie wodorowe zbliża się do protonów NH na odległość około 1,50 Å do płaszczyzny kawerny [58]. Większe aniony w kompleksach z omawianymi receptorami pozostają w dalszej odległości, dlatego występujące wówczas oddziaływania są słabsze.

Interesująca jest analiza wpływu wielkości kawerny kalikspirolu na właściwości kompleksujące określonego anionu. Wpływ ten można prześledzić porównując wartości stałej kompleksowania  $K_a$  określonego jonu dla cząsteczek o różnej liczbie jednostek pirolu. Przykładem jest analiza stałych trwałości kompleksów *meso*-oktametylokaliks[4]pirolu **1** (rys. 1.28) oraz *meso*-dodekametylokaliks[6]pirolu **20** (rys. 1.40) z anionami w deuterowanym chlorku metylenu, przedstawionych w tabeli 1.9 na podstawie badań Kohnke i współpracowników [95]. Porównując wartości  $K_a$  dla danego anionu u omawianych dwóch receptorów można zauważyć, że powiększenie rozmiarów kawerny wpływa znacząco na siłę kompleksowania określonych jonów przez kalikspirol. Kaliks[6]pirol **20** ma znacznie większe wartości stałej kompleksowania dla chlorków i bromków oraz cyjanków w porównaniu do czteropirolowego analogu **1**. Wartości te są większe o około 1-2 rzędy wielkości, a przypadku chlorków nawet 3 rzędy wielkości. Wiąże się to niewątpliwie z powiększeniem rozmiarów miejsca kompleksowania, co umożliwia dostęp dużych anionów do protonów NH na odległości pozwalające utworzyć silne wiązania wodorowe. Zwiększenie przestrzeni w kawernie powoduje także silniejsze oddziaływanie kaliks[6]pirolu **20** z anionem fluorkowym –  $K_a$  zwiększa się o

około 2 rzędy wielkości. Nie odnotowuje się natomiast tworzenia kompleksów z jodkami. Analizując przedstawione w tabeli 1.9 dane należy zwrócić uwagę, że przedstawione dla kaliks[4]pirolu **1** wartości  $K_a$  są nieco inne niż te podane w tabeli 1.5 na podstawie badań zespołu Sesslera [58], mimo że określone tą samą metodą i w tym samym rozpuszczalniku (różnice prawdopodobnie wynikają ze stosowania różnych procedur lub innego sprzętu przez obie grupy badawcze).

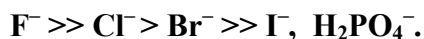
**Tabela 1.9.** Stałe trwałości kompleksów kaliks[4]pirolu **1** oraz kaliks[6]pirolu **20** z anionami [95].

kompleksowany anion	stała trwałości kompleksu $K_a^*$ [dm <sup>3</sup> /mol]	
	kaliks[4]pirol <b>1</b>	kaliks[6]pirol <b>20</b>
F <sup>-</sup>	2700	320000
Cl <sup>-</sup>	48	12000
Br <sup>-</sup>	10	710
I <sup>-</sup>	< 10	–**
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	97	–**
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	< 10	≈ 10
CN <sup>-</sup>	< 10	≈ 100

\* wyznaczone w CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> metodą <sup>1</sup>H NMR titration technique; użyto soli tetrabutylamoniowych anionów;

\*\* nie wyznaczono stałej z powodu zbyt małej zmiany wartości  $\Delta\delta$ .

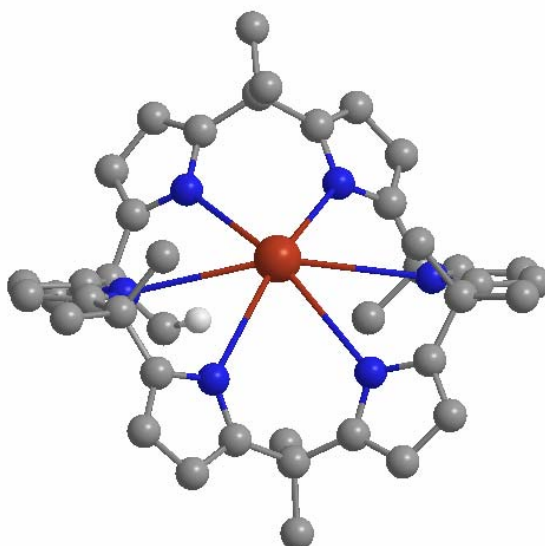
Na podstawie analizowanych danych można stwierdzić, że szereg powinowactwa kaliks[6]pirolu do anionów jest nieco inny do tego obserwowanego dla czteropirolowych receptorów:



Istotne jest również, że wartości stałych trwałości kompleksów kaliks[6]pirolu z halogenkami są większe niż dla ich czteropirolowych analogów.

Kaliks[6]pirole także tworzą kompleksy z anionami o stechiometrii 1:1. Na rysunku 1.46 przedstawiono, uzyskany przez zespół Kohnke, kompleks kaliks[6]pirolu **20** z bromkiem [109]. W kompleksie tym wszystkie grupy NH azotu położone są koplanarnie, kierując protony ku anionowi. Powiększenie rozmiarów kawerny pozwoliło na zbliżenie się anionu do wnętrza receptora – odległości azot-anion bromkowy wynoszą około 3,42 Å, a anion położony jest 0,69 Å ponad płaszczyznę, na której leżą atomy azotu (płaszczyzna kawerny). W analogicznym kompleksie z chlorkiem anion położony jest 0,37 Å od wspomnianej płaszczyzny, a odległości

azot-anion chlorkowy wynoszą około 3,30 Å. Jest to wartość identyczna dla obserwowanej dla kompleksu  $1 \cdot \text{Cl}^-$ , w tamtym przypadku jednak anion położony jest 2,32 Å powyżej płaszczyzny kawerny. Można zatem stwierdzić, że w większym receptorze sześciopirolowym duże aniony mogą wejść „głębiej” w miejsce kompleksowania, przez co uzyskiwane kompleksy są trwalsze niż w przypadku kaliks[4]piroli.



**Rysunek 1.46.** Kompleks kaliks[6]piroli **20** z anionem bromkowym [109]. Atomy wodoru pominięto dla przejrzystości rysunku.

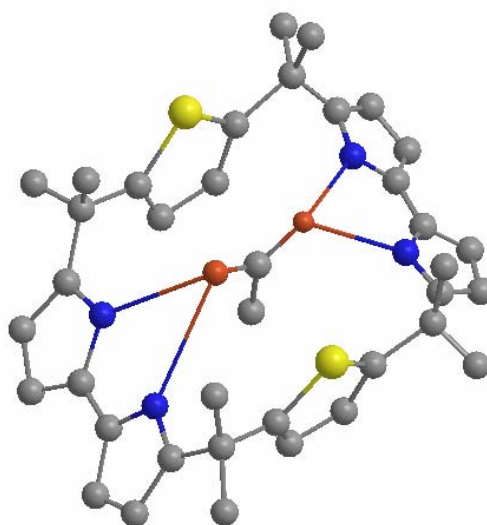
Budowa receptora może mieć także wpływ na sposób wiązania bardziej skomplikowanych anionów, np. karboksylanów. Wspomniane w punkcie 1.3.6 heterokalikspirole, posiadające fragmenty bipirolu oraz jednostki furanu lub tiofenu, tworzą wiązania wodorowe z udziałem położonych naprzeciw siebie jednostek bipirolu. Badania krystalograficzne kompleksów tych receptorów z anionami karboksylowymi, np. octanami, szczawianami czy benzoesanami ujawniły, że w powstających kompleksach dwa atomy tlenu anionu są wiązane osobno przez położone naprzeciw siebie jednostki bipirolu [100,101]. Na rysunku 1.47 przedstawiono budowę kompleksu kaliks[2]bipirol[2]tiofenu **35** z anionem octanowym, uzyskanego przez zespół Sesslera [101]. Odległości atomów azotu od atomów tlenu kompleksowanego anionu wynoszą około 2,60 Å. Przedstawiony sposób wiązania anionu karboksylowego, nazwany *cross binding*, powoduje, że receptory te silnie wiążą aniony o ładunku ujemnym rozproszonym pomiędzy atomy tlenu przez położone naprzeciw siebie jednostki bipirolu, natomiast aniony o budowie

sferycznej (chlorki, bromki) są wiązane słabiej, mimo, że kawerna tego kalikspirolu jest relatywnie duża (tabela 1.10).

**Tabela 1.10.** Stałe trwałości kompleksów kaliks[2]bipiro[2]furanu **34** oraz kaliks[2]bipiro[2]tiofenu **35** z anionami [101].

kompleksowany anion	stała trwałości kompleksu $K_a^*$ [ $\text{dm}^3/\text{mol}$ ]	
	kaliks[2]bipiro[2]furan <b>34</b>	kaliks[2]bipiro[2]tiofenu <b>35</b>
$\text{Cl}^-$	960	1540
$\text{Br}^-$	37	100
$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	240	>10000
$\text{HSO}_4^-$	130	28
$\text{PhCO}_2^-$	63000	99600
$\text{MeCO}_2^-$	78000	139000

\* wyznaczone w  $\text{CD}_3\text{CN}$  metodą  $^1\text{H NMR titration technique}$ ; użyto soli tetrabutylamoniowych anionów;



**Rysunek 1.47.** Kompleks kaliks[2]bipiro[2]tiofenu **35** z anionem octanowym [101]. Atomy wodoru pominięto dla przejrzystości rysunku.

## 1.5. KIERUNKI WYKORZYSTANIA KALIKSPIROLI JAKO SELEKTYWNYCH RECEPTORÓW

### 1.5.1. Kalikspirole jak chemosensory

Ze względu na możliwość selektywnego wiązania anionów, szybko zauważono możliwości wykorzystania kalikspirolu jako receptorów mogących wykrywać obecność określonych jonów w

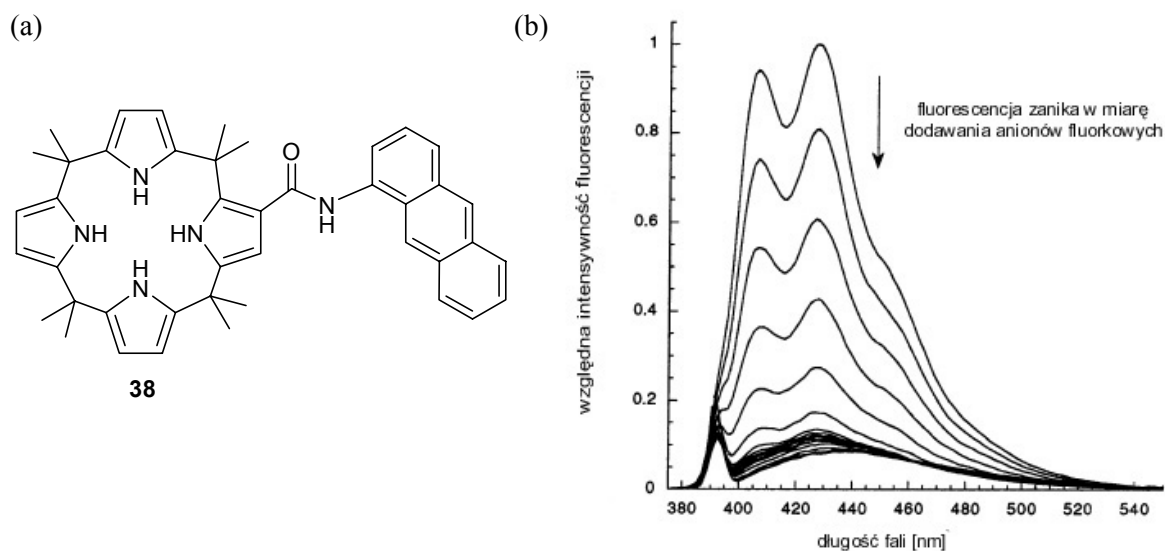
roztworze i reagujących na nie poprzez zmiany koloru lub fluorescencji [65,66]. Efektywnym, choć bardzo prostym układem reagującym na obecność określonych jonów jest kompleks kaliks[4]pirolu **1** z anionem *p*-nitrofenolanowym w acetonitrylu [110] (rys. 1.48). Sam anion *p*-nitrofenolanowy ma intensywny, żółty kolor, który po dodaniu do jego roztworu kaliks[4]pirolu **1** zanika, w wyniku tworzenia się bezbarwnego kompleksu  $1 \cdot \text{NO}_2\text{PhO}^-$ . Dodanie do roztworu z tak utworzonym kompleksem anionów silnie wiązanych przez kalikspirol, np. halogenków, powoduje jego rozpad i ponowne ujawnienie żółtego koloru od jonu *p*-nitrofenolanowego. Intensywność pojawiającego się koloru, mierzona absorbancją roztworu, zależy od siły wiązania kaliks[4]pirolu **1** z dodanym anionem (rys. 1.49) – aniony wiązane silnie, tak jak fluorki powodują ponowne silne zabarwienie roztworu, ponieważ jon fluorkowy całkowicie wypiera *p*-nitrofenolanowy z kompleksu, natomiast słabsze kompleksy, np. z wodorosiarczanem wypierają tylko część tych jonów i zabarwienie nie jest tak intensywne. Utworzony w ten sposób bardzo prosty układ jest więc zdolny nie tylko wykrywać obecność obcych jonów w roztworze, ale także reagować proporcjonalnie do ich siły wiązania z receptorem.

Innym sposobem wykorzystania oddziaływań wodorowych kalikspirolu z anionami do ich wykrywania jest dołączenie do cząsteczki receptora fragmentu będącego chromoforem i obserwowaniu zmian w widmie roztworu tego związku w obecności anionów. Jednym z takich sensorów jest kaliks[4]pirol **38**, posiadający ugrupowanie aminoantracenu w pozycji  $\beta$  [90] (rys. 1.49a). Aminoantraceniowy fluoroforemi emituje światło w zakresie 380 ÷ 480 nm. Autorzy badań stwierdzili, analizując widmo fluorescencyjne związku **38**, że w miarę dodawania anionów fluorkowych do roztworu tego związku w chlorku metylenu fluorescencja zanika (rys. 1.49b). Podobnie jak w poprzednim przykładzie, efekt ten jest widoczny najsilniej dla fluorków a najslabiej dla anionów o małych stałych trwałości kompleksów ( $\text{Br}^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ). Obserwowany efekt jest konsekwencją oddziaływania wiązanego anionu na elektrony kalikspirolu **38**, który zmieniając właściwości elektryczne cząsteczki powoduje zmiany w jej widmie fluorescencyjnym, proporcjonalne do siły oddziaływań wodorowych. W ten sposób możliwe jest wykrywanie obecności, a nawet stężeń badanych anionów w roztworze.

W literaturze opisano dotąd kilkanaście podobnych opartych o kalikspirole receptorów, reagujących na obecność określonych jonów zmianą fluorescencji w świetle UV lub widzialnym [111,112]; niektóre spośród nich pozwalają nawet na wykrycie określonego jonu „gołym okiem”, bowiem pojawiający się kolor roztworu jest różny dla każdego z anionów [113].







**Rysunek 1.49.** Pochodna kaliks[4]pirolu z grupą antracenu **38** (a) reaguje zmianą fluorescencji na obecność anionów fluorkowych kompleksowanych przez kawernę receptora (b) (zaadaptowano z pracy [90]).

Membrany używanych powszechnie do badań elektrod jonoselektywnych są zbudowane z plastyfikowanego PVC, zawierającego dodatki lipofilowe oraz jonofory i otrzymywane są przez odparowanie mieszaniny tych składników z roztworu w THF. Elektrody jonoselektywne zawierające między innymi kaliks[4]pirol **1** były badane przez Sesslera i Shishkanovą [114,115]. Otrzymane elektrody dawały przy małym pH roztworu wodnego (3,5 oraz 5,5) wyraźne odpowiedzi (zmiana potencjału półogniwa) w obecności jonów  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  oraz  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , natomiast słabo reagowały na obecność jonów  $\text{F}^-$ . Autorzy przypisują to silnej hydratacji jonu fluorkowego oraz wolnej kinetyce tworzenia się kompleksu kalikspirolu **1** z tym anionem w warunkach eksperymentu. Również w wyższym pH (9,0) obserwowano słabe powinowactwo elektrody do fluorków, a obecne w roztworze jony  $\text{OH}^-$  powodowały dodatkowe zakłócenia. Obserwowana selektywność elektrody przy tym pH była następująca:  $\text{HPO}_4^{2-} > \text{F}^- \approx \text{OH}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^-$ .

Lee i współpracownicy [102] badali z kolei kaliks[2]pirol[2]furan **26** oraz kaliks[2]pirol[2]tiofen **27** (punkt 1.3.6, rys. 1.41) jako jonofory w elektrodach selektywnych wobec kationów metali. Jak wspomniano punkcie 1.3.6, obecne w tych cząsteczkach atomy siarki lub tlenu mogą oddziaływać w kationami metali, powodując ich koordynację z wykorzystaniem wolnych par elektronowych. Kierując się tą przesłanką, autorzy otrzymali z udziałem wymienionych heterokalikspirolu elektrody selektywne wobec kationu  $\text{Ag(I)}$ . Najbardziej selektywnym jonoforem okazał się kaliks[2]pirol[2]furan **26**, dając liniową charakterystykę elektrody w zakresie stężeń srebra(I) od  $1 \cdot 10^{-6}$  do  $1 \cdot 10^{-2}$  mol/dm<sup>3</sup> oraz doskonałą

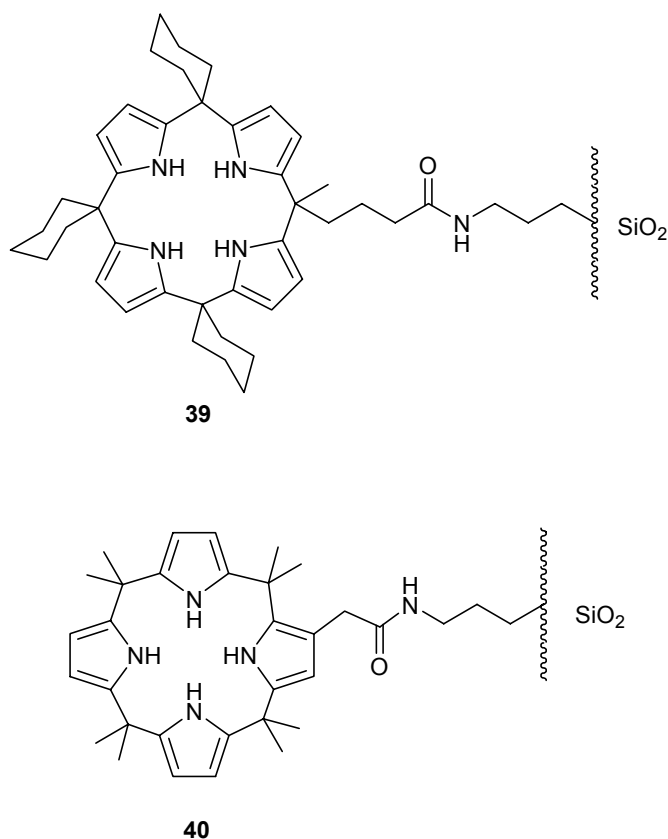
selektywność w obecności kationów metali alkalicznych oraz Hg(II) i Pb(II) (ponad trzy rzędy wielkości bardziej selektywna wobec Ag(I) przy pH = 2,5). Uzyskany przez autorów limit detekcji srebra(I) wynosił poniżej  $10^{-7}$  mol/dm<sup>3</sup>.

Omówione prace wskazują na możliwości wykorzystania kalikspirol do wykrywania jonów także z roztworów wodnych (receptory znajdujące się wewnątrz membrany z PVC nie stykają się bezpośrednio z wodą, możliwe jest zatem tworzenie wiązań wodorowych). Potencjał kalikspirol jako składników elektrod jonoselektywnych wydaje się jednak nie w pełni wykorzystany – pojawiło się zaledwie kilka prac na ten temat, a mechanizmy zachodzących w tych elektrodach oddziaływań nie zostały do końca wyjaśnione.

### 1.5.3. Kalikspirole jako ligandy w nośnikach do HPLC

Jedyną pozycją w literaturze, która traktuje o kalikspirolach immobilizowanych na stałym nośniku jest artykuł Sesslera i współpracowników [116] na temat karboksylowych pochodnych kaliks[4]pirol **4** (rys. 1.34) oraz **11** (rys. 1.38), które kowalencyjnie związane z krzemionką z grupami aminowymi. Budowę otrzymanych w ten sposób immobilizowanych ligandów przedstawiono na rysunku 1.50. Silikażel **39** powstał przez połączenie kalikspirolu z nośnikiem w pozycji *meso*, natomiast silikażel **40** posiada łącznik w pozycji  $\beta$  makrocyklu. Otrzymane w ten sposób modyfikowane nośniki autorzy wykorzystali jako wypełnienia w wysokosprawnej chromatografii cieczowej do rozdzielania mieszanin jonów oraz cząsteczek obojętnych. Materiały te okazały się bardzo dogodnymi wypełnieniami pozwalającymi na wyraźny rozdział analizowanych mieszanin. W tabeli 1.11 przedstawiono czasy retencji anionów z roztworu w acetonitrylu uzyskane z wykorzystaniem przedstawionych silikażeli. Uzyskana w obu przypadkach kolejność retencji anionów nie ma związku z obserwowanym w roztworze szeregiem powinowactwa kaliks[4]pirol do anionów (punkt 1.4.1, tabela 1.5), co wskazuje także na wpływ aminowanej krzemionki na zachodzące w tych materiałach oddziaływania z anionami. Na rysunku 1.51 przedstawiono natomiast krzywą elucji mieszaniny oligonukleotydów o liczbie jednostek nukleotydów od 12 do 18 na silikażelu **40**. Związki o większej liczbie jednostek nukleotydów są wymywane z kolumny później, ponieważ posiadają większą liczbę grup fosforowych i są silniej związane przez obecny w wypełnieniu kaliks[4]pirol. W tej samej pracy autorom udało się także uzyskać dobrą separację mieszaniny cząsteczek obojętnych (fluorowanych bifenyli) na tym samym silikażelu w mieszaninie acetonitryl/woda (1/3). Związek o największej liczbie atomów fluoru wymywany był najpóźniej, co wskazuje na udział wiązań

wodorowych w procesie – elektroujemne podstawniki fluorowe powodują silniejsze oddziaływania związku z kaliksirolem.

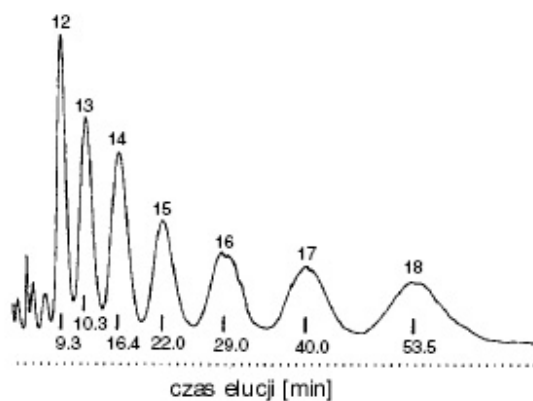


**Rysunek 1.50.** Kaliks[4]pirole związane kowalencyjnie z krzemionką poprzez łącznik w pozycji *meso* (**39**) oraz  $\beta$  (**40**) [116].

**Tabela 1.11.** Czasy retencji anionów uzyskane podczas analizy metodą HPLC z udziałem silikażeli **39** oraz **40** jako wypełnień kolumny [116].

anion	czas retencji* [min]	
	silikażel <b>39</b>	silikażel <b>40</b>
Cl <sup>-</sup>	15,2	17,9
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	20,1	22,0
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	16,2	16,2
F <sup>-</sup>	16,4	16,9

\* temperatura 25 °C; stężenie anionów -  $1 \cdot 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup> w acetonitrylu; przepływ 0,40 ml/min; detekcja przez przewodnictwo.



**Rysunek 1.51.** Krzywa elucji mieszaniny oligonukleotydów o liczbie jednostek nukleotydów od 12 do 18 na silikażelu **40**. Warunki: faza mobilna acetonitryl/woda (1/1), pH = 7,0, przepływ: 0,4 ml/min, detekcja UV przy 265 nm. Zaadaptowano z pracy [116].

Uzyskana wyraźna separacja podobnych do siebie związków chemicznych o dużej masie cząsteczkowej a także prostych anionów potwierdza zdolność kalikspirol do rozpoznawania określonych indywiduów, opierającą się na tworzeniu wiązań wodorowych, których siła zależna jest od budowy i wielkości wiązanej jonu/cząsteczki. Badania te, choć wskazujące na potencjalne praktyczne zastosowania takich wypełnień do analizy złożonych mieszanin metodą HPLC nie były jednak kontynuowane.

## 1.6. PODSUMOWANIE

Przedstawiona w niniejszej części charakterystyka kalikspirol jako makrocyclicznych ligandów obejmuje jedynie wycinek badań bardzo intensywnie prowadzonych obecnie przez kilka zespołów na świecie. Pozwala ona jednak uchwycić ich kierunki, którymi są – z jednej strony poszukiwanie nowych dróg syntezy, prowadzących do coraz bardziej skomplikowanych struktur, a z drugiej – poznanie czynników decydujących o powinowactwie tych receptorów do określonych indywiduów chemicznych. Kombinacja tych metod umożliwia w konsekwencji projektowanie i otrzymywanie ligandów o żądanych właściwościach chemicznych.

Zaprezentowane przykłady syntezy pokazują, że kalikspirole są cząsteczkami dość łatwymi do otrzymania, a strategie ich modyfikacji są typowymi stosowanymi w chemii organicznej metodami. Proste cząsteczki, takie jak kaliks[4]pirole **1** i **2**, mogą być łatwo przekształcane w pochodne posiadające określone grupy funkcyjne w różnych częściach makrocyklu. Wprowadzenie nowych ugrupowań do cząsteczki wiąże się z kolei z często drastyczną zmianą

jej właściwości kompleksujących. Można zatem w relatywnie prosty sposób dostosowywać charakterystykę receptora do posiadanych potrzeb.

Kolejną zaletą omawianej grupy związków jest możliwość sterowania wielkością kawerny, a co za tym idzie, dostosowania wielkości miejsca kompleksowania do wielkości kompleksowanego jonu, co umożliwi uzyskanie receptorów o selektywnościach wynikających z relacji wielkość kawerny – wielkość jonu, podobnie jak to się ma w przypadku eterów koronowych. Istotny jest także sam fakt powinowactwa kalikspirololi do niewielkich, prostych anionów nieorganicznych, rzadko spotykany wśród receptorów anionów [57], w połączeniu z wykazywaną przez te receptory dużą selektywnością wobec fluorków.

Cechy te sprawiają, że kalikspirole wydają się wyjątkowymi receptorami, mogącymi znaleźć zastosowanie praktyczne do wykrywania, określania stężenia czy separacji jonów lub cząsteczek obojętnych. Przykłady takiego ich wykorzystania zaprezentowano już w poprzednim punkcie – kalikspirole mogą służyć jako optyczne sensory anionów, substancje przenoszące jony elektrodach jonoselektywnych czy wypełnienia chromatograficzne.

Podane przykłady nie wyczerpują jednak wszystkich możliwości tych związków. Analiza literatury wskazała np., że nie podjęto badań nad otrzymywaniem materiałów polimerowych zawierających w swojej strukturze kalikspirole. Materiały takie mogłyby służyć jako selektywne sorbenty dla anionów i niektórych cząsteczek obojętnych, których działanie opierałoby się a oddziaływaniu makrocyklicznych ligandów kalikspirolowych z jonami/cząsteczkami poprzez wiązania wodorowe. Otrzymane w ten sposób żywice chelatujące można by wykorzystać do selektywnej sorpcji lub rozdziału, opierającego się na właściwościach kompleksujących i selektywności zastosowanego makrocyklu. Materiały takie mogłyby być także wykorzystane do otrzymywania sensorów, np. membran jonoselektywnych w elektrodach czy czujnikach optycznych dla anionów.

Możliwość praktycznego wykorzystania tej grupy związków ogranicza oczywiście charakter tworzonych przez nie kompleksów z udziałem wiązań wodorowych, czułych na obecność rozpuszczalników protonowych i wody. Prowadzone już badania nad wykorzystaniem kalikspirololi w membranach elektrod jonoselektywnych [114,115] wskazują, że negatywny wpływ wody można przezwyciężyć, przynajmniej częściowo, umieszczając ligand w membranie polimerowej, gdzie nie styka się on bezpośrednio z roztworem wodnym i może działać jako receptor anionów.

Kolejną luką istniejącą w badaniach nad omawianą grupą związków makrocyklicznych jest ich potencjał jako receptorów dla kationów, jaki niewątpliwie wykazują heterokalikspirole z fragmentami tiofenu lub furanu. Związki te, zgodnie z teorią twardych i miękkich kwasów i

zasad, mogą poprzez posiadane wolne pary elektronowe koordynować kationy metali, a charakter tych oddziaływań mógłby być kontrolowany obecnością miękkiej lub twardej zasady (odpowiednio siarki lub tlenu) w cząsteczce. W literaturze nie ma jednak przykładów wykorzystania tych receptorów do koordynacji, ani tym bardziej sorpcji lub separacji kationów.

Za jedyny opisany dotąd przykład połączenia kalikspirol z polimerem można uznać żywice z kaliks[4]pirolami kowalencyjnie związanymi z krzemionką (**39** i **40**, punkt 1.5.3) [116]. Krzemionka jest jednak polimerem nieorganicznym, nie posiada więc typowych dla organicznych polimerów właściwości fizycznych i mechanicznych, jak duża wytrzymałości przy małej gęstości, łatwość formowania czy kontrolowania struktury porowatej sorbentu. W literaturze brak jest doniesień na temat organicznych polimerów zawierających kalikspirole czy to w formie ligandów immobilizowanych na nośniku, czy też polimerów otrzymywanych drogą polireakcji z udziałem odpowiednich monomerów. Brak także doniesień o kalikspirolach mogących być potencjalnymi monomerami np. w reakcji polimeryzacji rodnikowej czy też innej polireakcji łańcuchowej.

Niniejsza praca stara się więc wypełnić wymienione wyżej luki. Dostrzegając – z jednej strony – olbrzymi potencjał kalikspirol jako receptorów jonów, a z drugiej – niewykorzystany obszar badań, gdzie mogłyby się znaleźć polimery o określonych właściwościach kompleksujących zawierające kalikspirole, podjęto prace nad syntezą i oceną właściwości kompleksujących materiałów polimerowych posiadających w swojej strukturze kalikspirole. Wyniki badań przedstawia niniejsza rozprawa, prezentującą metody otrzymywania polimerów zawierających kalikspirole, metody syntezy prowadzących do nich monomerów oraz właściwości kompleksujące otrzymanych materiałów.

## **2. CEL PRACY**

Celem niniejszej pracy jest synteza usieciowanych polimerów zawierających w swojej strukturze kalikspirole i heterokalikspirole, charakterystyka otrzymanych materiałów oraz określenie ich właściwości kompleksujących wobec prostych anionów w środowisku niewodnym i kationów metali w roztworach wodnych.



### 3. CZEŚĆ EKSPERYMENTALNA

#### 3.1. ODCZYNNIKI

Odczynniki do syntez:

- pirol, 98%, Aldrich,
- 4-hydroksyacetofenon, 98%, Aldrich,
- kwas metanosulfonowy, 98%, Fluka,
- kwas trifluorooctowy, 98%, Fluka,
- tiofen, 99%, Aldrich,
- n-butylohit, 2,5 M roztwór w heksanie, Aldrich,
- aceton, cz.d.a, POCh,
- 5-hydroksy-2-pentanon, 95%, Aldrich,
- alliloaceton, 99%, Aldrich,
- formaldehyd, roztwór 37%, Aldrich,
- wodorek sodu, 60% pasta w oleju mineralnym, Aldrich,
- węglan potasu, cz.d.a., POCh.

Odczynniki do polimeryzacji:

- chlorek winylobenzylu, 97%, Aldrich,
- diwinylobenzen, 80% wag. DWB, Merck,
- metakrylan metylu, 99%, Fluka,
- Goshenol 23 (poli(alkohol winylowy)), Nippon Gosei, Japa,
- rokrysol (poli(akrylan sodu), Rokita,
- nadtlenek benzoilu, Benzyl, Skarżysko-Kamienna,
- 2,2'-azobis(izobutyronitryl), AIBN, 98%, Fluka.

Sole anionów i kationów do badań sorpcji:

- fluorek tetrabutylamoniowy, 98%, Aldrich,
- chlorek tetrabutylamoniowy, 98%, Aldrich,
- cyjanek tetrabutylamoniowy, 95%, Aldrich,
- bromek tetrabutylamoniowy, 99%, Aldrich,
- jodek tetrabutylamoniowy, 98%, Aldrich,

- $\text{AgNO}_3$ , cz.d.a., POCh,
- $\text{AuCl}_3$ , Caplain Saint André,
- $\text{PdCl}_2$ , cz.d.a., POCh,
- $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ , Aldrich,
- $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ , Aldrich,
- $\text{HgSO}_4$ , cz.d.a., POCh,
- $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , cz.d.a., POCh,
- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , cz.d.a., POCh,
- $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , cz.d.a., POCh,
- $\text{TiCl}_4$ , cz.d.a., POCh,
- $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , cz.d.a., POCh,
- $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , cz.d.a., POCh.

Rozpuszczalniki i odczynniki pomocnicze:

- acetonitryl do HPLC, zaw. wody max 0,02%,
- metanol cz.d.a., POCh,
- n-heksan 95% do HPLC, cz.d.a., POCh,
- toluen, cz., POCh,
- chlorek metylenu cz.d.a., POCh,
- octan etylu cz.d.a., POCh,
- chloroform cz.d.a., POCh,
- dimetyloformamid cz., POCh,
- tetrahydrofuran, cz.d.a., POCh,
- dioksan, cz., POCh,
- siarczan magnezu bezwodny, cz.d.a., POCh,
- chlorek sodu, cz.d.a., POCh,
- chlorek wapnia, cz.d.a., POCh,
- siarczan potasu, cz.d.a., POCh,
- octan sodu, cz.d.a., POCh,
- żel krzemionkowy do chromatografii (silica gel 60), Fluka,
- sita molekularne typu 4A, Aldrich.

Chlorek winylobenzylu, pirol, tiofen i aceton były destylowane bezpośrednio przed użyciem do syntez, metakrylan metylu i DWB zostały oczyszczone z inhibitora przez wytrząsanie z

5% NaOH i suszone nad  $MgSO_4$ . Pozostałe odczynniki zostały użyte bez wcześniejszego przygotowania. Rozpuszczalniki były przechowywane nad sitami molekularnymi. Do sporządzenia roztworów wodnych używano wody redestylowanej lub demineralizowanej. Roztwory mianowane do oznaczeń analitycznych sporządzono z odważek analitycznych produkcji POCh. Do kondycjonowania polimerów, przemywania, sporządzania buforów i innych typowych czynności laboratoryjnych stosowano kwasy i wodorotlenki o czystości cz.d.a. produkcji POCh.

### 3.2. OZNACZENIA WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNYCH SUBSTANCJI

#### 3.2.1. Chłonność rozpuszczalników

Oznaczanie chłonności polimerów wykonano metodą wirówkową [117]. Około 0,5 g polimeru spęcznia się przez 24h w rozpuszczalniku (woda lub acetonitryl). Spęczniony polimer przenosi się do nuczki szklanej i wiruje przez 5 min. przy 3000 obr./min. w wirówce laboratoryjnej (Centrifuge MPW-360) dla usunięcia rozpuszczalnika z przestrzeni między ziarnami. Po zakończeniu wirowania zawartość nucek szklanych przenosi się do uprzednio zważonych naczynek wagowych i waży z dokładnością do 0,0001 g. Polimer następnie suszy się w temperaturze 100 °C przez 24h. Po tym czasie naczynka ponownie waży się i oblicza chłonność rozpuszczalnika z zależności:

$$W_R = \frac{m_{mokra} - m_{sucha}}{m_{sucha}} \quad (3.1)$$

w której:

$W_R$  – chłonność rozpuszczalnika ( $H_2O$  lub  $CH_3CN$ ), [ $g_{rozpuszczalnika}/g_{suchego\ polimeru}$ ],

$m_{mokra}$  – masa mokrego polimeru po wirowaniu, [g],

$m_{sucha}$  – masa wysuszonego polimeru, [g].

#### 3.2.2. Zawartość chloru

Zawartość chloru oznacza się przez mineralizację próbki i oznaczenie stężenia jonów chlorkowych [118]. Około 0,03 g polimeru odważonego z dokładnością do 0,0001 g zawija się w sączek analityczny i owija drucikiem platynowym. Do kolby stożkowej ze szlifem ( $500\text{ cm}^3$ ) wprowadza się  $20\text{ cm}^3$  3% roztworu  $H_2O_2$ . Kolbę przedmucha się tlenem i umieszcza w niej podpalony, zawieszony na korku drucik platynowy z sączkiem. Po całkowitym spaleniu próbki szczelnie zamkniętą kolbę pozostawia się na około 30 min. dla pochłonięcia par. Po tym czasie

ścianki kolby spłukuje się wodą destylowaną i oznacza chlorki metodą Volharda. Zawartość chloru w polimerze oblicza się z zależności:

$$Z_{Cl} = \frac{(V_0 - V_x) \cdot N_0}{m_{sucha}} \quad (3.2)$$

w której:

$Z_{Cl}$  – zawartość chloru w polimerze, [mmol/g],

$V_0$  – objętość roztworu rodanku amonu o mianie  $N_0$  zużyta do miareczkowania ślepej próby, [cm<sup>3</sup>],

$V_x$  – objętość roztworu rodanku amonu o mianie  $N_0$  zużyta do miareczkowania badanego roztworu, [cm<sup>3</sup>],

$N_0$  – miano roztworu rodanku amonu, [mol/dm<sup>3</sup>],

$m_{sucha}$  – masa polimeru odważonego do pomiaru, [g].

### 3.2.3. Zawartość azotu

Zawartość azotu w polimerze oznaczono metodą Kiejdahla. Około 0,2 g polimeru, odważonego z dokładnością do 0,0001 g, umieszcza się w długiej probówce z grubego szkła, dodaje 0,3 – 0,4 g siarczanu miedzi, około 0,8 – 1,0 g siarczanu potasu i 20 cm<sup>3</sup> stężonego kwasu siarkowego. Kolbę zamyka się i ogrzewa do spalania substancji (mineralizacji). Po ochłodzeniu do kolby dodaje się 40 cm<sup>3</sup> wody destylowanej, alkalizuje 33% roztworem NaOH i destyluje ok. 5 min. z parą wodną (destylatorka Büchi K-314). W tym czasie następuje pochłonięcie w kolbie stożkowej wydzielającego się amoniaku przez około 60 cm<sup>3</sup> 2% roztworu kwasu borowego zawierającego mieszaninę wskaźników (zieleń bromokrezolowa i czerwień metylowa). Następnie otrzymany w kolbie stożkowej roztwór miareczkuje się 0,1M HCl do momentu zmiany barwy z zielonej do brunatno-szarą. Zawartość azotu oblicza się ze wzoru:

$$Z_N = \frac{(V_0 - V_x) \cdot N_0}{m_{sucha}} \quad (3.3)$$

w którym:

$Z_N$  – zawartość azotu w polimerze, [mmol/g],

$V_0$  – objętość roztworu HCl o mianie  $N_0$  zużyta do miareczkowania ślepej próby, [cm<sup>3</sup>],

$V_x$  – objętość roztworu HCl o mianie  $N_0$  zużyta do miareczkowania badanego roztworu, [cm<sup>3</sup>],

$N_0$  – miano roztworu HCl, [mol/dm<sup>3</sup>],

$m_{sucha}$  – masa polimeru odważonego do pomiaru, [g].

### 3.2.4. Zawartość siarki

Zawartość siarki w polimerze oznaczono metodą ICP po mineralizacji próbki. Około 0,05 g suchego polimeru, odważonego z dokładnością do 0,0001 g, zawija się w sącze analizy i owija drucikiem platynowym. Do kolby stożkowej ze szlifem (500 cm<sup>3</sup>) wprowadza się 20 cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Kolbę przedmucha się tlenem i umieszcza w niej podpalony, zawieszony na korku drucik platynowy z sączkiem. Po całkowitym spalaniu próbki szczelnie zamkniętą kolbę pozostawia się na około 30 min. dla pochłonięcia par. Po tym czasie zawartość kolby przenosi się analitycznie do kolby miarowej o pojemności 50 cm<sup>3</sup> i dopełnia wodą do kreski. Zawartość siarki w tak otrzymanym roztworze oznaczono metodą ICP. Zawartość siarki w polimerze oblicza się z zależności:

$$Z_S = \frac{c_S \cdot 0,05}{m_{sucha} \cdot 32} \quad (3.4)$$

w której:

$Z_S$  – zawartość siarki w polimerze, [mmol/g]

$c_S$  – stężenie siarki oznaczone metodą ICP, [ppm],

$m_{sucha}$  – masa polimeru odważonego do pomiaru, [g].

### 3.2.5. Zawartość grup hydroksyfenylowych

Zasada pomiaru polega na reakcji tworzenia fenolanów przez grupy hydroksyfenylowe i NaOH. Do kolby stożkowej o pojemności 50 cm<sup>3</sup> wprowadza się ok. 0,2 g spęcznionego w wodzie, odwirowanego polimeru, odważonego z dokładnością do 0,0001 g, i dodaje 20 cm<sup>3</sup> 0,01 M roztworu NaOH. Kolbę zamyka się szczelnie korkiem i wytrząsa przez 24 h. Po tym czasie z roztworu pobiera się 10 cm<sup>3</sup> i miareczkuje 0,01 M roztworem HCl wobec czerwieni metylowej. Zawartość grup hydroksyfenylowych oblicza się ze wzoru:

$$Z_{PhOH} = \frac{(V_0 - V_1) \cdot N_0 \cdot (W_{H_2O} + 1) \cdot 2}{m_{mokra}} \quad (3.5)$$

gdzie:

$Z_{PhOH}$  – zawartość grup hydroksyfenylowych, [mmol/g],

$N_0$  – miano roztworu HCl, [mol/dm<sup>3</sup>],

$V_0$  – objętość roztworu HCl o mianie  $N_0$  potrzebna do zmiareczkowania ślepej próby, [cm<sup>3</sup>],

$V_1$  – objętość roztworu HCl o mianie  $N_0$  potrzebna do zmiareczkowania badanego roztworu, [cm<sup>3</sup>],

$m_{mokra}$  – masa polimeru odważona do pomiaru, [g],

$W_{H_2O}$  – chłonność wody przez polimer, [g/g].

### 3.2.6. Analiza elementarna pierwiastków w związkach małowcząsteczkowych

Oznaczenia zawartości elementarnej pierwiastków (C, H, N, S) wykonano z wykorzystaniem automatycznych analizatorów w Laboratorium Analiz Elementarnych i Badań Środowiska Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego.

### 3.2.7. Widma w podczerwieni

Widma FTIR zostały wykonane w Laboratorium Chemicznej Analizy Instrumentalnej Politechniki Wrocławskiej za pomocą spektrofotometru Perkin Elmer System 2000 FT-IR z zastosowaniem programu SPECTRUM. Próbkę została przygotowana przez sprasowanie w pastylkę badanego materiału i KBr w stosunku wagowym 1:200.

### 3.2.8. Widma jądrowego rezonansu magnetycznego ( $^1\text{H}$ NMR)

Widma  $^1\text{H}$  NMR zarejestrowano za pomocą spektrometru NMR Bruker Avance DRX 300, dostępnego na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej. Do pomiarów używano ok. 15 mg badanej substancji i  $0,75\text{ cm}^3$  rozpuszczalnika deuterowanego.

### 3.2.9. Atomowa spektrofotometria absorpcyjna (ASA)

Dla oznaczenia stężeń kationów metali stosowano metodę atomowej spektrofotometrii absorpcyjnej, w płomieniu acetylen/powietrze. Oznaczenia przeprowadzono na spektrofotometrze Perkin Elmer AAnalyst 100. Stężenia kationów metali oznaczano przy długościach fali dających najwyższe czułości.

### 3.2.10. Wyznaczanie stężenia jonów Hg(II) z wykorzystaniem elektrody jodkowej

Oznaczenie stężenia rtęci na dostępnym spektrofotometrze ASA nie jest możliwe, ze względu na brak odpowiedniej przystawki. Dlatego zastosowano metodę pośrednią z wykorzystaniem dostępnej elektrody jodkowej. Do roztworu zawierającego kation rtęci(II) dodaje się w nadmiarze  $5 \cdot 10^{-5}\text{ M}$  roztwór jodku potasu. Strąca się całkowicie nierozpuszczalny jodek rtęci(II) ( $I_r = 10^{-50}$ ). Pozostały nadmiar jonów jodkowych oznacza się elektrodą jonoselektywną. Metoda ta była wystarczająco czuła dla stosowanych roztworów, zawierających poniżej  $10^{-4}\text{ mol/dm}^3$  rtęci (II), ze względu na dużą czułość elektrody jodkowej (próg wykrywalności  $\Gamma^-$  wynosi  $10^{-7}\text{ mol/dm}^3$ ).

### 3.2.11. Oznaczanie stężenia anionów w acetonitrylu za pomocą elektrod jonoselektywnych

Do pomiaru stężenia anionów w acetonitrylu zastosowano elektrody jonoselektywne: fluorkową i chlorkową (elektrody kombinowane, produkcji Perkin-Elmer) oraz bromkową, jodkową i cyjankową (półogniwa, produkcji Hydromet, Gliwice). Do półogniw stosowano elektrodę odniesienia, chlorosrebrową, typu RL-100, produkcji Hydromet, Gliwice. Do pomiaru wartości potencjału elektrod zastosowano miernik wielofunkcyjny typu CPC-501 produkcji Elmetron, Zabrze. Miernik posiada dokładność pomiaru napięcia do 0,1 mV. Elektrody przed każdym użyciem były kondycjonowane przez noc w 0,001 M roztworach zawierających odpowiedni anion. Charakterystykę elektrod podano w Tabeli X.

**Tabela 3.1.** Charakterystyka elektrod jonoselektywnych używanych do pomiaru stężeń.

typ elektrody	rodzaj	zakres pomiaru stężenia	roztwór stabilizujący siłę jonową
fluorkowa	kombinowana	$10^{-6} - 0,1$ M	5 M NaCl + 0,5 M kwas octowy
chlorkowa	kombinowana	$5 \cdot 10^{-5} - 1$ M	5 M NaNO <sub>3</sub> + 0,5 M kwas octowy
bromkowa	półogniwo	$10^{-6} - 1$ M	5 M NaNO <sub>3</sub> + 0,5 M kwas octowy
jodkowa	półogniwo	$10^{-7} - 1$ M	5 M NaNO <sub>3</sub>
cyjankowa	półogniwo	$10^{-6} - 0,01$ M	10 M NaOH
chlorosrebrowa	półogniwo odniesienia		

Ponieważ nie jest możliwe zastosowanie elektrod jonoselektywnych bezpośrednio w czystym acetonitrylu, roztwory przed pomiarem rozcieńczano wodą, aby zapewnić przewodnictwo. Z badanego roztworu po sorpcji pobierano pipetą miarową 20 cm<sup>3</sup>, następnie dodawano 20 cm<sup>3</sup> demineralizowanej wody oraz 0,40 cm<sup>3</sup> roztworu stabilizującego siłę jonową (tabela 3.1). W identyczny sposób przygotowywano roztwory wzorcowe, o znanym stężeniu.

W trakcie pomiaru do odpowiedniego roztworu, mieszanego mieszadłem magnetycznym, zanurza się elektrodę (lub razem półogniwo i elektrodę odniesienia w przypadku półogniw elektrod cyjankowej, bromkowej i jodkowej) i odczytuje potencjał po upływie 30 s (czas potrzebny na ustabilizowanie się potencjału). Z potencjałów roztworów wzorcowych wykreśla się krzywą wzorcową, a stężenia badanych roztworów oblicza się na podstawie równania krzywej.

W przypadku oznaczania selektywności względem pary anionów mierzy się kolejno stężenia obu jonów właściwymi dla nich elektrodami, przy czym roztwory wzorcowe również zawierają oba jony.

### 3.3. POMIARY WŁAŚCIWOŚCI SORPCYJNYCH POLIMERÓW

#### 3.3.1. Obliczanie parametrów sorpcji jonów

Wartość sorpcji jonu na polimerze wyrażoną jako ilość milimoli jonu zasorbowanego na jednostkę masy polimeru oblicza się z zależności:

$$s_A = \frac{(c_0 - c_x) \cdot V \cdot (W_R + 1)}{m_{mokra}} \quad (3.6)$$

w której:

$s_A$  – wartość sorpcji jonu A, [mmol/g],

$c_0$  – stężenie początkowe jonu, [mmol/dm<sup>3</sup>],

$c_x$  – stężenie jonu po sorpcji, [mmol/dm<sup>3</sup>],

$V$  – objętość roztworu, [dm<sup>3</sup>],

$W_R$  – chłonność rozpuszczalnika przez polimer [g<sub>rozpuszczalnika</sub>/g<sub>suchego polimeru</sub>],

$m_{mokra}$  – masa naważonego polimeru po odwirowaniu, [g].

Współczynnik podziału jonu pomiędzy polimer a roztwór definiuje się jako stosunek ilości jonu zasorbowanego przez jednostkę masy polimeru do ilości jonu w takiej samej jednostce masy roztworu po sorpcji:

$$K_A = \frac{s_A \cdot \rho_R}{c_x} \quad (3.7)$$

gdzie:

$K_A$  - współczynnik podziału jonu, bezwymiarowy,

$s_A$  – wartość sorpcji jonu A, [mmol/g],

$c_x$  – stężenie jonu po sorpcji, [mmol/dm<sup>3</sup>],

$\rho_R$  – gęstość rozpuszczalnika, [g/dm<sup>3</sup>].

Współczynnik selektywności polimeru wobec pary jonów oblicza się jako stosunek współczynnika podziału jednego jonu do współczynnika podziału drugiego jonu:

$$S = \frac{K_{A1}}{K_{A2}} \quad (3.8)$$

gdzie:

$S$  – współczynnik selektywności polimeru wobec pary jonów A1 i A2, bezwymiarowy,

$K_{A1}$  – współczynnik podziału jonu A1, bezwymiarowy,

$K_{A2}$  – współczynnik podziału jonu A2, bezwymiarowy.



### 3.3.2. Pomiar właściwości sorpcyjnych polimerów wobec anionów w acetonitrylu

Do sporządzenia roztworów anionów w  $\text{CH}_3\text{CN}$  używano soli tetrabutylamoniowych odpowiednich anionów, które są rozpuszczalne w acetonitrylu. Aby uniknąć pochłaniania wilgoci przez roztwory stosowano zamknięcia parafilmem i ograniczano czas kontaktu roztworów z powietrzem do minimum.

Typowa procedura oznaczania właściwości sorpcyjnej polimeru: badany polimer, spęczniony w acetonitrylu, odwirowuje się w nuczce przez 5 min. przy 3000 obr/min. i odważa określoną ilość do plastikowego pojemnika z nakrętką. Następnie do pojemnika wprowadza się  $25 \text{ cm}^3$  odpowiedniego roztworu, szczelnie zamyka i całość wytrząsa przez 24 h z szybkością 150 cykli/min. W przypadku badań kinetycznych próbki pobierano w określonych, krótszych odstępach czasu. Po wytrząsaniu roztwór zlewa się z nad polimeru i oznacza stężenie jonów z użyciem elektrod jonoselektywnych (punkt 3.2.11). Wartość sorpcji i współczynnik podziału wyznacza się odpowiednio ze wzorów 3.6 i 3.7.

Aby wyznaczyć izotermę sorpcji anionu do plastikowych pojemników odważa się taką ilość spęcznionego polimeru, aby w stanie suchym zawierał 0,015 mmola ligandu i wprowadza się do pojemników po  $25 \text{ cm}^3$  roztworów o różnym stężeniu anionu, tak, aby stosunek ilości jonu w roztworze do ligandu wynosił od 0,2 do 2. Pojemniki wytrząsa się przez 24 h z szybkością 150 cykli/min w temperaturze  $22 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ , następnie zlewa ciecz z nad polimeru i oznacza stężenie anionu (punkt 3.2.11). Wartość sorpcji anionów na polimerze wyznacza się ze wzoru 3.5.

Aby wyznaczyć kinetykę sorpcji fluorków na polimerach identyczne próbki spęcznionego polimeru, zawierające w stanie suchym 0,015 mmola ligandu, zadaje się  $25 \text{ cm}^3$  1 mM roztworu fluorku tetrabutylamoniowego w acetonitrylu i wytrząsa z szybkością 150 cykli/min w temperaturze  $22 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ . Próbkę pobiera się w określonych odstępach czasu od rozpoczęcia wytrząsania (2, 5, 10, 15, 20, 30, 60, 120, 240, 360, 480, 720, 1440 min.), natychmiast po pobraniu polimer oddziela się od roztworu i wyznacza stężenie fluorków po sorpcji (punkt 3.2.11), a wartość sorpcji ze wzoru 3.5.

Aby wyznaczyć selektywność polimeru względem pary anionów w acetonitrylu do pojemnika zawierającego spęczniony polimer zawierający 0,015 mmola ligandu w stanie suchym wprowadza się  $25 \text{ cm}^3$  roztworu zawierającego dwa aniony o stężeniu 1 mM każdy, następnie pojemnik wytrząsa się z szybkością 150 cykli/min w temperaturze  $22 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  przez 24 h. Po tym czasie zlewa się roztwór i oznacza w nim stężenia anionów zgodnie z punktem 3.2.11. Wartość sorpcji oblicza się ze wzoru 3.5, a współczynnik selektywności ze wzoru 3.8.

### 3.3.3. Pomiar właściwości sorpcyjnych wobec kationów metali w roztworach wodnych

Do sporządzenia roztworów kationów stosowano ich sole chlorkowe, azotanowe lub siarczanowe. Wartość pH roztworów ustalono na 3,7, używając 0,1 M buforu octanowego.

Typowa procedura oznaczania właściwości sorpcyjnej polimeru: badany polimer, spęczniony w buforze, odwirowuje się w nuczce przez 5 min. przy 3000 obr/min. i odważa określoną ilość do plastikowego pojemnika z nakrętką. Następnie do pojemnika wprowadza się 10 cm<sup>3</sup> odpowiedniego roztworu, szczelnie zamyka i całość wytrząsa przez 24 h z szybkością 150 cykli/min. W przypadku badań kinetycznych próbki pobierano w określonych, krótszych odstępach czasu. Po wytrząsaniu roztwór zlewa się z nad polimeru i oznacza stężenie kationów metodą atomowej spektrofotometrii absorpcyjnej (ASA) (punkt 3.2.9), z wyjątkiem kationu Hg(II), którego stężenie po sorpcji oznaczono metodą opisaną w punkcie 3.2.10. Wartość sorpcji i współczynnik podziału wyznacza się odpowiednio ze wzorów 3.6 i 3.7.

Aby wyznaczyć izotermę sorpcji kationu do plastikowych pojemników odważa się taką ilość spęcznionego polimeru, aby w stanie suchym zawierał 0,01 mmola ligandu i wprowadza się do pojemników po 10 cm<sup>3</sup> roztworów o różnym stężeniu kationu, tak, aby stosunek ilości jonu w roztworze do ligandu wynosił od 0,1 do 10. Pojemniki wytrząsa się przez 24 h z szybkością 150 cykli/min w temperaturze 22 ± 2 °C, następnie zlewa ciecz z nad polimeru i oznacza stężenie kationu (punkty 3.2.9 i 3.2.10). Wartość sorpcji kationów na polimerze wyznacza się ze wzoru 3.5.

Aby wyznaczyć kinetykę sorpcji kationów na polimerze identyczne próbki spęcznionego polimeru, zawierające w stanie suchym 0,01 mmola ligandu, zadaje się 10 cm<sup>3</sup> 10 mM roztworu odpowiedniego kationu w buforze octanowym i wytrząsa z szybkością 150 cykli/min w temperaturze 22 ± 2 °C. Próbkę pobiera się w określonych odstępach czasu od rozpoczęcia wytrząsania, natychmiast po pobraniu polimer oddziela się od roztworu i oznacza stężenie kationów (punkty 3.2.9 i 3.2.10)

Aby wyznaczyć selektywność polimeru względem pary kationów do pojemnika zawierającego spęczniony polimer zawierający 0,01 mmola ligandu w stanie suchym wprowadza się 10 cm<sup>3</sup> roztworu zawierającego w buforze octanowym dwa kationy o stężeniu 2 mM każdy, następnie pojemnik wytrząsa się z szybkością 150 cykli/min w temperaturze 22 ± 2 °C przez 24 h. Po tym czasie zlewa się roztwór i oznacza w nim stężenia każdego z kationów (punkty 3.2.9 i 3.2.10).

W badaniach desorpcji kationów z polimeru obsadzonego metalem, polimer zawierający znaną ilość skompleksowanego metalu jest wytrząsany z 10 cm<sup>3</sup> odpowiedniego eluenta

z szybkością 150 cykli/min w temperaturze  $22 \pm 2$  °C przez 24 h. Następnie, po oddzieleniu roztworu od polimeru, stężenie kationu w eluencie oznacza się metodą ASA (punkt 3.2.9). Na tej podstawie oblicza się procent kationu wymyty przez eluent.

### 3.4. SYNTEZY ZWIĄZKÓW MAŁOCZĄSTECZKOWYCH

#### 3.4.1. Synteza *meso*-tetra(*p*-hydroksyfenylo)-*meso*-tetrametylokaliks[4]pirolu (3).

Syntezę kaliks[4]pirolu **3** oparto o dane literaturowe [84,85]. W kolbie o pojemności 250 cm<sup>3</sup> umieszcza się pirol (4,6 cm<sup>3</sup>, 66,6 mmol), *p*-hydroksyaceton (9,10 g, 66,6 mmol) i 100 cm<sup>3</sup> bezwodnego metanolu. Roztwór, mieszany mieszadłem magnetycznym, przedmucha się azotem i ochładza w łaźni z lodem do ok. 4 °C. Następnie do kolby wkrapla się powoli kwas metanosulfonowy (0,75 cm<sup>3</sup>, 16,6 mmol). Mieszanie w łaźni kontynuuje się przez 30 min., a następnie przez 4,5 h w temperaturze pokojowej. Po tym czasie do mieszaniny reakcyjnej dodaje się ok. 3 cm<sup>3</sup> 25% amoniaku w celu rozłożenia katalizatora, a następnie mieszaninę wlewa powoli do 500 cm<sup>3</sup> wody. Wytrącony pomarańczowy osad sączy się na lejku ze spiekim, odmywa gorącą wodą do neutralnego pH i suszy na powietrzu. Otrzymuje się 12,0 g surowego produktu.

Chromatografia TLC (chloroform/aceton, 3/1) wskazuje na obecność trzech głównych produktów reakcji oraz niewymywanych przez eluent brązowych pochodnych pirolu (polipirole, które powstają zawsze jako produkty uboczne reakcji pirolu katalizowanych kwasami). Również widmo <sup>1</sup>H NMR mieszaniny (załącznik 1.1) wskazuje na obecność trzech izomerów kaliks[4]pirolu, zidentyfikowanych na podstawie pracy Sesslera i wsp. [85] jako izomery geometryczne  $\alpha\alpha\alpha\alpha$  ( $R_f = 0,33$ ),  $\alpha\beta\alpha\beta$  ( $R_f = 0,76$ ) oraz  $\alpha\alpha\beta\beta$  ( $R_f = 0,80$ ). Surowy produkt przepuszczono przez kolumnę z żelalem krzemionkowym (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/octan etylu, 1/1) aby zatrzymać polipirole, uzyskując po odparowaniu rozpuszczalników 8,63 g (70%) mieszaniny izomerów.

Mieszaninę taką używano bez rozdzielania do dalszych syntez i modyfikacji, lub – jeśli zachodziła potrzeba – uzyskiwano z niej czysty izomer  $\alpha\alpha\alpha\alpha$  w następujący sposób: mieszaninę izomerów (4,0 g) rozpuszcza się w 10 cm<sup>3</sup> octanu etylu i dodaje 50 cm<sup>3</sup> chloroformu. Po ochłodzeniu wytrąca się bały osad, który odsącza się na lejku ze spiekim, uzyskując 1,90 g izomeru  $\alpha\alpha\alpha\alpha$  (15% wydajności w stosunku do użytego do syntezy pirolu). <sup>1</sup>H NMR (aceton-*d*<sub>6</sub>)  $\delta_H$ : 8.71 (bs, 4H, NH); 6,71 (d, 8H, gr. fenyłowa,  $J=8,7$  Hz); 6,65 (d, 8H, gr. fenyłowa,  $J=8,7$  Hz); 5.92 (s, 8H, protony  $\beta$  pirolu); protony grup –CH<sub>3</sub> nieczytelne ze względu na złą jakość rozpuszczalnika (załącznik 1.2). Analiza elementarna: C<sub>48</sub>H<sub>44</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>, obliczona: C 77,81%, H 5,99%, N 7,56%; znaleziona: C 77,55%, H 6,13%, N 7,55%.

### 3.4.2. Synteza 4,4-di(2-pirolu)-1-pentanolu (41).

W syntezie wykorzystano pracę Lee i wsp. [119]. 5-Hydroksy-2-pentanon (16 cm<sup>3</sup>, 0,156 mol) i pirol (54 cm<sup>3</sup>, 0,780 mol) umieszcza się w kolbie o pojemności 100 cm<sup>3</sup>, przedmucha azotem i ochładza w łaźni lód/NaCl do ok. -20 °C. Przy intensywnym mieszaniu wkrapla się powoli kwas trifluoroctowy (1,20 cm<sup>3</sup>, 15,6 mmol) i kontynuuje się mieszanie przez 2,5 h w temperaturze pokojowej. Mieszaninę rozpuszcza się w 150 cm<sup>3</sup> dichlorometanu, poddaje ekstrakcji 150 cm<sup>3</sup> 5% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, następnie 3 × 100 cm<sup>3</sup> wody i suszy nad MgSO<sub>4</sub>. Rozpuszczalnik usuwa się w wyparce rotacyjnej a nadmiar pirolu oddestylowuje pod próżnią. Surowy produkt poddaje się chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym, używając mieszaniny dichlorometanu i octanu etylu w gradiencie od 9/1 do 7/3 jako eluenta. Frakcje zawierające produkt zateża się i krystalizuje z toluenu otrzymując 13,5 g czystego produktu (białe kryształy, 40% wydajności z wyjściowego ketonu). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ<sub>H</sub>: 7,75 (bs, 2H, NH); 6,52 (s, 2H, proton α pirolu); 6,03 (d, 4H, protony β pirolu); 3,49 (t, 2H, CH<sub>2</sub>-OH); 1,95 (m, 2H, C(CH<sub>3</sub>)(Py)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 1,50 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 1,38 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH) (załącznik 1.3).

### 3.4.3. Synteza 2,5-bis(2-propanolu)tiofenu (23)

Wykorzystano strategię syntezy opisaną w artykule [120]. Tiofen (8,34 cm<sup>3</sup>, 104 mmol) i bezwodny eter dietylowy (180 cm<sup>3</sup>) umieszcza się w kolbie o pojemności 500 cm<sup>3</sup>, zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i ciągły przepływ azotu. Kolbę ochładza w łaźni lód/NaCl do ok. -20 °C i wkrapla ostrożnie 100 cm<sup>3</sup> 2,5 M roztworu n-butyloplitu w heksanie (250 mmol). Po 30 min. dodaje się 15,3 cm<sup>3</sup> (208 mmol) bezwodnego acetonu i pozostawia mieszaninę w temperaturze pokojowej na 30 min. Po tym czasie zakończy się reakcję dodając 200 cm<sup>3</sup> wody, poddaje ekstrakcji 3 × 50 cm<sup>3</sup> dichlorometanu, fazę organiczną suszy nad MgSO<sub>4</sub> i odparowuje rozpuszczalnik. Produkt **23** wydziela się przez chromatografię na żelu krzemionkowym, używając mieszaniny heksanu i octanu etylu w stosunku 7/3 jako eluenta. Po krystalizacji z heksanu uzyskuje się 3,75 g białego proszku (18% wydajności z wyjściowego tiofenu). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ<sub>H</sub>: 6,69 (s, 2H, protony β tiofenu); 1,88 (s, 2H, OH); 1,56 (s, 12H, CH<sub>3</sub>).

### 3.4.4. Synteza kaliks[4]pirol[2]tiofenu (42)

Diol **23** (2,35 g, 11,8 mmol) oraz pochodną **41** (2,56 g, 11,8 mmol) rozpuszcza się w 200 cm<sup>3</sup> dichlorometanu, umieszcza w kolbie o pojemności 500 cm<sup>3</sup>, przedmucha azotem i ochładza w

łaźni z lodem do ok. 4 °C. Do intensywnie mieszanego roztworu wkrapla się powoli 0,46 cm<sup>3</sup> (5.9 mmol) kwasu trifluorooctowego i kontynuuje mieszanie w temperaturze pokojowej przez 1 h. Po tym czasie katalizator rozkłada się dodając ok. 2 g stałego K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, roztwór filtruje, poddaje ekstrakcji 3 × 100 cm<sup>3</sup> wody, suszy nad MgSO<sub>4</sub> i zateża. Mieszaninę poreakcyjną poddaje się chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym, używając mieszaniny heksanu i octanu etylu w gradiencie od 8/2 do 7/3 jako eluenta. Izoluje się frakcje zawierające kaliks[4]pirol[2]tiofen i odparowuje rozpuszczalnik, uzyskując 855 mg produktu (żółtawe ciało stałe, 19% wydajności) jako mieszaninę dwóch izomerów geometrycznych (załącznik 1.4). Uzyskano widmo jednego z izomerów, prawdopodobnie *syn*: <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ<sub>H</sub>: 7,73 (bs, 4H, NH); 6,23 (s, 4H, protony β tiofenu); 5,78 (m, 8H, protony β pirolu); 3,26 (m, 4H, CH<sub>2</sub>-OH); 1,76 (m, 4H, C(CH<sub>3</sub>)(Py)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 1,51 (m, 30H, CH<sub>3</sub>); 1,21 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH) (załącznik 1.5). Analiza elementarna mieszaniny izomerów: C<sub>46</sub>H<sub>60</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, obliczona: C 72,21%, H 7,90%, N 7,32%, S 8,38%; znaleziona: C 72,12%, H 8,64%, N 6,67%, S 8,37%. Do dalszych modyfikacji używano jedynie mieszaniny izomerów.

### 3.4.5. Synteza *meso*-tetra[(4-(benzoksywinylo)fenylo)]-*meso*-tetrametylokaliks[4]pirolu (43)

W kolbie umieszcza się 1,00 g (1,35 mmol) kaliks[4]pirolu **3** (izomer *αααα*), 60 cm<sup>3</sup> DMF i 1,50 g bezwodnego węgla potasu. Zawartość kolby miesza się przez 20 min., a następnie dodaje 0,77 cm<sup>3</sup> (5,40 mmol) chlorku winylobenzylu. Mieszaninę ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną w temperaturze 60 °C przez 5 h. Następnie roztwór filtruje się, usuwa DMF pod zmniejszonym ciśnieniem i mieszaninę poreakcyjną oczyszcza przez chromatografię na żelu krzemionkowym, używając mieszaniny dichlorometan/heksan w stosunku 9/1. Otrzymuje się 1,25 g czystego produktu (biały proszek, 77% wydajności). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ<sub>H</sub>: 7,53 (bs, 4H, NH); 7,30 (m, 16H, styrenowe ArH), 6,94 (m, 8H, ArH); 6,75 (m, 8H, ArH); 6,65 (q, 4H, -CH=CH<sub>2</sub>); 5,68 (m, 12H, 8H protony β pirolu + 4H -CH=C(H)H); 5,18 (d, 4H, -CH=C(H)H); 1,86 (bs, CH<sub>3</sub>) (załącznik 1.6). Analiza elementarna: C<sub>84</sub>H<sub>76</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>, obliczona: C 83,69%, H 6,35%, N 4,65%; znaleziona: C 83,20%, H 6,33%, N 4,77%.

### 3.4.6. Synteza 5,5-di(2-pirolu)-1-heksenu (44)

Alliloaceton (24 g, 0,242 mol) i pirol (85 cm<sup>3</sup>, 1,22 mol) umieszcza się w kolbie o pojemności 250 cm<sup>3</sup>, przedmucha się azotem i ochładza w łaźni lód/NaCl do ok. -20 °C. Następnie do kolby wkrapla się powoli przy intensywnym mieszananiu kwas trifluorooctowy (3,78 cm<sup>3</sup>,

49,0 mmol) i kontynuuje mieszanie przez 2 h w temperaturze pokojowej. Mieszaninę rozpuszcza się w 250 cm<sup>3</sup> dichlorometanu, przemywa 150 cm<sup>3</sup> 5% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, następnie 3 × 100 cm<sup>3</sup> wody i suszy nad MgSO<sub>4</sub>. Rozpuszczalnik usuwa się w wyparce rotacyjnej a nadmiar pirolu oddestylowuje pod próżnią. Surowy produkt poddaje się chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym używając jako eluenta mieszaniny heksanu i octanu etylu w stosunku 95/5. Po odparowaniu eluenta otrzymuje się 23,3 g produktu (żółta ciecz, 44% wydajności z wyjściowego alliloacetonu). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ<sub>H</sub>: 7,58 (bs, 2H, NH); 6,52 (s, 2H, protony α pirolu); 6,05 (d, 4H, protony β pirolu); 5,73 (m, 1H, -CH=CH<sub>2</sub>); 4,92 (q, 2H, -CH=CH<sub>2</sub>); 1,97 (m, 2H, C(CH<sub>3</sub>)(Py)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>); 1,87 (m, 2H, C(CH<sub>3</sub>)(Py)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>); 1,51 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>) (załącznik 1.7).

### 3.4.7. Synteza 2,2-di(2-pirolu)propanu (45)

Synteza wg [121,122]. Aceton (14,7 cm<sup>3</sup>, 0,20 mol) i pirol (69,4 cm<sup>3</sup>, 1,00 mol) umieszcza się w kolbie o pojemności 250 cm<sup>3</sup>, przedmucha azotem i ochładza w łaźni lód/NaCl do ok. -20 °C. Następnie do kolby wkrapla się powoli przy intensywnym mieszaniu kwas trifluorooctowy (3,08 cm<sup>3</sup>, 40,0 mmol) i kontynuuje mieszanie przez 2 h w temperaturze pokojowej. Mieszaninę rozpuszcza się w 250 cm<sup>3</sup> dichlorometanu, przemywa 150 cm<sup>3</sup> 5% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, następnie 3 × 100 cm<sup>3</sup> wody i suszy nad MgSO<sub>4</sub>. Rozpuszczalnik usuwa się w wyparce rotacyjnej a nadmiar pirolu oddestylowuje pod próżnią. Surowy produkt poddaje się chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym używając jako eluenta mieszaniny heksanu i octanu etylu w gradiencie od 97/3 do 90/10. Po odparowaniu eluenta otrzymuje się produkt, który krystalizuje z heksanu dając 8,99 g czystego produktu (biały proszek, 26% wydajności z wyjściowego acetonu). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ<sub>H</sub>: 7,64 (bs, 2H, NH); 6,53 (s, 2H, protony α pirolu); 6,05 (d, 4H, protony β pirolu); 1,56 (s, 6H, -CH<sub>3</sub>) (załącznik 1.8).

### 3.4.8. Synteza *meso*-(1-buteno)-metylo-*meso*-heksametylokaliks[4]pirolu (46) oraz *meso*-di(1-buteno)-dimetylo-*meso*-tetrametylokaliks[4]pirolu (47)

W kolbie o pojemności 250 cm<sup>3</sup> rozpuszcza się 2,2-di(2-pirolu)propan **45** (8,57 g, 39,4 mmol) oraz 5,5-di(2-pirolu)-1-heksen **44** (8,33 g, 39,4 mmol) w 150 cm<sup>3</sup> acetonu. Kolbę przedmucha się azotem i ochładza w łaźni z lodem do ok. 4 °C. Następnie do kolby wkrapla się powoli przy intensywnym mieszaniu kwas trifluorooctowy (1,24 cm<sup>3</sup>, 15,8 mmol). Mieszanie w łaźni kontynuuje się przez 15 min., a następnie przez 2 h w temperaturze pokojowej. Po tym

czasie dodaje się ok. 3 g stałego  $K_2CO_3$  aby rozłożyć katalizator, następnie roztwór filtruje, odparowuje nadmiar acetonu, rozpuszcza w dichlorometanie, przemywa  $3 \times 100 \text{ cm}^3$  wody i suszy nad  $MgSO_4$ . Rozpuszczalnik usuwa się w wyparce rotacyjnej a surowy produkt poddaje wstępnemu oczyszczaniu na żelu krzemionkowym, używając jako eluenta mieszaniny heksanu i octanu etylu w stosunku 9/1. Uzyskuje się w ten sposób 8,10 g mieszaniny 3 związków (TLC heksan/octan etylu 8/2) – kaliks[4]pirolu **47** ( $R_f = 0,68$ ), kaliks[4]pirol **46** ( $R_f = 0,65$ ) oraz oktametylokaliks[4]pirolu ( $R_f = 0,60$ ), który powstaje z kondensacji dwóch fragmentów 2,2-di(2-pirolu)propanu. Mieszaninę poddaje się rozdzielowi na kolumnie z żelem krzemionkowym, używając jako eluenta mieszaniny heksanu i octanu etylu w gradiencie od 98/2 do 95/5. Otrzymuje się 1,20 g związku **47** (biały proszek, 6,5%), 1,29 g związku **46** (biały proszek, 7,0%). Uzyskuje się także 1,46 g oktametylokaliks[4]pirolu (8%).

**46:**  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta_H$ : 6,95 (bs, 4H, NH); 5,79 (s, 8H, protony  $\beta$  pirolu); 5,66 (m, 1H,  $-CH=CH_2$ ); 4,81 (t, 2H,  $-CH=CH_2$ ); 1,80 (bm, 4H,  $C(CH_3)(Py)_2-CH_2-CH_2-CH=CH_2$ ); 1,40 (m, 21H,  $-CH_3$ ) (załącznik 1.9). Analiza elementarna:  $C_{31}H_{40}N_4$ , obliczona: C 79,44%, H 8,60%, N 11,95%; znaleziona: C 79,01%, H 8,79%, N 11,22%.

**47:**  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta_H$ : 6,97 (bs, 4H, NH); 5,82 (s, 8H, protony  $\beta$  pirolu); 5,66 (m, 2H,  $-CH=CH_2$ ); 4,83 (t, 4H,  $-CH=CH_2$ ); 1,82 (bm, 8H,  $C(CH_3)(Py)_2-CH_2-CH_2-CH=CH_2$ ); 1,42 (m, 18H,  $-CH_3$ ) (załącznik 1.10). Analiza elementarna:  $C_{34}H_{44}N_4$ , obliczona: C 80,27%, H 8,72%, N 11,01%; znaleziona: C 79,93%, H 8,65%, N 10,66%.

### 3.5. SYNTEZY ŻYWIC CHELATUJĄCYCH

#### 3.5.1. Otrzymywanie kopolimeru chlorek winylobenzylu/diwinylobenzen

Kopolimer chlorku winylobenzylu i diwinylobenzenu (VBC/DVB) otrzymano metodą polimeryzacji suspensyjnej. Fazę organiczną, zawierającą chlorek winylobenzylu (93 g), diwinylobenzen 80% (0,60 g), nadtlenek benzoilu (0,50 g) oraz toluen ( $20 \text{ cm}^3$ ), rozprasza się w  $700 \text{ cm}^3$  fazy wodnej zawierającej 5%  $CaCl_2$  i 1% poli(alkoholu winylowego) i poddaje polimeryzacji w temperaturze  $60 \div 95 \text{ }^\circ\text{C}$  w czasie 10 h. Po tym czasie kopolimer przemywa się wodą, acetonem, poddaje ekstrakcji toluenem w aparacie Soxhleta przez 8 h, suszy i przesiewa, aby otrzymać frakcję kulek o średnicy  $0,15 \div 0,30 \text{ mm}$ . Tak przygotowany kopolimer, po oznaczeniu zawartości chloru, używano jako nośnik do immobilizacji kalikspirolu.

### 3.5.2. Otrzymywanie żywic chelatujących przez immobilizację kaliks[4]pirolu **3** (seria A)

Typowa procedura otrzymywania żywic w serii A: kopolimer VBC/DVB (4,0 g, 20 mmol grup  $-\text{CH}_2\text{Cl}$ ) spęcznia się w kolbie o pojemności 250 cm<sup>3</sup> w 50 cm<sup>3</sup> DMF przez 30 min. Następnie do kopolimeru dodaje się 3,7 g mieszaniny izomerów kaliks[4]pirolu **3** (5 mmol, 20 mmol grup  $-\text{PhOH}$ ) rozpuszczonych w 70 cm<sup>3</sup> DMF oraz 2 g stałego K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się bez mieszania w temperaturze 80 °C przez określony czas (od 12 h do 7 dni). W czasie trwania modyfikacji okresowo wstrząsa się kolbę. Po modyfikacji kopolimer odsącza się na lejku ze spiekami, przemywa acetonem, poddaje ekstrakcji dioksanem w aparacie Soxhleta przez 4 h, przenosi do kolumny, przemywa dokładnie wodą a następnie acetonitrylem. Pobiera się próbkę polimeru, suszy, oznacza chłonność acetonitrylu, zawartość chloru i azotu.

### 3.5.3. Otrzymywanie żywic chelatujących przez immobilizację kaliks[4]pirol[2]tiofenu **42** (seria B)

Typowa procedura otrzymywania żywic w serii B: kopolimer VBC/DVB (1.8 g, 9 mmol grup  $-\text{CH}_2\text{Cl}$ ) spęcznia się w kolbie o pojemności 250 cm<sup>3</sup> w 50 cm<sup>3</sup> DMF przez 30 min. Następnie do kopolimeru dodaje się 1,70 g mieszaniny izomerów kaliks[4]pirol[2]tiofenu **42** (2,25 mmol, 4,5 mmol grup  $-\text{OH}$ ) rozpuszczonych w 70 cm<sup>3</sup> DMF oraz 2,5 g stałego K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się bez mieszania w temperaturze 80 °C przez określony czas (od 12 h do 7 dni). W czasie trwania modyfikacji okresowo wstrząsa się kolbę. Po modyfikacji kopolimer odsącza się na lejku ze spiekami, przemywa acetonem, poddaje ekstrakcji dioksanem w aparacie Soxhleta przez 4 h, przenosi do kolumny, przemywa dokładnie wodą a następnie acetonitrylem. Pobiera się próbkę polimeru, suszy, oznacza chłonność acetonitrylu oraz wody, zawartość chloru i azotu.

### 3.5.4. Otrzymywanie żywic chelatujących przez kondensację kaliks[4]pirolu **3** z formaldehydem (seria C)

Typowa procedura otrzymywania żywic chelatujących serii C obejmuje otrzymanie prepolimeru jako roztworu w 1 M NaOH, który następnie polimeryzuje się metodą polimeryzacji suspensyjnej z odwróconymi fazami.

Kaliks[4]pirol **3** (2,0 g, 2,7 mmol, 10,8 mmol grup  $-\text{PhOH}$ ) rozpuszcza się w 10 cm<sup>3</sup> 1 M NaOH i dodaje 3,33 cm<sup>3</sup> 37% formaldehydu (43,2 mmol). Mieszaninę ogrzewa się do wrzenia przez ok. 25 min., aż do uzyskania lepkiej, ciągle rozpuszczalnej żywicy. Tak



przygotowany prepolimer przenosi się do reaktora o pojemności 100 cm<sup>3</sup>, zawierającego 60 cm<sup>3</sup> toluenu, rozprasza za pomocą mieszadła mechanicznego na krople i ogrzewa do temperatury 90 °C. Utwardzanie w tej temperaturze prowadzi się przez określony czas (od 30 min do 24 h). Po tym czasie kulki polimeru zbiera się, przenosi do kolumny, przemywa etanolem, następnie odmywa pozostałość NaOH wodą do neutralnego pH, polimer przemywa acetonitrylem, pobiera się próbkę, suszy, oznacza chłonność acetonitrylu oraz zawartość azotu.

### **3.5.5. Otrzymywanie żywic chelatujących metodą polimeryzacji rodnikowej kaliks[4]piroli (seria D)**

Otrzymywanie żywicy D1: monomer kaliks[4]pirołu **43** (1,2 g, 1,0 mmol) rozpuszcza się w 5,1 cm<sup>3</sup> metakrylanu metylu (4,8 g, 48 mmol) i dodaje 0,33 cm<sup>3</sup> 80% diwinylobenzenu (1,5 mmol) oraz 0,10 g AIBN. Tak przygotowaną fazę organiczną polimeryzuje się metodą polimeryzacji suspensyjnej w reaktorze o pojemności 100 cm<sup>3</sup> zawierającym 60 cm<sup>3</sup> wody oraz 5% NaCl i 1% stabilizatora suspensji (Rokrysol). Polimeryzację prowadzi się przez 6 h w temperaturze 70 ÷ 85 °C. Po reakcji uzyskany polimer odsącza się na lejku ze spiekim, przemywa acetonem, poddaje ekstrakcji dioksanem w aparacie Soxhleta przez 4 h, przenosi do kolumny, przemywa dokładnie wodą a następnie acetonitrylem. Pobiera się próbkę polimeru, suszy, oznacza chłonność acetonitrylu oraz zawartość azotu. Obliczona na podstawie chłonności ilość suchego polimeru wynosi 4,7 g (75% wydajności reakcji liczonej z wyjściowej masy monomerów).

Otrzymywanie żywicy D2: monomer kaliks[4]pirołu **46** (1,0 g, 2,13 mmol) rozpuszcza się w 8,3 cm<sup>3</sup> metakrylanu metylu (7,8 g, 78 mmol) i dodaje 0,15 cm<sup>3</sup> 80% diwinylobenzenu (0,13 g, 0,68 mmol) oraz 0,30 g AIBN i 2,5 cm<sup>3</sup> octanu butylu. Tak przygotowaną fazę organiczną polimeryzuje się metodą polimeryzacji suspensyjnej w reaktorze o pojemności 100 cm<sup>3</sup> zawierającym 60 cm<sup>3</sup> wody oraz 5% NaCl i 1% stabilizatora suspensji (Rokrysol). Polimeryzację prowadzi się przez 6 h w temperaturze 70 ÷ 93 °C. Po reakcji uzyskany polimer odsącza się na lejku ze spiekim, przemywa acetonem, poddaje ekstrakcji dioksanem w aparacie Soxhleta przez 4 h, przenosi do kolumny, przemywa dokładnie wodą a następnie acetonitrylem. Pobiera się próbkę polimeru, suszy, oznacza chłonność acetonitrylu oraz zawartość azotu. Obliczona na podstawie chłonności ilość suchego polimeru wynosi 1,8 g (20% wydajności reakcji liczonej z wyjściowej masy monomerów).

## 4. WYNIKI I DYSKUSJA

### 4.1 STRATEGIE PRZYJĘTE PRZY SYNTEZIE POLIMERÓW ZAWIERAJĄCYCH KALIKSPIROLE

W przeglądzie literatury przedstawiono charakterystykę kalikspiroli i wskazano obszary, które nie zostały dotąd badane, a których rozwój mogłyby doprowadzić do uzyskania materiałów o ciekawych właściwościach sorpcyjnych. Materiałami tymi są polimery posiadające w swojej strukturze ligandy kalikspiroli lub heterokalikspiroli. Jednym z celów niniejszej pracy jest więc synteza tego typu żywic chelatujących.

Podstawowym zadaniem tej części pracy będzie udowodnienie, że tego typu polimery mogą być z racjonalną wydajnością otrzymane. Znanych jest kilka dogodnych sposobów otrzymywania polimerów posiadających w swojej strukturze określone ugrupowania, także makrocykliczne, co przedyskutowano w części literaturowej (rozdział 1.2).

Przystępując do realizacji niniejszej pracy założono, że będzie możliwe otrzymanie materiałów polimerowych zawierających kalikspirole następującymi metodami:

- kowalencyjnego związania (immobilizacji) cząsteczki kalikspirołu na stałym, usieciowanym, nierozpuszczalnym polimerze organicznym,
- polikondensacji kalikspirołu będącego monomerem z innym monomerem wielofunkcyjnym,
- polimeryzacji lub kopolimeryzacji wg mechanizmu rodnikowego kalikspirołu będącego monomerem, tj. posiadającego w swojej strukturze podwójne wiązania.

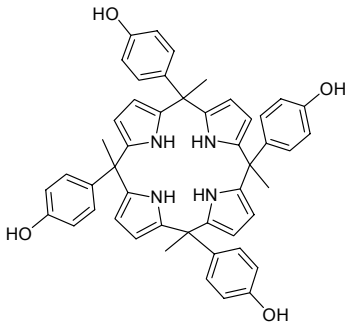
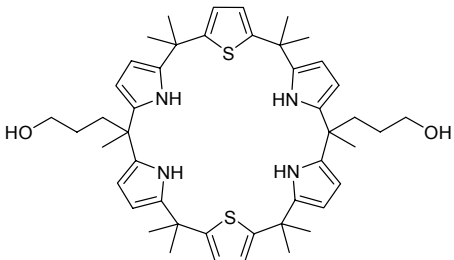
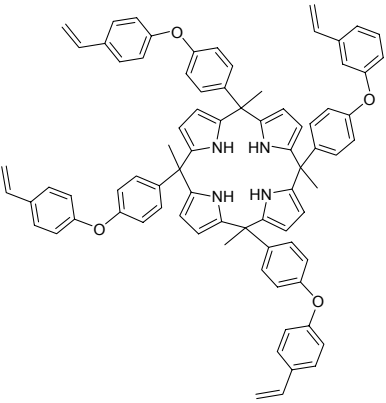
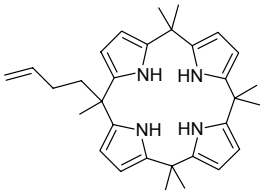
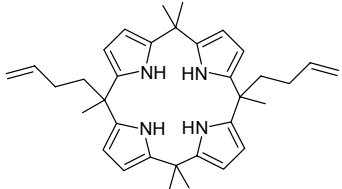
Wymienione strategie zaprezentowano schematycznie na rysunku 4.1.

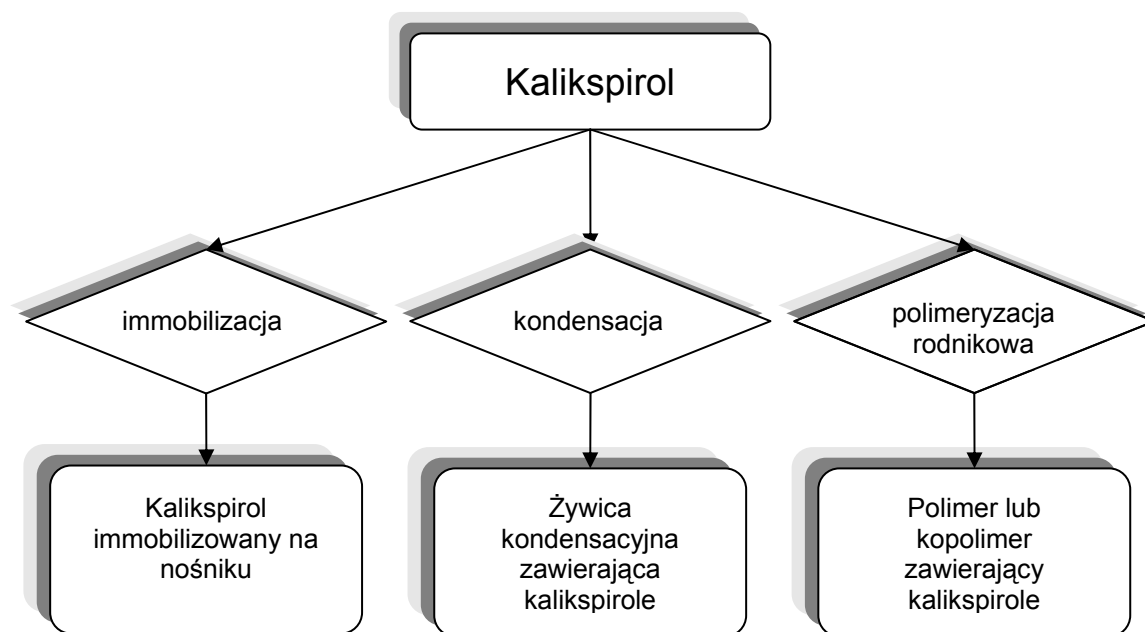
Jednocześnie założono, że w badaniach wykorzystane będą następujące kalikspirole:

- kaliks[4]pirol z grupami zdolnymi do immobilizacji na stałym nośniku,
- kaliks[4]pirol z grupami zdolnymi do polimeryzacji rodnikowej,
- kaliks[4]pirol z grupami zdolnymi do polimeryzacji kondensacyjnej,
- kalikspiroł posiadający większą kawernę niż cztery jednostki pirolu, z grupami zdolnymi do immobilizacji na stałym nośniku, włączony do badań w celu sprawdzenia wpływu powiększenia rozmiarów kawerny na właściwości sorpcyjne otrzymanej z jego udziałem żywicy chelatującej.

Krótką charakterystykę wybranych do badań makrocyklów przedstawiono w tabeli 4.1.

**Tabela 4.1.** Kaliks[4]pirole wykorzystane do otrzymywania żywic chelatujących.

związek	masa cząsteczkowa, [g/mol]	typ reakcji, w której wykorzystano związek
 <p style="text-align: center;"><b>3</b></p>	740,9	immobilizacja (seria A), kondensacja (seria C)
 <p style="text-align: center;"><b>42</b></p>	765,1	immobilizacja (seria B)
 <p style="text-align: center;"><b>43</b></p>	1149,4	polimeryzacja rodnikowa (seria D)
 <p style="text-align: center;"><b>46</b></p>	468,7	polimeryzacja rodnikowa (seria D)
 <p style="text-align: center;"><b>47</b></p>	508,7	polimeryzacja rodnikowa (seria D)



**Rysunek 4.1.** Wybrane do pracy metody otrzymywania polimerów zawierających kaliksirole

Wybór do pracy kaliks[4]piroli jest oczywisty, jest to grupa najbardziej stabilnych i najprostszych do otrzymania kaliksiroli, dobrze opisana w literaturze. Zdecydowano jednak włączyć do badań cząsteczkę większą, i jednocześnie posiadającą w strukturze makrocyklu nie tylko fragmenty pirolu, ale także dwie jednostki tiofenu. Uzyskano w ten sposób możliwość sprawdzenia, jak powiększenie rozmiarów kawery wpływa na właściwości kompleksujące otrzymanej z tego związku żywicy chelatującej. Kierowano się przy tym odnotowaną w części literaturowej zależnością, że powiększenie rozmiarów miejsca kompleksowania anionów w kaliksirolach zwiększa stałe trwałości ich kompleksów z anionami o dużych średnicach (punkt 1.4.3).

Z drugiej strony, wprowadzając zamiast dwóch dodatkowych jednostek pirolu dwie jednostki tiofenu, spodziewano się uzyskać jednocześnie możliwość kompleksowania kationów w roztworach wodnych przez taki związek makrocykliczny. Oparto się przy tym założeniu na teorii miękkich i twardych kwasów i zasad Pearsona [38], wg której wolna para elektronowa przy atomie siarki w cząsteczce tiofenu jest miękką zasadą, zdolną do tworzenia kompleksów z miękkimi kwasami, takimi jak kationy metali szlachetnych, rtęci, kadmu czy talu. Dodatkowo, ponieważ związek **42** jest makrocyklem, można się spodziewać, że będzie kompleksować

kationy o określonej wielkości, tj. o średnicach odpowiadających średnicy miejsca kompleksowania (kawerny).

Jeżeli uda się uzyskać właściwości kompleksujące związku **42** na nośniku wg przedstawionych wyżej założeń, będzie to przykład żywicy chelatującej o bardzo ciekawych, hybrydowych właściwościach kompleksowania: kationów metali w środowisku wodnym (dzięki obecności fragmentów tiofenu), oraz anionów w środowisku bezwodnym (dzięki obecności jednostek pirolu).

Zrealizowanie przyjętych tutaj założeń pozwoli na ewentualne określenie, które z przedstawionych sposobów otrzymywania polimerów z określonymi ligandami nadają się do uzyskiwania żywic chelatujących o rzeczywistych, możliwych do wykorzystania w praktyce, właściwościach sorpcyjnych.

Ocenę właściwości sorpcyjnych otrzymanych materiałów przedstawiono w rozdziale 4.4.

#### 4.2. CHARAKTERYSTYKA MAŁOCZĄSTECZKOWYCH KALIKSPIROLI

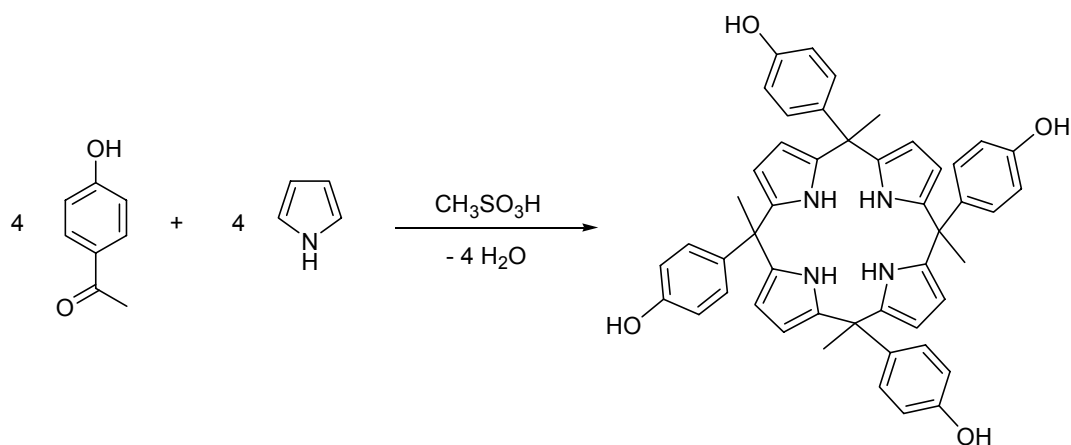
O wyborze cząsteczek kalikspirolu do niniejszej pracy zdecydowało kilka czynników. Podstawową rolą takich cząsteczek będzie ich zdolność do tworzenia kompleksów z określonymi jonami, a więc istotną rolę odgrywa tu budowa makrocyklu – ilość jednostek pirolu, związana z nią wielkość kawerny oraz obecność określonych grup funkcyjnych. Z drugiej strony synteza cząsteczki powinna być stosunkowo prosta, składać się z niewielu etapów i być w miarę możliwości tania. Kolejnym wreszcie czynnikiem jest obecność określonych grup funkcyjnych, które – ponieważ cząsteczka ma stać się częścią sieci polimerowej – będą brały udział w tworzeniu wiązań pomiędzy makrocyklami i innymi składnikami sieci, np. w reakcji immobilizacji kalikspirolu na nośniku czy ich rodnikowej polimeryzacji.

Nie jest możliwe spełnienie naraz wszystkich wymagań postawionych tym cząsteczkom, w szczególności trudno pogodzić prostotę syntezy z obecnością grup funkcyjnych w określonych miejscach cząsteczki. Jednak, ponieważ nie jest celem tej pracy opracowanie konkretnej technologii, a jedynie zademonstrowanie możliwości otrzymywania określonych polimerów, o wyborze cząsteczek zdecydowała przede wszystkim obecność ugrupowań funkcyjnych umożliwiających reakcje polimeryzacji i immobilizacji, a także – w jednym przypadku – obecność jednostek tiofenu wprowadzonych do molekuly w celu otrzymania określonych właściwości kompleksujących.

Na potrzeby pracy otrzymano w sumie pięć cząsteczek kalikspirolu: cztery kaliks[4]pirole oraz kaliks[4]pirol[2]tiofen. Ich charakterystykę podano tabeli 4.1.

Spośród wymienionych makrocykli jedynym opisanym w literaturze jest *meso*-tetra(*p*-hydroksyfenylo)-*meso*-tetrametylokaliks[4]pirol **3**, którego syntezę opisały niezależnie zespoły Sesslera [85] oraz Florianiego [84]. Związek ten powstaje z kondensacji równomolowych ilości pirolu z *p*-hydroksyacetonem obecności kwasu metanosulfonowego. Synteza tego związku nie nastęca trudności, a konsekwencją przyjętej metody syntezy (bezpośrednia kondensacja pirolu z jednym ketonem) jest otrzymanie związku o czterech jednakowych grupach bocznych (*p*-hydroksyfenylowych) w pozycji *meso* makrocyklu. Kaliks[4]pirol **3** wybrano jako jeden z ligandów, ponieważ jego grupy boczne można wykorzystać zarówno do immobilizacji na nośniku, jak i do reakcji kondensacji. Grupa hydroksyfenylowa łatwo bowiem reaguje z grupami elektrofilowymi tworząc wiązanie kowalencyjne przez atom tlenu, co wykorzystano do kowalencyjnego związania tego związku z matrycą polimerową. Z drugiej strony ugrupowanie to łatwo można podać reakcji kondensacji z formaldehydem, co prowadzi do otrzymania żywicy typu fenolowo-formaldehydowego. Obie te możliwości wykorzystano w dalszej części pracy, co pozwoliło na porównanie skuteczności obu metod otrzymywania polimerów zawierających taki sam kalikspirol.

Schemat syntezy kaliks[4]pirolu **3** przedstawia rysunek 4.2. Związek został otrzymany z 70% wydajnością po oczyszczeniu produktu reakcji na kolumnie z żelem krzemionkowym (punkt 3.4.1). Kaliks[4]pirol **3**, jak wspomniano już w części literaturowej (punkt 1.3.3), posiada cztery możliwe izomery geometryczne, różniące się położeniem grup *p*-hydroksyfenylowych w stosunku do płaszczyzny kawerny kaliks[4]pirolu (rys. 1.33).

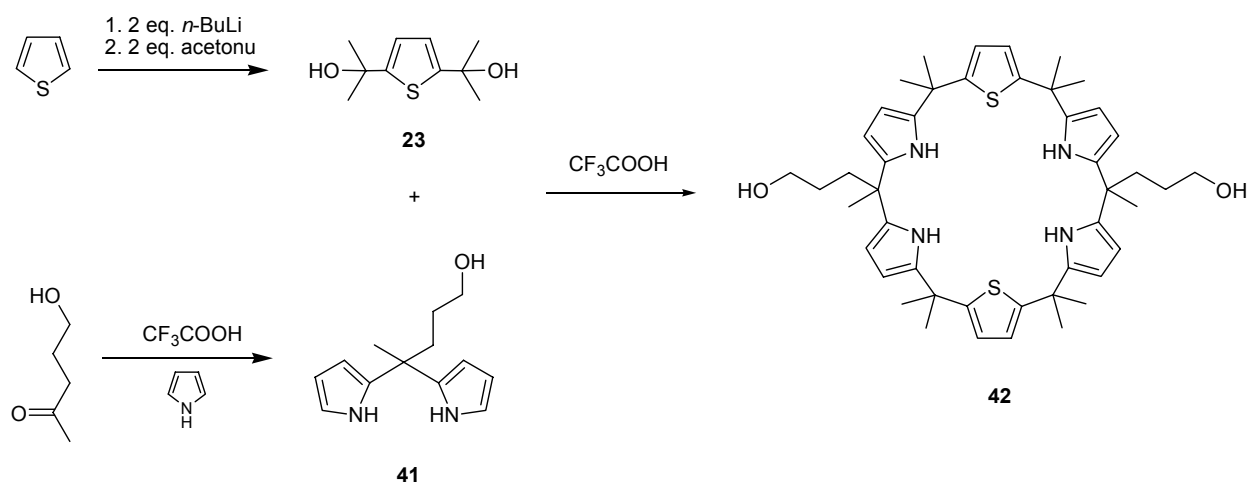


**Rysunek 4.2.** Synteza *meso*-tetra(4-hydroksyfenylo)-*meso*-tetrametylokaliks[4]pirolu.

Na podstawie danych literaturowych i chromatografii cienkowarstwowej zidentyfikowano w produktach reakcji trzy izomery:  $\alpha\alpha\alpha\alpha$ ,  $\alpha\alpha\beta\beta$  oraz  $\alpha\alpha\alpha\beta$ . Udało się także wyodrębnić czysty

izomer  $\alpha\alpha\alpha$  przez krystalizację z chloroformu (punkt 3.4.1) z całkowitą wydajnością 15%. Ze względu na to, że w reakcjach immobilizacji oraz kondensacji kalikspirolu zachodziła potrzeba operowania dużymi ilościami związku, zdecydowano się na wykorzystanie mieszaniny trzech izomerów do tych reakcji. Jedynie w syntezie pochodnej **43** wykorzystano czysty izomer  $\alpha\alpha\alpha$ .

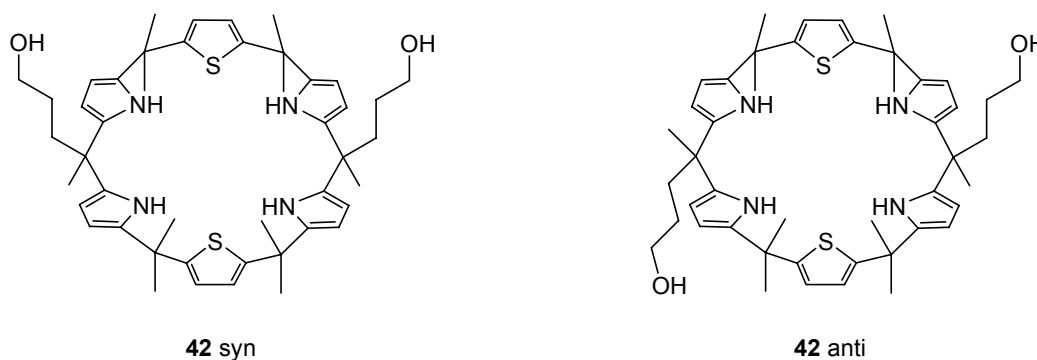
Inną strategię przyjęto przy syntezie następnego ligandu, kaliks[4]pirol[2]tiofenu **42**. Związek ten zaprojektowano i otrzymano aby osiągnąć dwa cele: powiększyć kawernę ligandu, co – zgodnie z zależnościami wynikającymi z danych literaturowych – powinno umożliwić kompleksowanie większych anionów, a drugiej strony – ponieważ wprowadza się do cząsteczki zamiast jednostek pirolu jego heteroaromatyczny analog, tiofen – uzyskać możliwość kompleksowania kationów metali przez tak zbudowany związek makrocykliczny. Przy otrzymywaniu tego związku przyjęto strategię syntezy polegającą na kondensacji równomolowych ilości 4,4-di(2-pirolo)-1-pentanolu **41** oraz pochodnej tiofenu – diolu **23** (rysunek 4.3), opierając się przy tym na podobnych syntezach prowadzonych przez Lee [59] oraz Sesslera [100,101].



**Rysunek 4.3.** Synteza kaliks[4]pirol[2]tiofenu **42**.

Półprodukt, pochodna pirolu **41**, posiada łańcuch alifatyczny zakończony grupą –OH, którą można wykorzystać do kowalencyjnego połączenia cząsteczki ze stałym nośnikiem. W trakcie reakcji, katalizowanej kwasem trifluoroctowym, dwie cząsteczki pochodnej tiofenu „spinają” dwa fragmenty dipirolowe w jeden sześcioczłonowy makrocykl posiadający dwie grupy boczne. Reakcja ta, polegająca na kondensacji dwóch fragmentów heteroaromatycznych **41** i **23**, zachodzi z umiarkowaną wydajnością 19%, jednak całkowita wydajność reakcji liczona z

wyjściowej ilości tiofenu wynosi zaledwie ok. 4%. Możliwe jest przy tym powstawanie dwóch izomerów geometrycznych: *syn*, z dwoma łańcuchami po tej samej stronie płaszczyzny kawerny, lub *anti*, po przeciwnych stronach płaszczyzny (rysunek 4.4). Oba te związki są obecne w produktach reakcji – w widmie  $^1\text{H NMR}$  produktu (załącznik 1.4) zaobserwowano dwa izomery geometryczne w stosunku około 1/1. Związki te dają w widmie  $^1\text{H NMR}$  piki protonów NH przy  $\Delta\delta$  równym 8,15 oraz 7,75 o porównywalnej intensywności. Izolacja poszczególnych izomerów metodą chromatografii lub krystalizacji okazała się niemożliwa. Uzyskano jedynie niewielką ilość (12 mg) jednego z izomerów (prawdopodobnie *syn*) przez krystalizację z etanolu, co umożliwiło identyfikację związku metodą NMR (załącznik 1.5, punkt 3.4.4). Ponieważ rozdzielenie izomerów okazało się niemożliwe, do dalszych modyfikacji używano ich mieszaniny. Związek **42** wykorzystano w dalszej części pracy do immobilizacji na stałym nośniku.



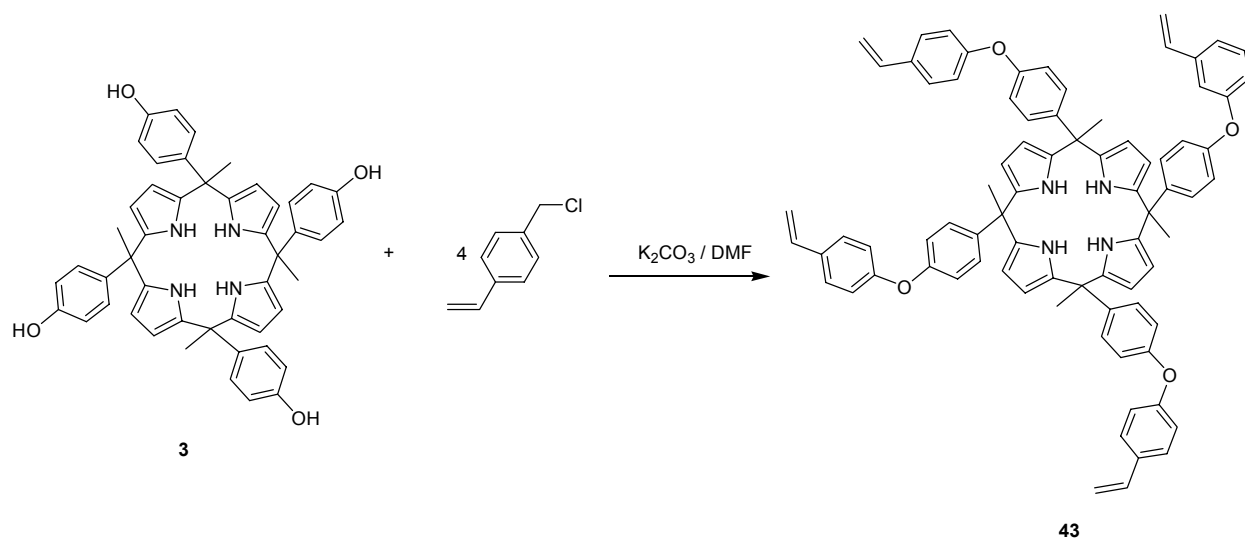
**Rysunek 4.4.** Izomery geometryczne kaliks[4]pirol[2]tiofenu **42**.

Osobną grupę stanowią kaliks[4]pirole posiadające grupy boczne z wiązaniami podwójnymi. Związki te otrzymano w celu ich polimeryzacji lub kopolimeryzacji z innymi monomerami. Na potrzeby tej pracy otrzymano trzy kaliks[4]pirole posiadające łańcuchy boczne z wiązaniami podwójnymi. Zastosowano przy tym dwie metody syntezy.

W pierwszej metodzie do izomeru *aaaa* kaliks[4]pirolu **3** dołączono fragmenty winylobenzylowe w reakcji z chlorkiem winylobenzylu (wydajność 77%) (rys. 4.5). Otrzymany w ten sposób monomer posiada jednak dwie wady. Po pierwsze, ma dużą masę cząsteczkową (1149,4 g/mol), co powoduje, że po jego polimeryzacji na jednostkę masy otrzymanego polimeru przypadnie niewielka molowo ilość miejsc kompleksowania (kawern kalikspirolu). Po drugie, związek ten posiada cztery wiązania podwójne w cząsteczce, jest zatem monomerem wielofunkcyjnym i można się spodziewać, że w trakcie polimeryzacji każda z grup winylowych

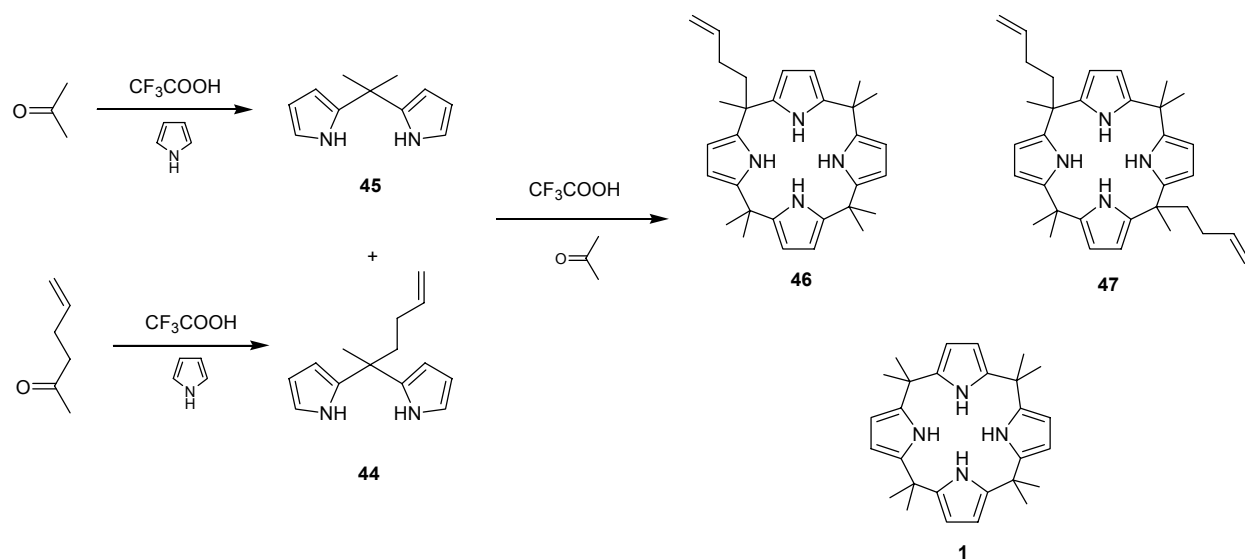


może utworzyć wiązanie. Skutkuje to utworzeniem silnie usieciowanej, sztywnej sieci polimerowej, co ogranicza dostęp jonów do miejsc kompleksowania, a także możliwość rotacji cząsteczki, a w konsekwencji utrudnia tworzenie kompleksu.



**Rysunek 4.5.** Synteza monomeru kaliks[4]pirolu z czterema wiązaniami podwójnymi.

Z wymienionych wyżej powodów podjęto próbę syntezy cząsteczki o mniejszej masie cząsteczkowej, z jednym wiązaniem podwójnym. W tej strategii poddano kondensacji dwa różne fragmenty dipirolowe **44** i **45** w obecności nadmiaru acetonu (rys. 4.6).



**Rysunek 4.6.** Synteza kaliks[4]pirolu z jednym i dwoma wiązaniami podwójnymi.

5,5-Di(2-piolo)-1-heksen **44**, otrzymany z odpowiedniego ketonu z podwójnym wiązaniem, jest fragmentem wnoszącym do cząsteczki wiązanie podwójne, a drugi fragment dipirolowy (2,2-di(2-piolo)propan) **45** „dopina” cząsteczkę w czteropirolowy pierścień (synteza – punkt 3.4.8).

W metodzie syntezy kalikspirolu typu 2 + 2, gdy fragmenty dipirolowe są różne, istnieje statystyczna możliwość powstawania trzech różnych związków. Jak widać z rys. 4.5, mogą to być: *meso*-(1-buteno)-metylo-*meso*-heksametylokaliks[4]pirol **46** (z dwóch fragmentów **44**, 6,5% wydajności), *meso*-di-(1-buteno)-dimetylo-*meso*-tetrametylokaliks[4]pirol **47** (z połączenia **44** z **45**, 7% wydajności) oraz prosty oktametylokaliks[4]pirol **1** (8% wydajności), powstający z dwóch fragmentów **45**. W ten sposób w jednej reakcji otrzymuje się kaliks[4]pirole z jednym i dwoma wiązaniami podwójnymi oraz znany produkt uboczny **1**. Masy cząsteczkowe otrzymanych w ten sposób monomerów są dużo mniejsze od monomeru **43**, wynoszą odpowiednio 468,7 oraz 508,7 g/mol.

Warto odnotować, że w literaturze nie ma przykładu syntezy podobnych monomerów, tj. kalikspirolu posiadających wiązania podwójne. Przy syntezie przyjęto strategię podobną do otrzymywania kaliks[6]pirolu (kondensacja fragmentów dipirolowych), opisaną przez Eichena i współpracowników [92]. Trzy opisane powyżej monomery kaliks[4]pirolu **43**, **46** i **47** wykorzystano w dalszej części pracy do homopolimeryzacji i kopolimeryzacji z metakrylanem metylu (punkt 4.3.3).

Wszystkie otrzymane małowymiarowe kalikspirole oraz półprodukty do ich syntezy scharakteryzowano standardowymi metodami stosowanymi w chemii organicznej. Podstawowym kryterium była identyfikacja na podstawie widm  $^1\text{H}$  NMR, oraz analizy elementarnej. Dane poszczególnych związków znajdują się w rozdziale 3.4.

### 4.3 SYNTEZA ŻYWIC CHELATUJĄCYCH

W rezultacie założeń przyjętych w punkcie 4.1, postanowiono otrzymać cztery serie żywic chelatujących zawierających kalikspirole:

- seria A, otrzymana przez immobilizację kaliks[4]pirolu **3** na nośniku polimerowym,
- seria B, otrzymana przez immobilizację kaliks[4]pirol[2]tiofenu **42** na nośniku polimerowym,
- seria C, otrzymana przez kondensację kaliks[4]pirolu **3** z formaldehydem,
- seria D, składająca się z polimerów otrzymanych metodą rodnikowej polimeryzacji lub kopolimeryzacji kaliks[4]pirolu posiadających wiązania podwójne (**43**, **46** oraz **47**).

Krótką charakterystykę związków podano w tabeli 4.1, natomiast charakterystykę otrzymanych polimerów zawierających kalikspirole zawarto w tabeli 4.2. Podaną w ostatniej kolumnie zawartość ligandu (ilość mmoli jednostek kalikspirolu na 1 g suchej żywicy) obliczono na podstawie zawartości azotu.

**Tabela 4.2.** Charakterystyka otrzymanych żywic chelatujących zawierających kalikspirole.

	symbol żywicy	typ reakcji i warunki	czas modyfikacji (serie A, B) lub polimeryzacji (serie C,D), [h]	$W_{\text{CH}_3\text{CN}}$ [g/g]	$W_{\text{H}_2\text{O}}$ [g/g]	Cl [mmol/g]	S [mmol/g]	N [mmol/g]	zawartość ligandu [mmol/g]
	nośnik do immobilizacji			0,32	0,10	5,15			
seria A	A0	mod., NaH/THF	168	0,27	0,17	3,91		0,66	0,17
	A1	mod., $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{DMF}$	12	0,37	0,17	3,16		0,65	0,16
	A2	mod., $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{DMF}$	24	0,46	0,22	1,74		1,25	0,31
	A3	mod., $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{DMF}$	72	0,55	0,40	0,38		2,17	0,54
	A4	mod., $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{DMF}$	168	0,54	0,44	<0,20		2,43	0,61
seria B	B1	mod., $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{DMF}$	12	0,36	0,25	3,90		0,24	0,06
	B2	mod., $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{DMF}$	24	0,58	0,26	2,27		0,41	0,10
	B3	mod., $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{DMF}$	72	0,67	0,36	0,90		1,08	0,27
	B4	mod., $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{DMF}$	168	0,66	0,40	0,46	0,59	1,16	0,29
seria C	C1	kond. z HCHO	0,5	5,43	5,85			4,12	1,03
	C2	kond. z HCHO	1	4,04	4,22			4,14	1,04
	C3	kond. z HCHO	2	1,75	1,66			4,01	1,00
	C4	kond. z HCHO	5	1,30	1,43			4,37	1,09
	C5	kond. z HCHO	20	1,02	1,05			3,90	0,97
	C6	kond. z HCHO	24	0,80	0,83			4,40	1,10
seria D	D1	pol. rodnikowa z MMA/DVB	6	0,37	0,20			0,85	0,21
	D2	pol. rodnikowa z MMA/DVB	6	1,10	0,50			0,53	0,13

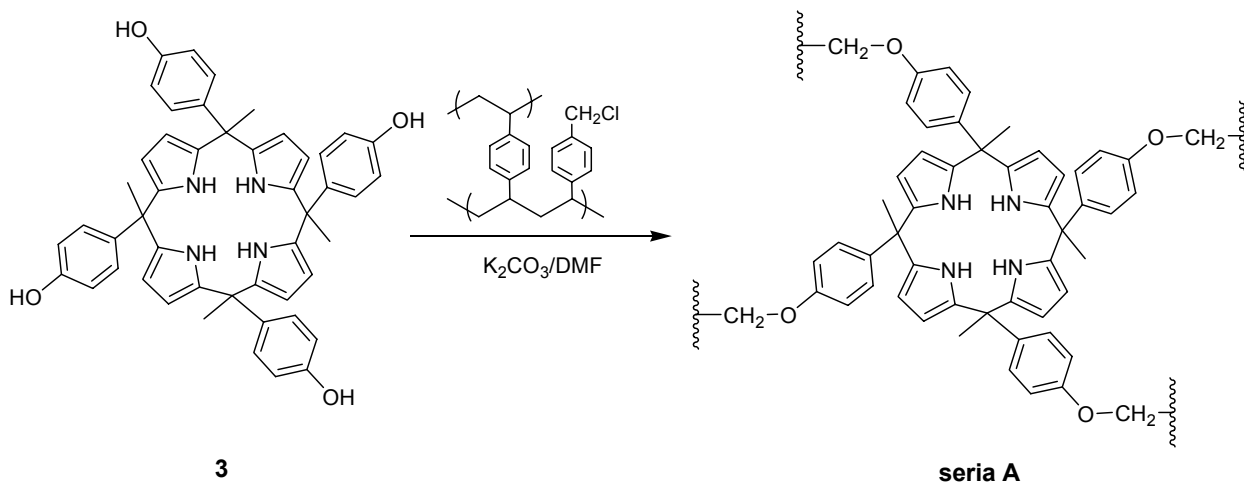
### 4.3.1 Otrzymywanie żywic zawierających kalikspirole metodą immobilizacji na nośniku (serie A i B)

Metoda otrzymywania funkcjonalizowanych polimerów metodą immobilizacji na nośniku jest powszechnie stosowana do otrzymywania materiałów polimerowych zawierających pożądane grupy funkcyjne. Polega na kowalencyjnym związaniu określonego związku chemicznego (będącego ligandem, katalizatorem, reagentem, enzymem itp.) z nośnikiem, najczęściej nierozpuszczalnym, usieciowanym polimerem organicznym lub materiałem nieorganicznym (np. krzemionka, zeolit). Typowym przykładem nośnika jest żywica Merrifielda, będąca usieciowanym, chlorometylowanym polistyrenem, używana powszechnie jako nośnik w syntezie peptydów, DNA czy w syntezie organicznej na stałych nośnikach.

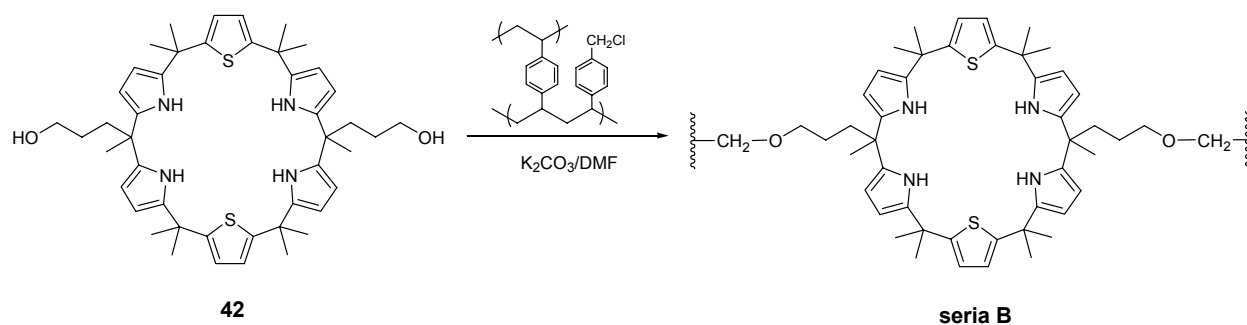
Metoda immobilizacji jest bardzo dogodna do otrzymywania określonych ligandów włączonych w sieć polimerową, ponieważ na ogół łatwiej jest kowalencyjnie związać określoną cząsteczkę z już istniejącym polimerem, o ustalonej strukturze, właściwościach mechanicznych i fizykochemicznych, niż z katalizatora czy enzymu syntezować monomery i poddawać je na ogół trudnej do kontrolowania reakcji polimeryzacji. Co więcej, łatwo jest kontrolować zawartość ligandu w tak powstającym polimerze chelatującymi, sterując czasem reakcji, temperaturą czy stężeniami reagentów.

Kierując się powyższymi kryteriami postanowiono, w celu otrzymania żywic chelatujących zawierających kalikspirole, związać kowalencyjnie kaliks[4]pirol **3** (seria A) oraz kaliks[4]pirol[2]tiofen **42** (seria B) ze stałym nośnikiem. Jako nośnik wykorzystano kopolimer chlorku winylobenzylu i diwinylobenzenu (VBC/DVB), zawierający 0,5% wag. diwinylobenzenu, o strukturze ekspandowanego żelu. Syntezę nośnika opisano w punkcie 3.5.1. Zawartość grup chlorometylowych w wyjściowym kopolimerze wynosiła 5,15 mmol/g.

W czasie reakcji immobilizacji grupy chlorometylowe związane ze stałym nośnikiem reagują z grupami funkcyjnymi kalikspirolu, tworząc wiązania kowalencyjne. W serii A wykorzystano do tej reakcji grupy *p*-hydroksyfenylowe kaliks[4]pirolu **3** (rys. 4.7), natomiast w serii B grupy boczne kaliks[4]pirol[2]tiofenu **42** zakończone ugrupowaniem –OH (rys. 4.8). Reakcja tworzenia wiązania nośnik–CH<sub>2</sub>O–kalikspirol jest w obu tych przypadkach nukleofilowym podstawieniem halogenku grupą alkoholową bądź fenylową, wymaga zatem warunków, w których nastąpi zdeprotonowanie grupy –OH lub –PhOH i nukleofilowy atak na atom chloru.



**Rysunek 4.7.** Otrzymywanie żywic serii A przez immobilizację kaliks[4]pirolu **3** na kopolimerze VBC/DVB.



**Rysunek 4.8.** Otrzymywanie żywic serii B przez immobilizację kaliks[4]pirol[2]tiofenu **42** na kopolimerze VBC/DVB.

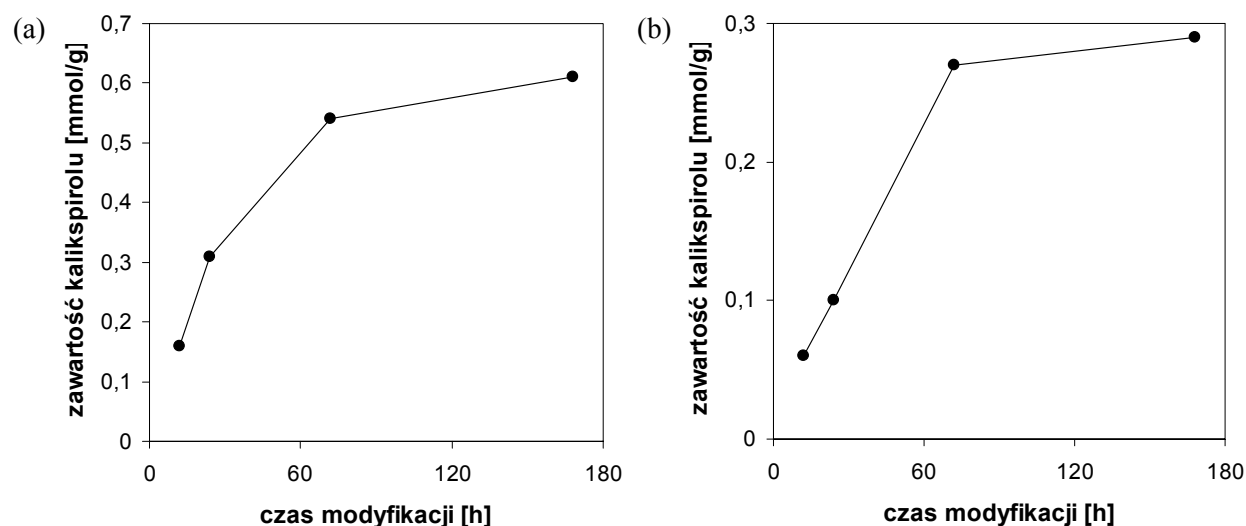
Warunki, jakie stosuje się często w tego typu reakcjach, czyli użycie wodoru sodu jako czynnika deprotonującego oraz THF jako rozpuszczalnika, dały w przypadku prezentowanych kalikspirolu niezadowalające wyniki. W pierwszym, próbnym eksperymencie po 24 h modyfikacji nośnika kaliks[4]pirolem **3** w temperaturze 80 °C w uzyskanym polimerze wykryto śladowe ilości azotu, świadczące o braku wyraźnej immobilizacji ligandu. Po przedłużeniu czasu modyfikacji do 7 dni uzyskano polimer zawierający zaledwie 0,66 mmol N/g, czyli około 0,17 mmol kalikspirolu/g (żywica A0, tabela 4.2).

Z tego powodu zdecydowano się zmienić warunki reakcji. Użyto jako czynnika deprotonującego stałego węgla potasu, natomiast jako rozpuszczalnika dimetyloformamidu (DMF). W tych warunkach, także w 80 °C, już po 12 h uzyskano stopień podstawienia ligandem wynoszący 0,16 mmol kalikspirolu/g (żywica A1, tabela 4.2), czyli podobny jak po 7 dniach z

użyciem NaH i THF. Po modyfikacji trwającej 3 dni (żywica A3) uzyskano 0,54 mmol kalikspirolu/g, a po 7 dniach zawartość azotu wyniosła 2,43 mmol/g, co świadczy o zawartości 0,61 mmol kalikspirolu/g żywicy, przy czym zawartość chloru w polimerze spadła poniżej 0,20 mmol/g. Zależność stopnia modyfikacji nośnika kaliks[4]pirolem **3** od czasu reakcji w prezentowanych warunkach przedstawia rysunek 4.9a.

Prawdopodobną przyczyną bardziej efektywnej modyfikacji przy zastosowaniu  $K_2CO_3/DMF$  jest lepsze pęcznienie kopolimeru VBC/DVB w DMF niż w THF, co ułatwia cząsteczkom kalikspirolu dostęp do grup chlorometylowych nośnika i utworzenie wiązania. Należy również zauważyć, że w polarnym, aprotycznym rozpuszczalniku jakim jest DMF, węglan potasu jest dostatecznie silną zasadą aby zdeprotonować grupę hydroksyfenylową. Użycie silniejszej zasady, np. wodoru sodu w DMF jest przy tym niewskazane, ze względu na możliwość gwałtownego rozkładu rozpuszczalnika.

W oparciu o wypracowane przy modyfikacji kaliks[4]pirolu **3** warunki, otrzymano następnie serię polimerów zawierających kaliks[4]pirol[2]tiofen **42** (seria B, tabela 4.2). Również w tym przypadku zastosowano DMF i  $K_2CO_3$ , a zawartość ligandu zwiększała się z czasem modyfikacji, osiągając po 7 dniach 0,29 mmol kalikspirolu/g (rys. 4.9b). W tym przypadku, ze względu na obecność atomów siarki, możliwe było także obliczenie zawartości kalikspirolu z analizy zawartości siarki, która potwierdziła obliczenia na podstawie ilości azotu w modyfikowanym kopolimerze (żywica B4, tabela 4.2).



**Rysunek 4.9.** Zależność zawartości ligandu od czasu modyfikacji kopolimeru VBC/DVB kaliks[4]pirolem **3** (a) i kaliks[4]pirol[2]tiofenem **42** (b). Warunki reakcji:  $K_2CO_3/DMF$ , 80 °C.

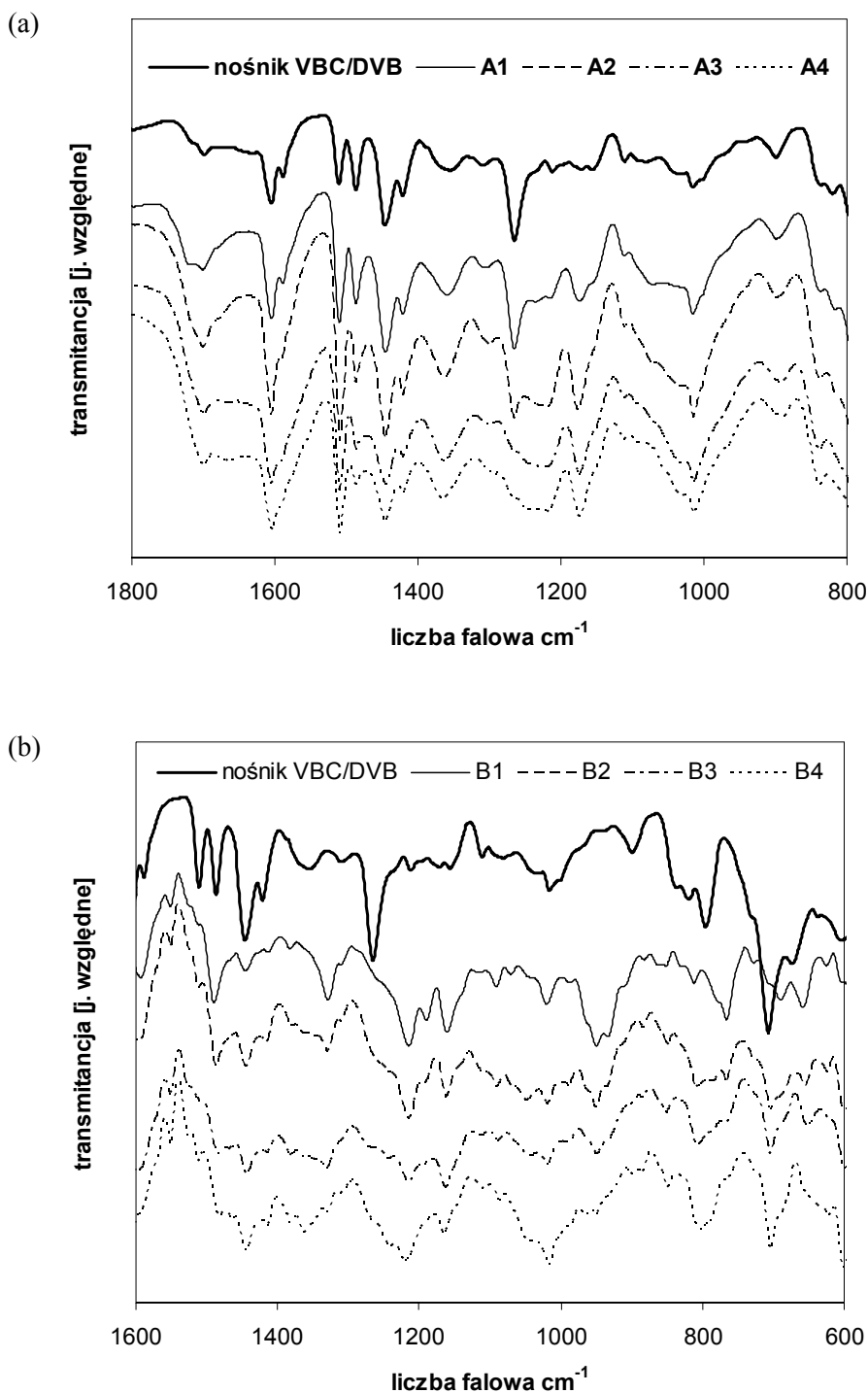
Analizując zawartość kalikspirolu w żywicach w funkcji czasu modyfikacji można zauważyć, że w przypadku obu typów żywic czas potrzebny do uzyskania znacznego stopnia modyfikacji wynosi 3 dni, a jego przedłużenie do 7 dni przynosi jedynie niewielki wzrost zawartości ligandu w polimerze.

Każda cząsteczka kaliks[4]pirolu **3** posiada cztery grupy hydroksyfenylowe, mogące tworzyć wiązania z grupami chlorometylowymi nośnika (rys. 4.7), podobnie cząsteczka kaliks[4]pirol[2]tiofenu posiada dwa łańcuchy boczne zakończone grupą –OH (rys. 4.8). Na schematach immobilizacji zaznaczono możliwość wykorzystania wszystkich grup funkcyjnych w tych cząsteczkach do reakcji immobilizacji. Istnieje jednak możliwość, że cząsteczka kalikspirolu zostanie kowalencyjnie przyłączona do nośnika z wykorzystaniem tylko części z dostępnych grup funkcyjnych. Szczególnie w przypadku cząsteczki **3** wydaje się mało prawdopodobne, żeby wszystkie cztery grupy hydroksyfenylowe znalazły się w takcie immobilizacji w położeniach dogodnych do przereagowania z grupami –CH<sub>2</sub>Cl w łańcuchach polimerowych.

W celu wyznaczenia ile średnio grup hydroksyfenylowych z cząsteczki **3** przyłącza się do nośnika oznaczono zawartość grup fenolowych w żywicach A3 i A4 (zgodnie z punktem 3.5.2, wzór 3.5). Ich zawartość, wskazująca na „wolne” ugrupowania –PhOH, a więc niezwiązane z polimerem, w obu żywicach wyniosła ok. 1 mmol/g. Z analizy zawartości kalikspirolu w materiale (tabela 4.2) można obliczyć ilości dostępnych grup hydroksyfenylowych, gdyby cząsteczki nie tworzyły wiązania z polimerem. Wynoszą one dla A3 i A4 odpowiednio 2,16 i 2,44 mmol/g. Biorąc pod uwagę fakt, że jedna cząsteczka kaliks[4]pirolu **3** posiada 4 grupy funkcyjne –PhOH, wynik ten wskazuje, że statystycznie około dwie grupy funkcyjne w tych żywicach pozostają niezwiązane z polimerem. Oznacza to, że w trakcie tworzenia wiązania, ze względu na rozmiar cząsteczki i bliskość łańcuchów kopolimeru VBC/DVB, część grup hydroksyfenylowych musi pozostać niezwiązana. Zaczepienie cząsteczki do nośnika wszystkimi czterema grupami –PhOH musiałaby się bowiem wiązać z silną deformacją cząsteczki, co w bliskości splecionych łańcuchów polimerowych wydaje się mało prawdopodobne.

W przypadku immobilizowanego kaliks[4]pirol[2]tiofenu dostępne są dwie grupy boczne zakończone ugrupowaniem –OH i prawdopodobnie obie biorą udział z wiązaniu tej cząsteczki do nośnika. Oznaczenie zawartości grup hydroksyfenylowych [123] w żywicach B3 i B4 nie wykazało obecności wolnych grup –OH, zatem wszystkie te ugrupowania są związane z polimerem. Mimo że kaliks[4]pirol[2]tiofen jest obszernym ligandem, wydaje się to prawdopodobne, że ze względu na długie alifatyczne łańcuchy boczne, którymi związek ten przyłącza się do matrycy polimerowej.





**Rysunek 4.10.** Widma FTIR niemodyfikowanego nośnika VBC/DVB oraz żywic serii A (a) oraz B (b).

Stopień modyfikacji nośnika polimerowego śledzono także metodą spektroskopii w podczerwieni. Rysunek 4.10a przedstawia widma FTIR niemodyfikowanego nośnika VCB/DVB oraz żywic A1-A4 w zakresie liczb falowych od 800 do 1800  $\text{cm}^{-1}$ . W widmie kopolimeru VBC/DVB charakterystyczne jest pasmo przy liczbie falowej ok. 1265  $\text{cm}^{-1}$ , pochodzące od

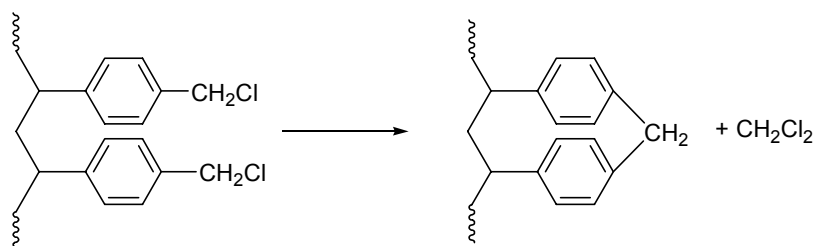
wiązań C-Cl w grupie chlorometylowej. Pasma to, w miarę postępu modyfikacji zanika, co wskazuje na podstawienie grup chlorometylowych przez kalikspirole; jednocześnie pojawiając się w tym zakresie pasma pochodzące od cząsteczek kaliks[4]pirolu **3**: przy  $1175\text{ cm}^{-1}$  (pirole podstawione w pozycjach 2 i 5) oraz  $1219\text{ cm}^{-1}$  (drgania rozciągające grupy hydroksyfenylowej). Obserwuje się także zwiększenie intensywności pasm pochodzących od drgań pierścieni aromatycznych przy  $1610\text{ cm}^{-1}$  oraz  $1010\text{ cm}^{-1}$ , co można przypisać zwiększonemu udziałowi grup hydroksyfenylowych pochodzących od wprowadzonych do kopolimeru cząsteczek kaliks[4]pirolu.

W widmach FTIR żywic z serii B, zawierających immobilizowany kaliks[4]pirol[2]tiofen **42**, pasmo charakterystyczne przy  $1265\text{ cm}^{-1}$  także zanika, przysłaniane przez intensywne szerokie pasmo przy ok.  $1213\text{ cm}^{-1}$ , pochodzące od drgań pierścienia tiofenu, a przy ok.  $1160\text{ cm}^{-1}$  pojawiają się drgania charakterystyczne dla fragmentów pirolu.

Porównując otrzymaną zawartość ligandów w żywicach serii A i B (tabela 4.2), można zauważyć, że w przypadku żywic modyfikowanych przez 7 dni (A4 i B4), zawartość kalikspirolu wyrażona w mmol/g jest około dwa razy większa dla żywicy A4 niż dla B4. Wynikać to może zarówno z wielkości ligandu (kaliks[4]pirol[2]tiofen ma większą kawernę i może trudniej wiązać się z łańcuchami polimerowymi), jak i różnej reaktywności grup funkcyjnych. Grupy hydroksyfenylowe w cząsteczce **3** w zastosowanych warunkach łatwiej ulegają deprotonowaniu niż grupy -OH w cząsteczce **42**, bowiem fenole mają większą kwasowość od alkoholi.

Pewne wątpliwości budzić może porównanie zawartości chloru w wyjściowym nośniku ( $5,15\text{ mmol/g}$ ) i w kopolimerach po modyfikacji, szczególnie w przypadku żywic modyfikowanych przez 3 i 7 dni (A3, A4, B3, B4). Wartości zawartości chloru bliskie zeru sugerują podstawienie prawie wszystkich grup chlorometylowych ligandem. W przypadku typowej immobilizacji, ligand, szczególnie tak obszerny jak prezentowane kalikspirole, przyłącza się głównie do powierzchni kulki polimerowej, jego dyfuzja do wnętrza jest mało prawdopodobna. Powinno więc pozostać wiele niezmodyfikowanych grup chlorometylowych wewnątrz kulek kopolimeru. Mała zawartość chloru w tym przypadku spowodowana jest jednak dwoma innymi czynnikami. Podstawienie względnie niewielkiego atomu chloru (ważącego  $35,5$  daltona) tak dużym ligandem jak kaliks[4]pirol **3** ( $740,9$  daltona) lub kaliks[4]pirol[2]tiofen **42** ( $765,1$  daltona) powoduje znaczny przyrost masy modyfikowanego polimeru, a więc i zawartość chloru, wyrażona w milimolach na gram suchej żywicy szybko maleje w miarę przyłączania się kolejnych dużych jednostek kalikspirolu. Po drugie, w trakcie ogrzewania kopolimeru VCB/DVB występuje reakcja sieciowania dwóch grup chlorometylowych z wytworzeniem mostków metylenowych (rysunek 4.11), co również obniża zawartość chloru w polimerze po

modyfikacji. Te dwa czynniki, w połączeniu z faktem, że modyfikacje trwały nawet do 7 dni, powodują znaczne obniżenie zawartości chloru, co nie musi być związane wyłącznie z reakcją immobilizacji. Nie jest zatem możliwe obliczenie stopnia modyfikacji wyjściowego nośnika (wyrażonego np. jako procent zmodyfikowanych grup chlorometylowych) z bilansu masy, bowiem w trakcie modyfikacji zachodzą reakcje uboczne z udziałem grup chlorometylowych.



**Rysunek 4.11.** Sieciowanie grup chlorometylowych w kopolimerze VBC/DVB.

W otrzymanych żywicach zawierających kalikspirole, zarówno w serii A jak i B, zanotowano wzrost chłonności rozpuszczalników w stosunku do niemodyfikowanego kopolimeru VBC/DVB. Wartości chłonności wody ( $W_{H_2O}$ ) jak i acetonitrylu ( $W_{CH_3CN}$ ) zwiększają się w miarę postępu modyfikacji (tabela 4.2). Chłonność acetonitrylu zmienia się niewiele, od 0,32 g/g dla wyjściowego nośnika do 0,55 g/g dla żywicy A3. Chłonność wody zmienia się wyraźniej, od 0,10 g/g do 0,44 g/g dla żywicy A4, czyli ponad czterokrotnie. Wiąże się to ze zmianą charakteru powierzchni kulek polimerowych w miarę przyłączania kolejnych jednostek kalikspiroli, które wprowadzają do żywicy grupy funkcyjne zwiększające hydrofilowość materiału, jak  $-PhOH$ , jednostki pirolu czy tiofenu. Zmiana ta szczególnie widoczna jest w przypadku wody, która, ze względu na hydrofobowy charakter wyjściowego kopolimeru (będącego w istocie modyfikowanym polistyrenem), w bardzo niewielkim stopniu spęcznia wyjściowy nośnik, a uzyskuje tą możliwość po modyfikacji kalikspirołami.

Podsumowując, przedstawioną w tym rozdziale metodą immobilizacji kalikspiroli na nośniku polimerowym otrzymano dwie serie żywic, zawierające znany w literaturze kaliks[4]pirol **3** oraz zsyntezowany specjalnie na potrzeby niniejszej pracy kaliks[4]pirol[2]tiofen **42**. Oba związki związane kowalencyjnie z kopolimerem chlorku winylobenzylu i diwinylobenzenu wykorzystując do modyfikacji  $K_2CO_3$  oraz DMF jako rozpuszczalnik. Układ ten okazał się bardziej dogodny niż  $NaH/THF$ , dając po 7 dniach modyfikacji w temperaturze 80 °C żywice zawierające do 0,61 mmol kalikspirołu/g (A4) oraz do

0,29 mmol kalikspirolu/g (B4). Obecność kalikspirolu w matrycy polimerowej udowodniono poprzez analizę zawartości azotu w otrzymanych żywicach, zmniejszanie zawartości chloru w miarę postępu reakcji oraz metodą spektroskopii w podczerwieni. Oszacowano, na podstawie zawartości grup –PhOH oraz –OH, że w przypadku kaliks[4]pirolu statystycznie dwie z czterech dostępnych grup hydroksyfenylowych biorą udział w immobilizacji, natomiast w przypadku kaliks[4]pirol[2]tiofenu obie grupy hydroksylowe wiążą się z nośnikiem. Konsekwencją modyfikacji wyjściowego nośnika kalikspirolami jest także wzrost chłonności polarnych rozpuszczalników (wody i acetonitrylu), związany z wprowadzeniem na powierzchnię kulek polimeru hydrofilowych grup funkcyjnych.

#### 4.3.2 Otrzymywanie żywic zawierających kalikspirole metodą kondensacji (seria C)

Otrzymywanie polimerów zawierających wbudowane określone fragmenty cząsteczki, np. makrocykle czy centra katalityczne metodą kondensacji jest dogodnie ze względu na łatwość uzyskiwania grup funkcyjnych, które biorą udział w reakcjach tworzenia łańcucha, np. karboksylowych, aminowych czy hydroksymetylowych. Metodą tą można uzyskać polimery zarówno liniowe jak i usieciowane, sterując liczbą grup funkcyjnych w cząsteczce oraz łatwymi do kontroli parametrami reakcji, np. pH czy stężeniem katalizatora. Polimeryzacja kondensacyjna, przebiegająca wg mechanizmu stopniowego, pozwala także na zatrzymanie reakcji na etapie określonego ciężaru cząsteczkowego i otrzymanie pożądaných w niektórych przypadkach oligomerów.

W rozdziale 4.2 wspomniano już o możliwości wykorzystania kaliks[4]pirolu **3** do reakcji kondensacji z innym monomerem. Cząsteczka ta posiada cztery grupy hydroksyfenylowe, a więc jest niejako wielofunkcyjnym fenolem, zdolnym do reakcji kondensacji z aldehydami. Postanowiono wykorzystać tę właściwość cząsteczki do syntezy żywic chelatujących w warunkach podobnych do syntezy znanych żywic fenolowo-formaldehydowych. Żywice takie mogą być otrzymywane w środowisku kwasowym, stosuje się wtedy nadmiar fenolu w stosunku do formaldehydu, oraz zasadowym, w obecności wodorotlenków alkalicznych przy nadmiarze formaldehydu.

W syntezie żywic chelatujących z kaliks[4]pirolu **3** postanowiono wykorzystać te ostatnie warunki, ponieważ związek ten rozpuszcza się dobrze w roztworach NaOH (co związane jest z tworzeniem fenolanów). We wstępnych eksperymentach ogrzewano roztwór tego kaliks[4]pirolu z 2 ÷ 4 nadmiarem molowym formaldehydu w stosunku do grup hydroksyfenylowych w 1 M NaOH i zauważono, że w trakcie procesu roztwór zwiększa lepkość (co związane jest ze

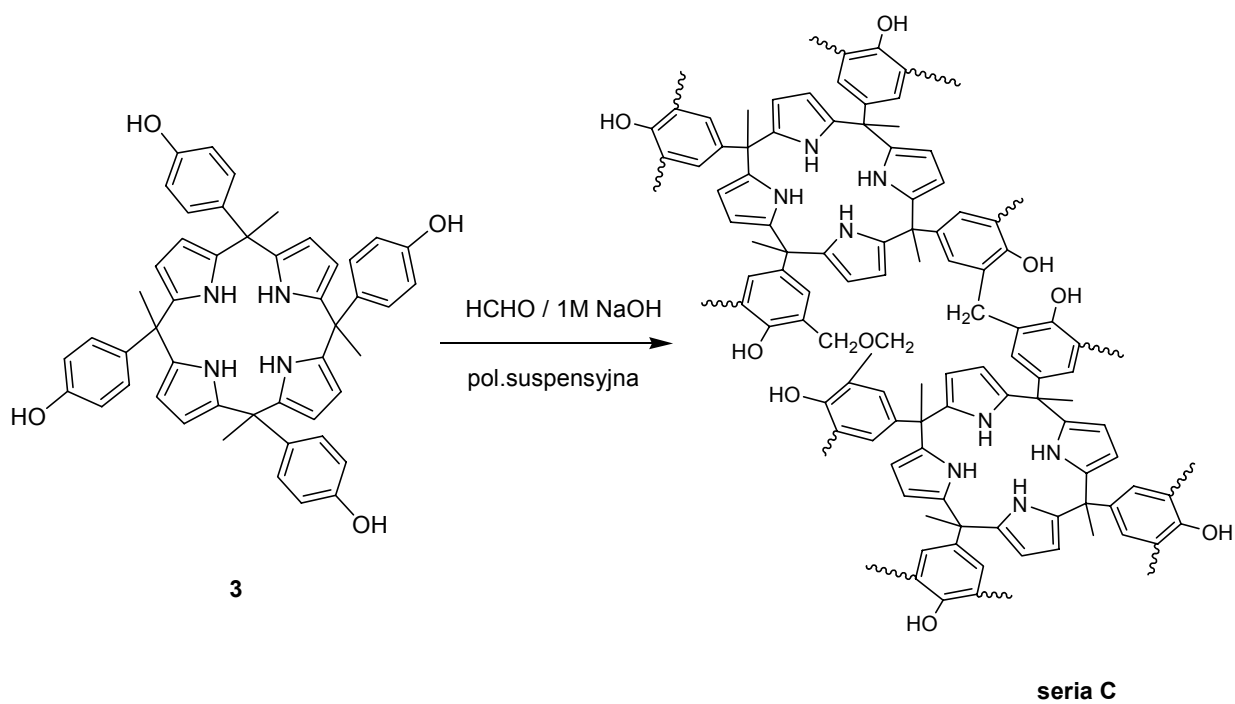
stopniowym mechanizmem reakcji i tworzeniem oligomerów), a następnie w krótkim czasie żeluje, z wytworzeniem nierozpuszczalnych w środowisku reakcji grudek polimeru (co związane jest z szybkim sieciowaniem żywicy).

Taki przebieg procesu tworzenia polimeru z kaliks[4]pirolu i formaldehydu postanowiono wykorzystać do otrzymania serii żywic chelatujących w kontrolowanych warunkach sieciowania otrzymanego uprzednio prepolimeru. Aby zapewnić powtarzalność procesu oraz odpowiednie właściwości mechaniczne otrzymywanych żywic, zastosowano dyspergowanie prepolimeru za pomocą mieszadła mechanicznego w inertym rozpuszczalniku. Pozwoliło to uzyskać produkt w postaci kulek o średnicach  $1 \div 3$  mm.

W pierwszym etapie reakcji otrzymywano prepolimer z kaliks[4]pirolu i formaldehydu (przy 4-krotnym nadmiarze molowym formaldehydu w stosunku do ilości grup hydroksyfenylowych w kaliks[4]pirolu) poprzez ogrzewanie reagentów w 1 M NaOH przez ok. 25 min. (punkt 3.5.4). Po tym czasie powstawał lepki roztwór żywicy, który wprowadzano do reaktora i dyspergowano za pomocą mieszadła mechanicznego w toluenie. Proces ten jest wariantem polimeryzacji suspensyjnej, prowadzonej z odwróconymi fazami, tzn. faza rozproszona, będąca roztworem wodnym prepolimeru w 1 M NaOH, rozpraszana jest w inertym, niemieszalnym z wodą rozpuszczalniku organicznym. Wybór toluenu jako inertym fazy ciągłej podyktowany był jego brakiem mieszalności z wodą oraz dość wysoką temperaturą wrzenia (111 °C).

W reaktorze ogrzewano zdyspergowany prepolimer w temperaturze 90 °C przez określony czas, w którym następowało jego usieciowanie (rys. 4.12). Jako produkt reakcji otrzymywano nierozpuszczalne kulki polimeru (rys. 4.13), które po przemyciu wodą w celu odmycia NaOH były przenoszone do acetonitrylu.

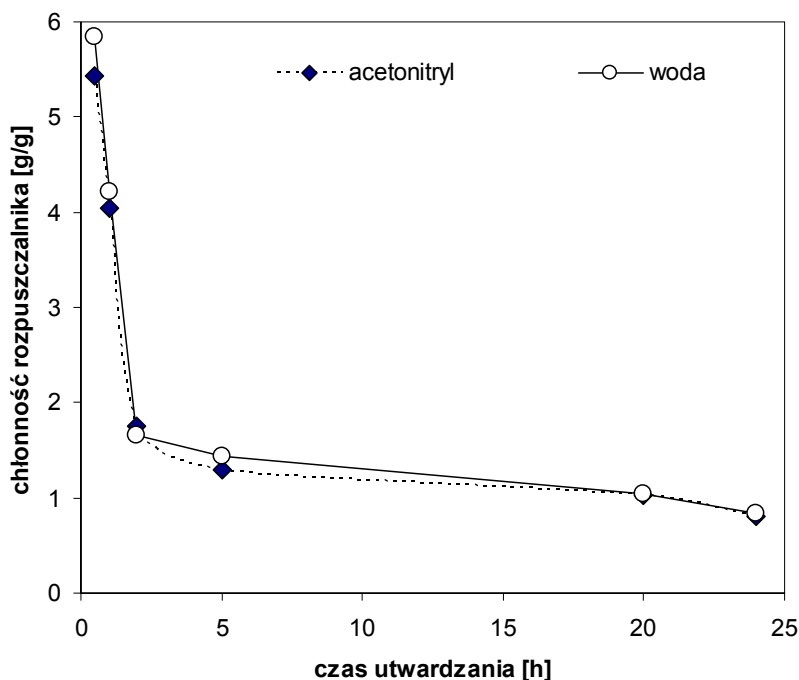
Niezwykle istotnym czynnikiem wpływającym na budowę i właściwości sorpcyjne żywic z serii C okazał się czas utwardzania prepolimeru w reaktorze. Wynosił on od 30 min. do 24 h, a uzyskane w różnym czasie utwardzania żywice znacznie różniły się chłonnością rozpuszczalników (tabela 4.2). Na rysunku 4.14 przedstawiono zależność chłonności acetonitrylu i wody od czasu utwardzania żywic w reaktorze. Otrzymana po 30 min. ogrzewania w 90 °C żywica C1 wykazuje dużą chłonność rozpuszczalników, odpowiednio 5,43 i 5,85 g/g dla acetonitrylu i wody. W miarę wydłużania czasu sieciowania chłonności maleją, do wartości ok. 1 g/g dla polimerów utwardzanych przez 20 i 24 h.



Rysunek 4.12. Synteza żywic chelatujących z serii C.



Rysunek 4.13. Zdjęcie kulek usieciowanej żywicy C4.



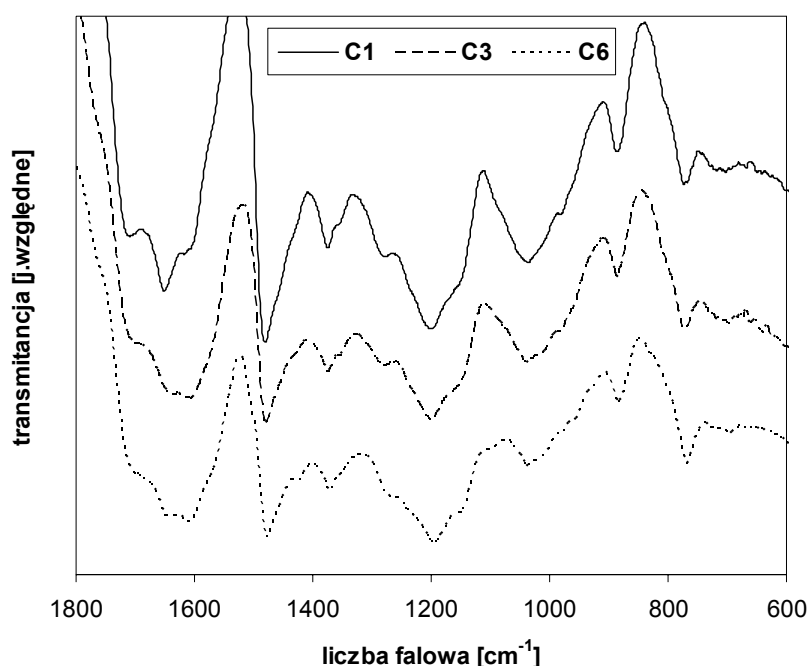
**Rysunek 4.14.** Zależność chłonności rozpuszczalników żywicy z serii C od czasu utwardzania.

Zmiany chłonności spowodowane są rosnącym stopniem usieciowania żywicy w miarę wydłużania czasu reakcji. Na rysunku 4.12 przedstawiono schemat żywicy kondensacyjnej zawierającej kaliks[4]pirolo, w którym zaznaczono liniami falistymi możliwe miejsca sieciowania jednostek kalikspirolu. Każda jednostka kalikspirolu może utworzyć z inną wiązania aż w ośmiu miejscach, ponieważ każda grupa hydroksyfenylowa jest zdolna do reakcji kondensacji w obu pozycjach *orto* w stosunku do grupy  $-OH$ . Możliwe jest także sieciowanie grup wewnątrz pojedynczej cząsteczki kaliks[4]pirolu. W czasie reakcji, gdy powstają kolejne węzły sieci, żywica staje się w coraz większym stopniu sztywna, maleje ruchliwość poszczególnych segmentów polimerowych, co powoduje ograniczoną penetrację rozpuszczalników do wnętrza polimerów i zmniejsza chłonność. Zatrzymanie tego procesu na początkowym etapie (żywice C1, C2) pozwoliło uzyskać materiał słabo usieciowany, o dużej chłonności, natomiast już po ok. 2 h od rozpoczęcia utwardzania uzyskuje się materiał wyraźnie bardziej sztywny, o chłonnościach od 0,8 do 2 g/g (rys. 4.14).

Analiza widm w podczerwieni serii C nie uwidacznia znaczących różnic pomiędzy polimerami otrzymywanymi w różnym czasie utwardzania. Widma FTIR wszystkich żywic są podobne: na rysunku 4.15 przedstawiono widma wybranych trzech polimerów: C1, C3 oraz C6. Dominują w nich pasma pochodzące od pierścieni aromatycznych z cząsteczek kaliks[4]pirolu (pomiędzy 1700 a 1600  $\text{cm}^{-1}$ ), pasma przy około 1475  $\text{cm}^{-1}$  i 1370  $\text{cm}^{-1}$ , pochodzące od

deformacji grup  $-\text{CH}_2-$  oraz  $-\text{CH}_3$ . Obecne są także pasma przy ok.  $1190\text{ cm}^{-1}$ , pochodzące od fragmentów pirolu.

Wiadomo, że w trakcie tworzenia się żywic fenolowo-formaldehadowych powstawać mogą zarówno wiązania dimetylenoeterowe ( $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ ) jak i metylenowe ( $-\text{CH}_2-$ ), co zaznaczono na rysunku 4.12. W analizowanych widmach obecne są wyraźne pasma przy liczbie falowej około  $1475\text{ cm}^{-1}$ , wskazujące na istnienie mostków metylenowych, nie da się natomiast wyróżnić wyraźnych pasm pochodzących od wiązań dimetylenoeterowych, które powinny wystąpić przy liczbie falowej około  $1250\text{ cm}^{-1}$ ; możliwe, że nakładają się one z szerokim pasmem przy  $1190\text{ cm}^{-1}$ .



**Rysunek 4.15.** Widma FTIR żywic C1, C3 i C6.

Podsumowując, wykorzystanie kondensacji typu fenolowo-formaldehadowego pozwoliło otrzymać żywice chelatujące składające się w połączonych węzłami sieci jednostek kaliks[4]pirolu, co potwierdziły badania w podczerwieni. Regulując czas utwardzania żywicy można w ten sposób uzyskać żywice o określonym stopniu usieciowania i chłonności rozpuszczalników, co wpłynęło zasadniczo na właściwości sorpcyjne tego typu żywic, opisane w rozdziale 4.4. Przedstawiona w tym podpunkcie metoda, po opanowaniu procesu otrzymywania polimerów w postaci kulek przez dyspersję prepolimeru w toluenie, okazała się bardzo wydajna, dając polimery o najwyższej zawartości ligandu na jednostkę masy spośród wszystkich typów otrzymanych żywic (ponad  $1\text{ mmol/g}$ , tabela 4.2). Jest to spowodowane faktem, że żywice



serii C składają się prawie wyłącznie z jednostek kalikspirol, bowiem użyty komonomer (HCHO) ma niewielką, w porównaniu z kaliks[4]pirolem **3**, masę cząsteczkową. Z przedstawionych w dalszej części pracy danych nt. właściwości sorpcyjnych wynika także, że żywice z serii C wykazują także największą wartości  $s_{max}$  w sorpcji fluorków i chlorków z acetonitrylu.

#### 4.3.3 Otrzymywanie żywic zawierających kalikspirole metodą polimeryzacji rodnikowej (seria D).

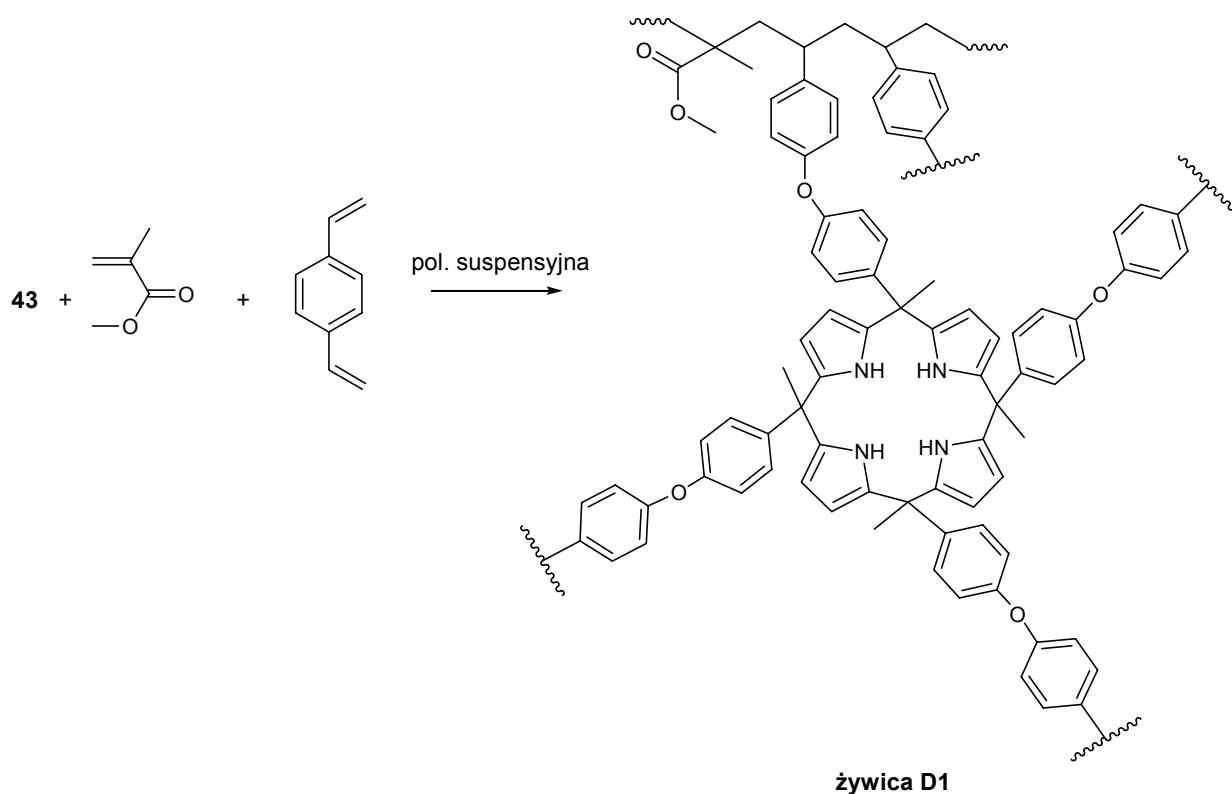
Zastosowanie polimeryzacji rodnikowej do otrzymywania polimerów posiadających określone ligandy makrocykliczne jest dogodnie ze względu na możliwość uzyskania pożądanych ugrupowań w całej masie polimeru, a nie tylko na jego powierzchni, co ma miejsce np. w przypadku immobilizacji. Metoda ta może być szczególnie przydatna do otrzymywania membran, gdzie równomierne rozmieszczenie ligandów w masie polimeru zapewnia właściwy transport określonych jonów lub cząsteczek [124,125].

Metoda polimeryzacji rodnikowej wymaga jednak wcześniejszego otrzymania monomeru, posiadającego grupy funkcyjne (najczęściej podwójne wiązania) zdolne do polimeryzacji inicjowanej drogą termicznego lub fotolitycznego rozkładu inicjatorów. Synteza takiej pochodnej, szczególnie przypadku skomplikowanych cząsteczek makrocyklicznych, jest często kłopotliwa i zachodzi z małymi wydajnościami. Inną wadą tej metody jest ograniczona zdolność makrocyklicznych ligandów do polimeryzacji spowodowana przeszkodami sterycznymi (obszerna grupa boczna). Z powodu małej reaktywności częściej otrzymuje się kopolimery, ponieważ w przypadku tego typu obszernych monomerów stałe szybkości kopolimeryzacji są większe niż homopolimeryzacji (która w wielu przypadkach w ogóle nie zachodzi).

W celu zbadania możliwości otrzymywania żywic chelatujących zawierających kalikspirole metodą polimeryzacji rodnikowej otrzymano trzy kalikspirole posiadające wiązania podwójne **43**, **46**, oraz **47** (rozdział 4.2). W pierwszym podejściu *meso*-tetra[(4-(benzoksywinylo)fenylo)]-*meso*-tetrametylokaliks[4]pirol **43** poddano reakcji kopolimeryzacji z metakrylanem metylu i diwinylobenzenem w stosunku wagowym 1:4:0,25 (żywica D1, rys. 4.16). Kalikspirol **43** posiada cztery grupy boczne zakończone podwójnym wiązaniem, może więc w trakcie polimeryzacji pełnić rolę środka sieciującego. Ze względu jednak na to, że trudno było przewidzieć zachowanie się tego monomeru w kopolimeryzacji z MMA (czy wszystkie grupy winylowe w kalikspirolu ulegną kopolimeryzacji), zdecydowano się wprowadzić do mieszaniny

monomerów dodatkowy środek sieciujący (diwinylobenzen w ilości 5% wag.), aby uzyskać produkt nierozpuszczalny. Szczegóły dotyczące tej polimeryzacji podano w punkcie 3.5.5.

Uzyskana w tym procesie żywica D1 miała postać kulek o średnicy  $0,3 \div 0,5$  mm i zawierała 0,85 mmol azotu/g, co wskazuje na zawartość ligandu równą 0,21 mmol/g, mniejszą niż w żywicach z serii C i w najlepszych żywcach z serii A, a porównywalną z żywicami serii B. Jest to oczywiście związane z obecnością merów metakrylanu metylu, które tworzą „masę” polimeru z rozproszonymi w niej jednostkami kalikspirolu, co zmniejsza zawartość grup kalikspirolu w polimerze. Użyta ilość metakrylanu na jednostkę masy kalikspirolu wynika z ograniczonej rozpuszczalności kaliks[4]pirolu **43** w MMA, a uzyskanie homogenicznego roztworu było konieczne, aby otrzymać jednostki kalikspirolu rozmieszczone statystycznie w całej masie polimeru.



**Rysunek 4.16.** Kopolimeryzacja kaliks[4]pirolu **43** z metakrylanem metylu i diwinylobenzenem (żywica D1).

Mała zawartość ligandu w polimerze jest także konsekwencją dużej masy cząsteczkowej tego makrocyklu (1149,4 g/mol). Pomimo wagowego stosunku kalikspirolu do MMA i DVB w wyjściowej mieszaninie monomerów wynoszącego 1:4:0,25, stosunek molowy tych monomerów wynosi 1:48:1,5, zatem na jedną cząsteczkę kalikspirolu przypadało aż 50 cząsteczek innych

monomerów. Fakt ten spowodował odseparowanie od siebie obszernych monomerów kalikspirolowych, co umożliwiło włączenie ich do sieci polimerowej. Ze względu na przeszkody steryczne przy mniejszej zawartości komonomerów kopolimeryzacja byłaby utrudniona lub niemożliwa.

Wydajność reakcji obliczona z wyjściowej masy monomerów w tym procesie wyniosła 75%. Biorąc pod uwagę zawartość kalikspirolu w polimerze (0,21 mmol/g) i uzyskaną masę żywicy (4,7 g) – co daje wartość 0,99 mmol – oraz początkową ilość kalikspirolu (1,2 g, 1,0 mmol), można ocenić, że kaliks[4]pirol został w całości włączony do sieci polimerowej.

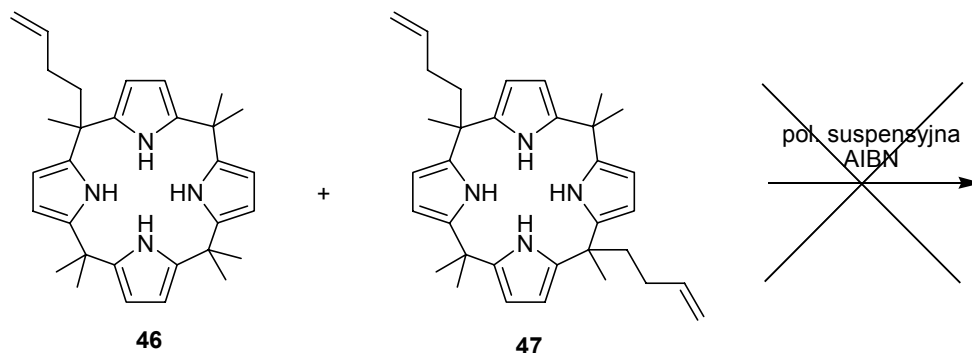
Otrzymany polimer charakteryzuje się małą chłonnością rozpuszczalników, odpowiednio 0,37 g/g dla acetonitrylu i 0,20 g/g dla wody. Jest to spowodowane dość silnym stopniem usieciowania żywicy, wynikającym z obecności 5% wag. diwinylobenzenu oraz – co stwierdzono na podstawie widma FTIR (rys. 4.19, poniżej) – przereagowaniem wszystkich grup winylowych w cząsteczkach kalikspirolu, które zadziałały jak dodatkowy środek sieciujący. Wpłynęło to bezpośrednio na właściwości sorpcyjne tej żywicy, dużo słabsze niż dla pozostałych serii (punkt 4.4.2).

Ze względu na dużą masę cząsteczkową monomeru **43** oraz fakt, że obecność czterech ugrupowań winylowych w cząsteczce powoduje usztywnienie sieci polimerowej i w konsekwencji utrudnia tworzenie kompleksów kalikspirolu z jonami, zsyntezowano inne monomery kalikspirolowe o ponad dwukrotnie mniejszej masie cząsteczkowej, z jedną lub dwoma grupami bocznymi zakończonymi wiązaniem podwójnym. W opisanej w rozdziale 4.2 metodzie syntezy typu 2+2 uzyskano monomery kaliks[4]pirolu **46** i **47**, charakteryzujące się brakiem obszernych grup hydroksyfenylowych i będące w istocie pochodnymi oktametylokaliks[4]pirolu **1** z grupami bocznymi zakończonymi wiązaniem podwójnym.

Celem wspomnianej syntezy był kaliks[4]pirol **46**, posiadający jedną grupę boczną, ponieważ jednak jednocześnie z podobną wydajnością powstaje związek **47**, mogący być środkiem sieciującym (dwa wiązania podwójne), pojawiła się możliwość kopolimeryzacji tych monomerów i uzyskania drogą polimeryzacji rodnikowej żywicy składającej się wyłącznie z jednostek kalikspirolu, bez dodatkowych komonomerów.

Związki te, w stosunku wagowym 1/1, poddano próbie polimeryzacji suspensyjnej. Ze względu na to, że są to ciała stałe, rozpuszczono je w możliwie najmniejszej objętości octanu butylu i próbowano polimeryzować z użyciem AIBN jako inicjatora (rys. 4.17). Jednak mimo użycia nawet 5% wag. AIBN jako inicjatora, temperatury procesu ok. 95 °C oraz czasu reakcji do 10 h, nie udało się uzyskać polimeru w postaci kulek lub grudek. Co więcej, chromatografia cienkowarstwowa pozostałości po reakcji wskazywała wciąż na obecność mieszaniny

wyjściowych kalikspirol, nie wykryto natomiast na chromatogramie innych, wolniej wędrujących związków o wyższej masie cząsteczkowej, co wskazywałoby na obecność choćby oligomerów.

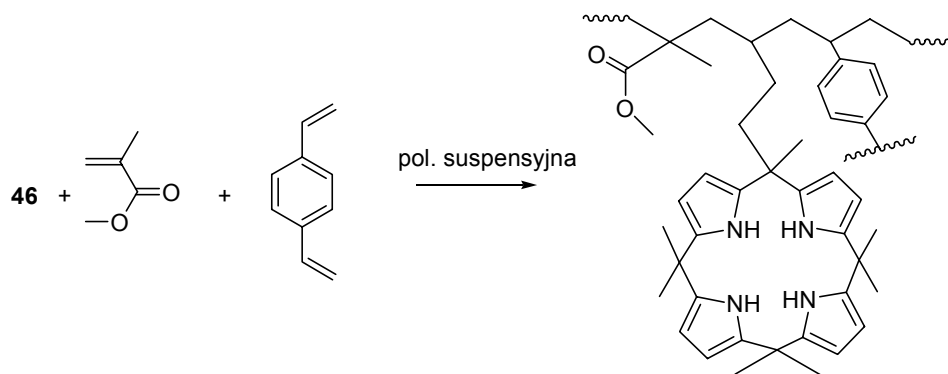


**Rysunek 4.17.** Próba polimeryzacji monomerów kaliks[4]pirol.

Należy zatem stwierdzić, że metodą tą nie udaje się uzyskać polimerów ani oligomerów zawierających kalikspirole. Możliwymi przyczynami są tutaj przeszkody steryczne (duże objętościowo kawerny kalikspirołu) oraz, przede wszystkim, mała reaktywność monomerów, ze względu na oddalenie podstawnika od podwójnego wiązania.

Udało się jednak przeprowadzić kopolimeryzację *meso*-(1-buten)-metylo-*meso*-heksametylokaliks[4]pirolu **46** (z jednym podwójnym wiązaniem), podobnie jak w przypadku żywicy D1, z metakrylanem metylu i diwinylobenzenem (żywica D2, rysunek 4.18). Stosunek wagowy kalikspirołu do MMA i DVB wynosił 1:7,8:0,13, zawartość środka sieciującego wynosiła więc 1,5% wag. Stosunek molowy reagentów (kalikspiroł:MMA:DVB) wynosił 1:37:0,32 i podobnie jak w przypadku żywicy D1 na jedną cząsteczkę kalikspirołu w wyjściowej mieszaninie reagentów przypadało wielokrotnie więcej cząsteczek innych komonomerów. Uzyskanie korzystniejszego udziału molowego kalikspirołu w mieszaninie nie było możliwe ze względu na ograniczoną rozpuszczalność związku w metakrylanie metylu. W tym przypadku kalikspiroł nie pełni roli dodatkowego środka sieciującego, jak to miało miejsce w przypadku żywicy D1, stopień usieciowania wynikał więc wyłącznie z zawartości diwinylobenzenu, którą ustalono na 1,5% wag. Dodatkowo dodano do mieszaniny monomerów ok. 25% obj. octanu butylu (dobrego rozpuszczalnika monomerów), aby uzyskać kopolimer o strukturze ekspandowanego żelu. Tak uzyskaną mieszaninę polimeryzowano z udziałem 3% wag. AIBN jako inicjatora przez 6 h w temperaturze  $70 \div 93$  °C.

Uzyskana żywica D2 miała postać kulek o średnicy ok. 0,5 mm i zawierała 0,53 mmol azotu/g, co przekłada się na zawartość ligandu równą 0,13 mmol/g. Jest to wartość prawie połowę mniejsza niż w przypadku żywicy D1 i dużo mniejsza niż w pozostałych typach żywic. Jest to spowodowane obecnością merów metakrylanu metylu i diwinylobenzenu, a także małą reaktywnością monomeru kalikspirolu.



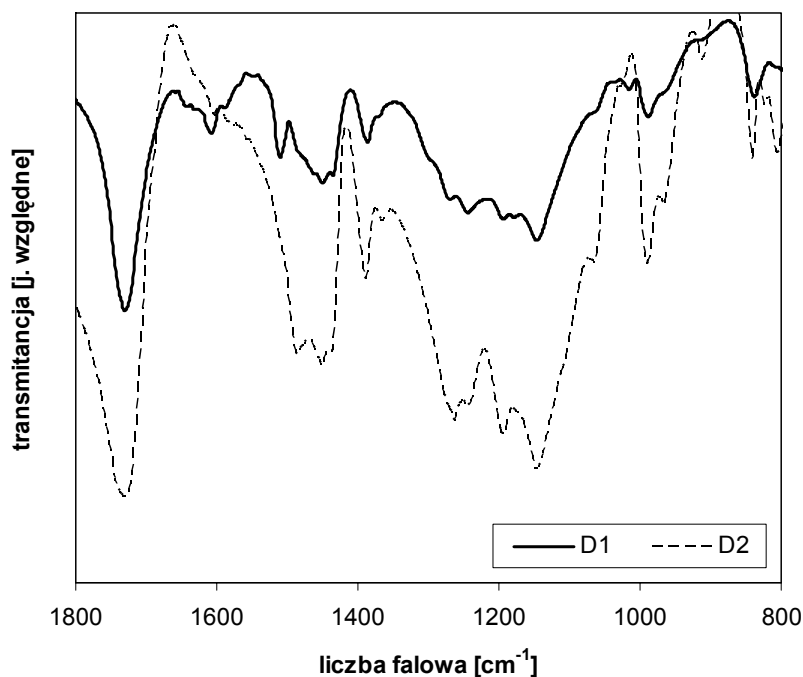
**Rysunek 4.18.** Kopolimeryzacja kaliks[4]pirolu **46** z metakryalnem metylu i diwinylobenzenem (żywica D2).

Wydajność polimeryzacji obliczona na podstawie masy otrzymanego polimeru wynosi zaledwie 20%. Teoretyczna zawartość ligandu, obliczona na podstawie składu mieszaniny monomerów (punkt 3.5.5) wynosi 0,24 mmol/g, jednak uzyskana zawartość ligandu w polimerze jest o połowę mniejsza (0,13 mmol/g). Z danych tych wynika, że zastosowany w tej metodzie monomer, pomimo znacznie mniejszej masy cząsteczkowej, wykazuje mniejszą reaktywność niż zastosowany w żywicy D1 kaliks[4]pirol **43**, który w całości został włączony w sieć polimerową. Jest to prawdopodobnie spowodowane budową monomeru **46**: odsunięciem kawerny kalikspirolu od podwójnego wiązania, co wprowadzi zmniejszą zawadę steryczną, ale powoduje zmniejszenie reaktywności ze względu na brak aktywacji podwójnego wiązania przez efekt indukcyjny.

Żywica D2 charakteryzuje się znacznie większą chłonnością rozpuszczalników niż D1. Wartości chłonności wynoszą 1,10 g/g w przypadku acetonitrylu oraz 0,50 g/g dla wody (tabela 4.2). Jest to wynikiem mniejszego stopnia usieciowania, wynikającego z obecności niewielkiej ilości DVB (1,5% wag. w mieszaninie monomerów). Dodatkowo, dzięki zastosowaniu obojętnego dobrego rozpuszczalnika w mieszaninie monomerów (octanu butylu), uzyskano polimer o strukturze żelu ekspandowanego, co powoduje zwiększenie przenikalności rozpuszczalników penetrujących ziarna polimeru. Zwiększona odległość międzyłańcuchowa w

kopolimerze jest korzystna w procesie sorpcji, ułatwia bowiem dotarcie jonów do miejsc kompleksowania, które są rozproszone w całej masie kulki polimerowej, i utworzenie kompleksu.

W widmach FTIR żywic D1 i D2 (rys. 4.19) widoczne są silne pasma grupy karbonylowej przy  $1730\text{ cm}^{-1}$ , pochodzące od merów metakrylanu metylu, oraz pasma przy  $1147\text{ cm}^{-1}$  (pierścienie pirolu) i  $1386\text{ cm}^{-1}$  (grupy *meso*-CH<sub>3</sub>) pochodzące od samych merów kalikspirolu. Warto odnotować brak, w przypadku żywicy D1, pasma przy liczbie falowej ok.  $1630\text{ cm}^{-1}$ , co wskazuje na nieobecność grup winylowych, które dają charakterystyczny sygnał w tym obszarze. Oznacza to, że wszystkie podwójne wiązania w kaliks[4]pirolu **43** wzięły udział w tworzeniu sieci polimerowej. Jest natomiast widoczne w przypadku żywicy D1 pasmo przy  $1608\text{ cm}^{-1}$  pochodzące od pierścieni aromatycznych kalikspirolu i diwinylobenzenu.



**Rysunek 4.19.** Widma FTIR żywic D1 oraz D2.

Podsumowując, opisaną w tym rozdziale metodą polimeryzacji rodnikowej otrzymano dwie żywice, będące kopolimerami kaliks[4]pirolu **43** oraz kaliks[4]pirolu **46** z metakrylanem metylu i diwinylobenzenem. Nie udało się uzyskać polimerów zawierających wyłącznie jednostki kalikspirolu, bez dodatkowych merów, ze względu na małą reaktywność i przeszkody steryczne (duża objętość kawern kalikspirolu). Monomer kaliks[4]pirolu **43** posiadający cztery wiązania podwójne w cząsteczce okazał się bardziej reaktywny, włączając się wszystkimi czterema

grupami winylowymi w sieć polimerową, co potwierdziły widma w podczerwieni. Skutkowało to jednak znacznym stopniem usieciowania otrzymanej żywicy, powodującym małą chłonność rozpuszczalników, a co za tym idzie ograniczoną możliwość penetracji jonów do przestrzeni międzylańcuchowych i tworzenia kompleksów.

Związek **46**, zaprojektowany i otrzymany tak, aby miał mniejszą masę cząsteczkową i posiadał tylko jedną grupę winylową, okazał się dużo mniej reaktywny, a wydajność procesu polimeryzacji z jego udziałem wynosiła tylko 20%. Otrzymana z niego żywica D2 jest jednak mniej usieciowana, posiada lepszą chłonność rozpuszczalników, co może ułatwić dostęp jonów do kawern kalikspiroli.

W przypadkach obu żywic zaszła konieczność kopolimeryzacji kalikspiroli z innymi komonomerami, co spowodowało zmniejszenie zawartości ligandu na jednostkę masy żywicy. Fakt ten czyni tą metodę mało wydajną, otrzymuje się bowiem materiał o małej, względem opisanych wcześniej typów żywic, zawartości miejsc zdolnych do kompleksowania. Nie mniej jednak przedstawiona charakterystyka dowodzi, że możliwe jest, także w przypadku kalikspiroli, otrzymanie żywic chelatujących metodą polimeryzacji rodnikowej.

#### 4.3.4. Podsumowanie

W rozdziale 4.3 przedstawiono trzy metody otrzymywania żywic posiadających w swojej strukturze ligandy kalikspiroli. Wykorzystano znane metody otrzymywania polimerów chelatujących (immobilizacja, polimeryzacja kondensacyjna i rodnikowa), otrzymując w każdym przypadku materiały dające się scharakteryzować standardowymi metodami (analiza elementarna, spektroskopia IR), co pozwoliło udowodnić obecność kalikspiroli w tych polimerach.

Najbardziej efektywna okazała się metoda otrzymywania żywic poprzez kondensację kaliks[4]pirolu **3** z formaldehydem (seria C). Uzyskano w ten sposób materiały o największych zawartościach ligandu na jednostkę masy (ponad 1 mmol/g). Metoda jednak wymaga dwustopniowego procesu (otrzymywanie prepolimeru i utwardzanie dyspersji), ze staranną kontrolą czasu ogrzewania prepolimeru (aby zbyt wcześnie nie nastąpiło usieciowanie prepolimeru) oraz czasu utwardzania, od którego zależy chłonność żywicy i związany z nią stopień usieciowania, przekładający się na właściwości sorpcyjne (rozdział 4.4).

Na uwagę zasługuje względnie prosta metoda immobilizacji ligandów na matrycy polimerowej (serie A i B), pozwalająca na otrzymanie dobrej zawartości kalikspiroli w

polimerze w nieskomplikowanym procesie. Uzyskanie znacznego stopnia modyfikacji nośnika ligandem wymagało jednak – w zastosowanych warunkach – długiego czasu reakcji.

Zdecydowanie najmniej efektywna wydaje się metoda polimeryzacji rodnikowej (seria D). Synteza monomerów kalikspirolu okazała się żmudna i zachodziła z małymi wydajnościami. Otrzymane monomery, w celu uzyskania usieciowanych żywic, należało poddać kopolimeryzacji innymi monomerami, co spowodowało zmniejszenie zawartości ligandu na jednostkę masy. W przypadku żywicy D2 mała zawartość kalikspirolu związana jest także z niewielką wydajnością procesu polimeryzacji. Istotnym parametrem w przypadku żywic serii D okazało się pęcznienie w rozpuszczalnikach, niezadowalające w przypadku żywicy D1, powodując znaczne zmniejszenie właściwości sorpcyjnych, w przypadku D2 lepsze, niezapewniające jednak dobrych parametrów sorpcji (*vide infra*).

#### **4.4. WŁAŚCIWOŚCI SORPCYJNE POLIMERÓW ZAWIERAJĄCYCH KALIKSPIROLE WOBEC ANIONÓW W ACETONITRYLU**

Opisane w poprzednich rozdziałach sposoby syntezy kalikspirolu oraz metody otrzymywania polimerów zawierających te ligandy zostały tak zaprojektowane, aby różnymi drogami uzyskać materiały polimerowe będące sorbentami jonów. Opisane w literaturze kalikspirole zdolne są koordynować aniony tworząc wiązania wodorowe pomiędzy ujemnie naładowanym anionem a grupą NH [69]. Jak wspomniano w rozdziale 1.4, ze względu na słabość tych oddziaływań, niewielkie ilości wody lub innych protonowych rozpuszczalników, które mogą konkurować z cząsteczkami kalikspirolu w tworzeniu wiązań wodorowych, powodują zmniejszenie stałych trwałości lub nawet rozpad kompleksów kalikspirolu z anionami [67,69]. Z tego względu zwraca się w tych badaniach szczególną uwagę na wpływ wody, obecnej w minimalnych ilościach w handlowych rozpuszczalnikach.

Większość badań właściwości kompleksujących tych związków opisanych w literaturze prowadzono w aprotycznych rozpuszczalnikach organicznych, w warunkach minimalizujących wpływ wilgoci z otoczenia. Używano przy tym jako ośrodków rozpuszczalników takich jak chlorek metylenu, chloroform, acetonitryl czy DMSO, przy czym często ich deuterowanych odpowiedników, bowiem badania dotyczące stałych trwałości kompleksów prowadzone są najczęściej metodą NMR. Nie wszyscy autorzy analizują w badaniach wpływ wody obecnej w rozpuszczalnikach bądź wprowadzonej jako woda hydratacyjna do roztworów razem z solami amoniowymi anionów. W przypadku DMSO i acetonitrylu wpływ wody na pomiar właściwości sorpcyjnych ma większe znaczenie niż w chlorowcopochodnych, ponieważ rozpuszczalniki te są



higroskopijne; większość autorów używających tych rozpuszczalników przyjmuje jednak, że wpływ obecności wody można zaniedbać, gdy jej zawartość nie przekracza 0,5% wag.

W niniejszej pracy, w badaniach właściwości sorpcyjnych polimerów zawierających kalikspirole, postanowiono wykorzystać acetonitryl jako medium, w którym zachodzić będzie kompleksowanie anionów przez kalikspirole związane z siecią polimerową. Acetonitryl jest rozpuszczalnikiem polarnym i aprotycznym, nadaje się zatem do śledzenia oddziaływań wodorowych, a dzięki dużej polarności łatwo rozpuszcza sole tetrabutylamoniowe badanych anionów. Istotną cechą acetonitrylu jest także jego mała lotność i mieszalność z wodą, pozwoliło to wykorzystać elektrody jonoselektywne do określania stężeń anionów; do właściwej pracy elektrod konieczny jest bowiem swobodny transport jonów przez roztwór, co umożliwia się przez zmieszanie roztworu po sorpcji z wodą i dodatek określonych roztworów stabilizujących siłę jonową (punkt 3.2.11).

Używany w badaniach acetonitryl był rozpuszczalnikiem o najwyższej czystości (HPLC), zawierającym maksymalnie 0,02% wody. Rozpuszczalnik przechowywano nad sitami molekularnymi, a w trakcie przygotowywania próbek, roztworów i przy samych pomiarach starano się minimalizować czas kontaktu roztworów z otoczeniem, aby nie dopuścić do zawilgocenia roztworów lub polimerów. W badaniach sorpcji wykorzystano, podobnie jak w pracach większości autorów, sole tetrabutylamoniowe anionów, dostępne handlowo i łatwo rozpuszczalne w acetonitrylu. Niektóre z soli były hydratami, jednak udział wody wprowadzanej w ten sposób do roztworów jest około rząd wielkości mniejszy niż deklarowana przez producenta ilość wody w rozpuszczalniku, zatem wpływ wody hydratacyjnej zaniedbano.

Wiadomo z literatury [66], że kalikspirole o prostej budowie, posiadające cztery lub sześć jednostek pirolu w cząsteczce, są zdolne koordynować w środowisku niewodnym proste aniony nieorganiczne, takie jak halogenki, cyjanki, diwodorofosforany czy wodorosiarczany (punkt 1.4.1, tabela 1.5). W niniejszej pracy postanowiono zbadać kompleksowanie następujących anionów przez żywice zawierające kalikspirole: fluorków, chlorków, bromków, jodków oraz cyjanków. Ich charakterystykę podaje tabela 4.3.

Halogenki są anionami o budowie sferycznej, a ich promień jonowy rośnie wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej anionu od 1,33 Å dla fluorku do 2,20 Å dla jodku [106,107]. Włączenie do badań szeregu halogenków pozwoliło na zbadanie wpływu wielkości tych anionów na właściwości sorpcyjne otrzymanych polimerów. Cyjanek jest natomiast anionem o budowie liniowej, silnych zdolnościach kompleksotwórczych, o efektywnym promieniu jonowym około 1,92 Å [126].

**Tabela 4.3.** Charakterystyka anionów wykorzystanych w badaniach właściwości sorpcyjnych otrzymanych żywic.

anion	masa atomowa [Da]	promień jonowy * [Å]	budowa
F <sup>-</sup>	19,0	1,33	sferyczny
Cl <sup>-</sup>	35,4	1,81	sferyczny
Br <sup>-</sup>	79,9	1,96	sferyczny
I <sup>-</sup>	126,9	2,20	sferyczny
CN <sup>-</sup>	26,0	1,92 (efektywny)	liniowy

\* dane za [106,126].

Wybór pięciu przedstawionych jonów do badań sorpcji jonów przez żywice zawierające kalikspirole był także podyktowany dostępnością elektrod jonoselektywnych dla tych jonów, za pomocą których badać można stężenia anionów nawet rzędu  $10^{-6}$  mol/dm<sup>3</sup>. Charakterystykę używanych elektrod i metodykę pomiaru przedstawiono w punkcie 3.2.11. Wykorzystanie elektrod jonoselektywnych pozwoliło dodatkowo na wyznaczenie współczynników selektywności żywic wobec pary jonów, elektrody umożliwiają bowiem pomiar stężenia określonego jonu w obecności innych. Ze względu na brak elektrod nie było możliwe włączenie do badań anionu diwodorofosforanowego H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, o którym wiadomo, że jest wiązany przez kalikspirole i jest przedmiotem wielu badań prowadzonych na tych związkach ze względu na jego znaczenie biologiczne [111,112]. Niestety, w obecności acetonitrylu niemożliwe okazało się oznaczanie stężenia fosforanów metodą przewodnictwa (ze względu na małą czułość) i spektrofotometryczne oznaczanie fosforu w próbkach.

Bardzo istotny z punktu widzenia praktycznych możliwości wykorzystania polimerów zawierających kalikspirole jest fakt tworzenia przez te receptory wiązań wodorowych z fluorkami. Fluorki są anionami o dużym znaczeniu dla prawidłowego rozwoju kości i zębów w organizmie człowieka; wiadomo także, że ich nadmiar jest niebezpieczny dla zdrowia. Z tych powodów istotne jest wykrywanie fluorków i oznaczanie ich stężenia w materiale biologicznym. Fluorki nie tworzą połączeń, które można wykorzystać do ich oznaczania klasycznymi metodami, np. analizą wagową czy miareczkowo-strącaniową. Istniejące metody oznaczania fluorków obejmują chromatografię jonowymienną, elektroforezę kapilarną oraz różne metody spektrofotometryczne i radioanalityczne [127], jednak są one na ogół mało selektywne i wymagają żmudnego wyodrębniania związków fluoru z badanego materiału.

Z danych dotyczących kompleksowania anionów przez kalikspirole, podanych w części literaturowej wynika, że wykazują one znaczne powinowactwo do fluorków. Żywice chelatujące selektywne wobec fluorków mogłyby być zatem wykorzystane do selektywnego rozdziału, zateżania lub oznaczania stężenia tych jonów. Z tego względu w przedstawionych poniżej badaniach szczególną uwagę poświęcono właśnie fluorkom.

Określenie właściwości sorpcyjnych otrzymanych żywic wobec anionów w acetonitrylu przeprowadzono w następujący sposób:

- dla wszystkich czterech serii żywic wyznaczono współczynniki podziału dla polimerów w sorpcji statycznej przy nadmiarze molowym ligandu w stosunku do anionów w roztworze; pozwoliło to wstępnie określić czy żywice kompleksją wybrane aniony, czy ich powinowactwo jest duże i od jakich czynników zależy,
- z serii A, B i C wybrano jedną żywicę posiadającą najlepsze właściwości sorpcyjne, a z serii D testowano obie żywice. Dla wybranych próbek wyznaczono izotermy sorpcji anionów w acetonitrylu; przebieg izoterm pozwolił na określenie maksymalnej wielkości sorpcji danego anionu przez żywicę i porównanie właściwości sorpcyjnych pomiędzy różnymi typami polimerów zawierających kalikspirole,
- dla powyższych żywic określono kinetykę sorpcji fluorków, jako najsilniej sorbowanych anionów,
- dla wybranych żywic wyznaczono współczynniki selektywności wobec pary jonów (fluorku i innego jonu w stosunku molowym 1/1), co pozwoliło określić zdolność selektywnego rozdziału jonów przez żywice.

#### **4.4.1. Ocena właściwości sorpcyjnych polimerów zawierających kalikspirole, wyznaczenie współczynników podziału**

Pierwszym etapem określenia właściwości sorpcyjnych otrzymanych czterech serii żywic posiadających kalikspirole w swojej strukturze była sorpcja statyczna z roztworów wybranych anionów o stężeniu  $1 \cdot 10^{-3}$  M przy 5-krotnym nadmiarze molowym ligandu w polimerze w stosunku do ilości anionów w roztworze. Przeprowadzenie sorpcji w warunkach nadmiaru ligandu pozwala uwidocznic powinowactwo związanego z polimerem ligandu do określonych jonów, które w przypadku mniejszego stosunku czynnika kompleksującego i kompleksowanego jonu mogłoby się nie ujawnić. Pozwala to także określić zależność właściwości sorpcyjnych w

obrębie danej serii polimerów od czynników takich jak zawartość ligandów, stopień usieciowania, dostępność ligandu dla kompleksowanego jonu itp.

Metodykę pomiaru właściwości sorpcyjnych oraz sposób obliczania parametrów sorpcji podano w części eksperymentalnej (punkt 3.1.1). Właściwości kompleksujące w obrębie poszczególnych serii polimerów określono poprzez wyznaczenie współczynnika podziału anionu ( $K$ , wzór 3.7) pomiędzy żywicę a roztwór w sorpcji statycznej (wytrząsania określonej ilości polimeru z roztworem anionu w acetonitrylu przez 24 h). Współczynnik  $K$  określa stosunek ilości jonu zasorbowanego przez jednostkę masy polimeru do ilości jonu w takiej samej jednostce masy roztworu po sorpcji, jego sens fizyczny określa więc ile razy większe powinowactwo ma dany jon do badanego polimeru niż do acetonitrylu w określonych warunkach sorpcji. Jest to zatem odpowiednik współczynnika podziału pomiędzy dwie fazy ciekłe w klasycznej ekstrakcji typu ciec-z-ciecz.

**Tabela 4.4.** Współczynniki podziału w sorpcji statycznej anionów przy 5-krotnym nadmiarze molowym ligandu dla otrzymanych polimerów zawierających kalikspirole.

	symbol żywicy	zawartość ligandu [mmol/g]	$W_{\text{CH}_3\text{CN}}$ [g/g]	Współczynnik podziału $K$				
				$\text{F}^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{Br}^-$	$\text{I}^-$	$\text{CN}^-$
seria A	A0	0,17	0,27	17,7	8,2	–	–	–
	A1	0,16	0,37	78,4	2,1	1,1	0	4,6
	A2	0,31	0,46	546	4,7	3,3	0	24,5
	A3	0,54	0,55	2967	38,0	11,8	0	30,5
	<b>A4</b>	0,61	0,54	3429	103	25,3	0	101
seria B	B1	0,06	0,36	–*	–	–	–	–
	B2	0,10	0,58	–	–	–	–	–
	B3	0,27	0,67	1950	492	400	256	410
	<b>B4</b>	0,29	0,66	2558	555	1006	502	1049
seria C	C1	1,03	5,43	1370	579	37,0	0	34,2
	C2	1,04	4,04	1120	457	6,4	0	31,3
	<b>C3</b>	1,00	1,75	1169	592	0,0	0	32,5
	C4	1,09	1,30	652	500	0,0	0	27,2
	C5	0,97	1,02	318	421	0,0	0	22,3
	C6	1,10	0,80	313	412	0,0	0	20,7
seria D	<b>D1</b>	0,21	0,37	16,1	5,2	0	0	8,1
	<b>D2</b>	0,13	1,10	85,9	12,3	32,9	0	65,8

\* brak danych ze względu na niedostateczną ilość materiału do badań. Wyfłuszczone żywice wybrano do dalszych badań.

Współczynniki podziału dla otrzymanych polimerów zawierających kalikspirole przedstawia tabela 4.4. Wyznaczenie wartości  $K$  dla niektórych polimerów było niemożliwe ze względu na brak dostatecznej ilości materiału.

Tabela 4.4 pokazuje kilka zasadniczych zależności obserwowanych we wszystkich typach żywic. Dla każdej żywicy największą wartość współczynnika podziału obserwuje się dla jonu fluorkowego. Jest to zgodne z danymi literaturowymi, które wskazują, że kalikspirole tworzą najsilniejsze kompleksy z tym właśnie anionem, ze względu na jego mały promień jonowy i dużą gęstość elektronową (silnie skupiony ładunek ujemny w relatywnie niewielkiej objętości). Wartości współczynnika  $K_{F^-}$  wahają się jednak znacznie – od wartości około 16 do kilku tysięcy, w zależności od żywicy. Dla wszystkich żywic zawierających kaliks[4]pirole, czyli dla serii A, C i D (z wyjątkiem D2) obserwuje się zmniejszenie wartości  $K$  wraz ze wzrostem promienia jonowego anionu halogenkowego. Wartości te są na ogół mniejsze 1-2 rzędy wielkości od współczynnika podziału dla fluorków. Dla części żywic z serii C i D nie zanotowano sorpcji bromków, a dla wszystkich żywic posiadających w swojej strukturze kaliks[4]pirole nie obserwuje się sorpcji jodków. Również w tym przypadku zależność tą potwierdzają badania niezwiązanych z polimerami kaliks[4]pirolu, gdzie stwierdzono, że receptory te słabiej wiążą halogenki o większych promieniach jonowych, w szczególności kompleksowanie jodków jest znikome [65,66]. Jest to spowodowane trudnością w utworzeniu wiązania wodorowego z czteropiolowym receptorem przez obszerne aniony nieposiadające skupionego ładunku ujemnego, takie jak bromki czy jodki. Biorąc pod uwagę promienie jonowe halogenków i ich sferyczny kształt można zauważyć, że anion bromkowy ma 3,2 razy, a jodkowy ponad 4,5 razy większą objętość od anionu fluorkowego, co powoduje znaczne trudności w dotarciu tych anionów do miejsca kompleksowania.

Dla żywic A, C i D obserwuje się natomiast umiarkowane właściwości kompleksujące wobec cyjanków, mających efektywny promień jonowy zbliżony do słabo koordynowanych bromków. Pewne znaczenie może mieć tutaj geometria anionu cyjankowego, który ze względu na liniową budowę prawdopodobnie tworzy wiązanie wodorowe z kalikspirolem jednym z „końców”, ustawiając się pionowo do płaszczyzny kawerny receptora (w literaturze brak jest niestety danych krystalograficznych na temat tego typu kompleksów).

Nieco inne zależności obserwuje się w przypadku serii B, zawierającej immobilizowany kaliks[4]pirol[2]tiofen. Także w tym przypadku największe wartości  $K$  zarejestrowano dla fluorków, jednak w przeciwieństwie do pozostałych serii, wartości współczynnika podziału obszernej jonów – bromków, jodków i cyjanków są relatywnie duże. Jest to spowodowane obecnością dużej kawerny kaliks[4]pirol[2]tiofenu **42**, która jest zdolna pomieścić większe

objętościowe jony, w tym także największy jon jodkowy, co nie było możliwe w przypadku kaliks[4]piroli. W literaturze na temat kalikspirol o poszerzonych kawernach (więcej niż cztery jednostki pirolu) odnotowano znaczną koordynację jodków przez posiadające sześć jednostek pirolu kaliks[3]bipirole [128] oraz bromków przez mieszane kaliks[2]bipirolo[2]tiofeny i kaliks[2]bipirolo[2]furany [101]. Również sorpcja cyjanków przez żywice serii B jest znaczna, wartości K zbliżone są do tych dla bromków. Współczynnik podziału dla jonu cyjankowego żywicy B4 jest 1-2 rzędy wielkości większy niż dla żywic posiadających kaliks[4]pirole. Ten trend zgodny jest z danymi nt. kompleksowania cyjanków przez sześcioczłonowe dodekametylokaliks[6]pirol i heterokalikspirole zawierające tiofen, podanymi przez Kohnke i wsp. [95], którzy odnotowali o rząd wielkości większą wartość stałej tworzenia kompleksu tych związków z cyjankami w porównaniu do oktametylokaliks[4]pirolu 1.

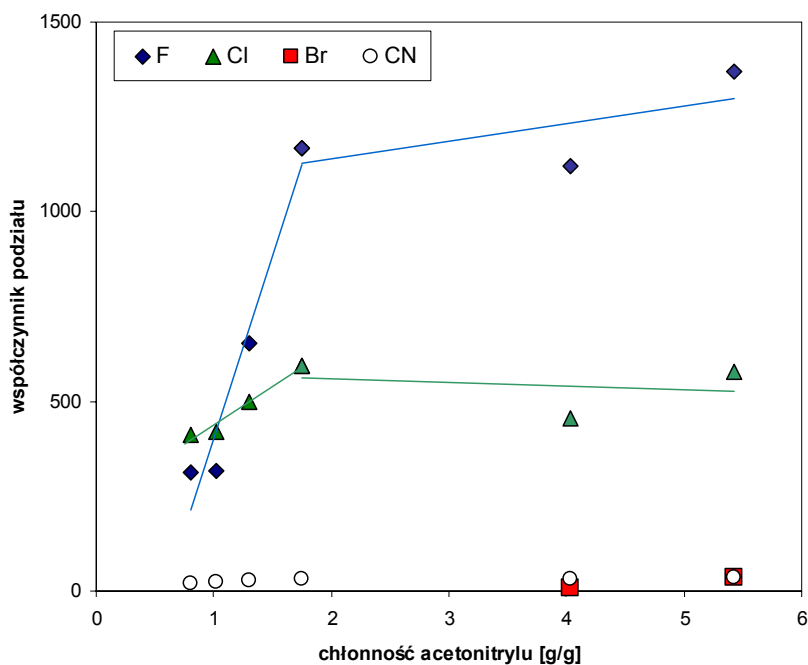
Analizując wartości współczynnika podziału w obrębie poszczególnych serii polimerów można zauważyć, że w przypadku polimerów otrzymanych przez immobilizację (seria A i B) dla wszystkich anionów wartości współczynników podziału zwiększają się wraz z zawartością ligandu w polimerze (tabela 4.4). Spowodowane jest to większą zawartością jednostek kalikspirol w jednostce masy żywicy, co bezpośrednio przekłada się na wartość K. Różnice pomiędzy wartościami K w najmniej i najbardziej obsadzonych ligandami polimerach wynoszą nawet dwa rzędy wielkości, dowodzi to, że żywice o większym „stężeniu” kalikspirol są lepszymi sorbentami badanych jonów. Obserwowane zależności mogą mieć także związek z lepszą chłonnością acetonitrylu przez dłużej modyfikowane żywice.

W przypadku serii C obserwuje się jednak wyraźną zależność właściwości sorpcyjnych od chłonności acetonitrylu przez polimery, nie zaś od zawartości ligandu. Zawartość ligandu w żywicach serii C jest podobna i wynosi około 1 mmol/g, wynika to z faktu, że zostały otrzymane z tego samego prepolimeru. Żywice te różnią się jednak znacznie chłonnością rozpuszczalników, co powiązано z czasem ich utwardzania i co świadczy o różnym stopniu usieciowania tych polimerów (punkt 4.3.2). Analizując przedstawioną na rysunku 4.20 zależność współczynnika podziału od wartości chłonności rozpuszczalnika (a więc pośrednio od stopnia usieciowania), można zauważyć, że wartości K zwiększają się wraz ze wzrostem chłonności acetonitrylu (czyli spadkiem stopnia usieciowania). Efekt ten jest dobrze widoczny dla fluorków, słabiej dla chlorków i cyjanków, natomiast sorpcję bromków odnotowano jedynie dla najslabiej usieciowanych żywic C1 i C2.

Wartości K zwiększają się do wartości chłonności  $\text{CH}_3\text{CN}$  równej około 2 g/g, a następnie pozostają stałe. Prawdopodobnie w słabo usieciowanych polimerach (C1, C2) jednostki kalikspirol mają częściową swobodę rotacji i są na tyle odsunięte od siebie, że mogą łatwo

tworzyć wiązania wodorowe, nawet z obszernymi anionami bromkowymi. Natomiast dłużej utwardzane, silnie usieciowane żywice o małej chłonności, jak C5 czy C6 mają ograniczoną zdolność sorpcji, nawet małych fluorków, ze względu na sztywną sieć polimerową i relatywnie gorszą penetrację sieci przez rozpuszczalnik. Żywice takie nie koordynują bromków ze względu na przeszkody steryczne wokół miejsca kompleksowania (wiele węzłów sieci) oraz trudności z dostępem dużych jonów do wnętrza polimerów. Tak więc słabiej usieciowane żywice mają lepsze właściwości sorpcyjne (większe wartości K), ze względu na lepszą dostępność miejsc kompleksowania dla anionów z roztworu.

Podobne zależności obserwuje się przypadku żywic D1 i D2 (tabela 4.4). Silnie usieciowana żywica D1 ( $W_{\text{CH}_3\text{CN}} = 0,37 \text{ g/g}$ ) nie jest w stanie kompleksować bromków, z tych samych powodów co żywice C5 czy C6; również wartość K dla fluorków jest niewielka (16,1). Inaczej jest w przypadku żywicy D2 o strukturze ekspandowanego żelu. W tym przypadku większa chłonność acetonitrylu (1,10 g/g) oraz związana z nią dostępność sieci dla jonów i możliwość rotacji cząsteczek kalikspirolu umożliwia sorpcję bromków ( $K = 32,9$ ) i lepsze kompleksowanie fluorków ( $K = 85,9$ ), pomimo prawie dwukrotnie mniejszej zawartości ligandu na gram żywicy w porównaniu do D1.



**Rysunek 4.20.** Zależność współczynnika podziału anionów dla żywic z serii C od chłonności acetonitrylu. Linie poprowadzono dla przejrzystości rysunku.

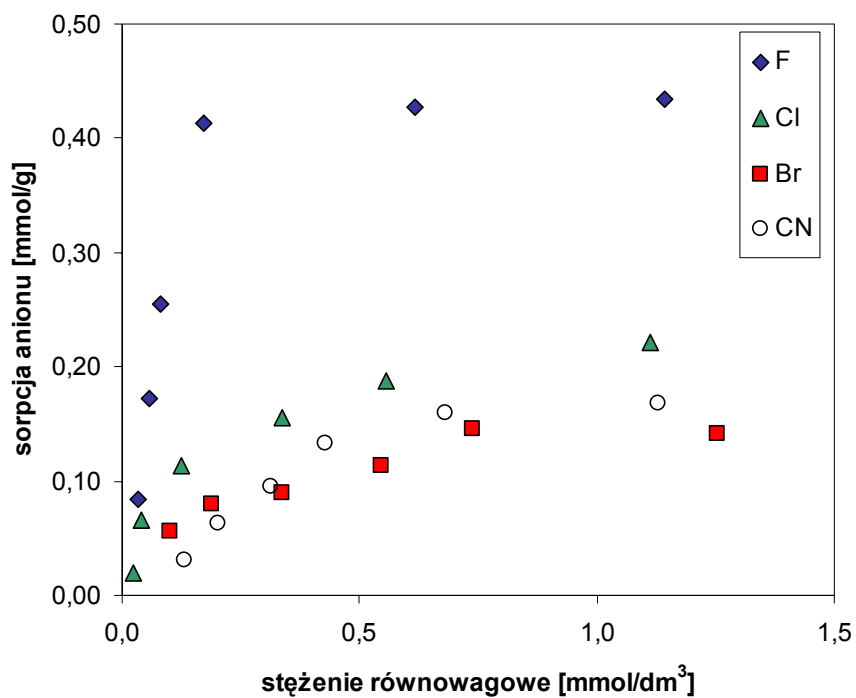
Po analizie właściwości sorpcyjnej czterech serii żywic opartej na współczynnikach podziału (punkt 4.4.1) wybrano do dalszych badań pięć żywic, reprezentujących poszczególne serie: A4, B4, C3 oraz D1 i D2 (wytłuszczone w tabeli 4.4). W przypadku żywic A4 i B4 o wyborze zdecydowały najlepsze w danej serii właściwości sorpcyjne, wyznaczone na podstawie współczynników podziału. Żywicę C3 wybrano ze względu na dobre właściwości sorpcyjne, porównywalne z żywicami C1 i C2 (rys. 4.20), które jednak nie posiadają dobrych właściwości mechanicznych (w trakcie wytrząsania kruszą się i przechodzą w proszek). W serii D w dalszych badaniach testowano obie żywice, ponieważ zawierają różne cząsteczki i posiadają różny stopień usieciowania.

#### **4.4.2. Izotermy sorpcji anionów przez żywice zawierające kalikspirole**

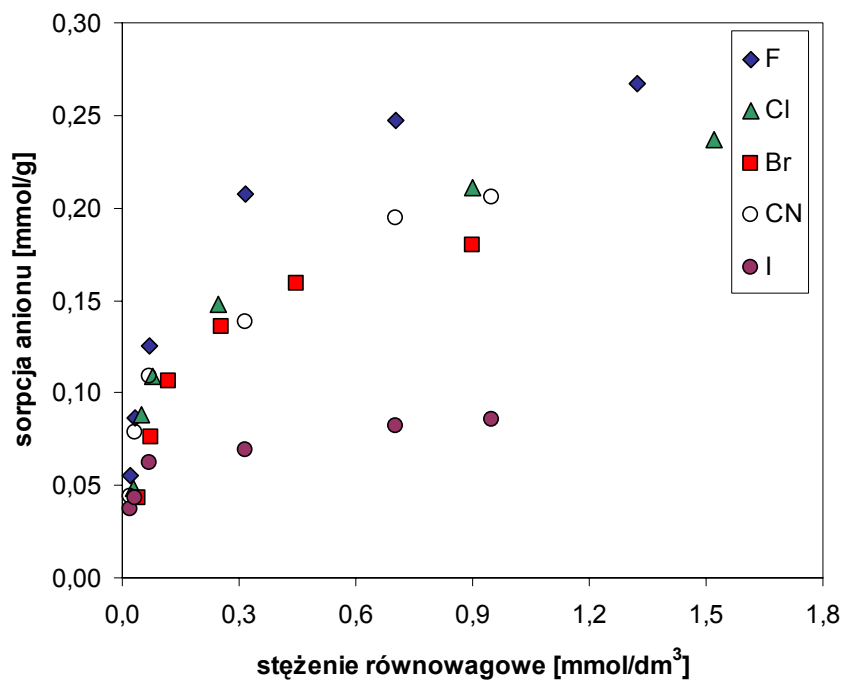
Dla wybranych na podstawie badań współczynnika podziału żywic A4, B4, C3, D1 i D2 wyznaczono izotermy sorpcji anionów z acetonitrylu. Izotermy wyznaczono w temperaturze  $22 \pm 2$  °C, wytrząsając jednakowe próbki danego polimeru z roztworami anionu w acetonitrylu o różnym stężeniu tak, aby stosunek molowy anionów w roztworze do ilości ligandu na polimerze wynosił od 0,2 do 2 (metodykę pomiaru podano w punkcie 3.3.2). Wartość sorpcji obliczono ze wzoru 3.6. Izotermy sorpcji dla wybranych żywic przedstawione są na rysunkach 4.21a-d. Dla żywic z serii D przedstawiono izotermy tylko dla fluorków, ponieważ w przypadku pozostałych anionów nie udało się uzyskać wyraźnej zależności ze względu na niską wartość sorpcji.



(a) żywica A4

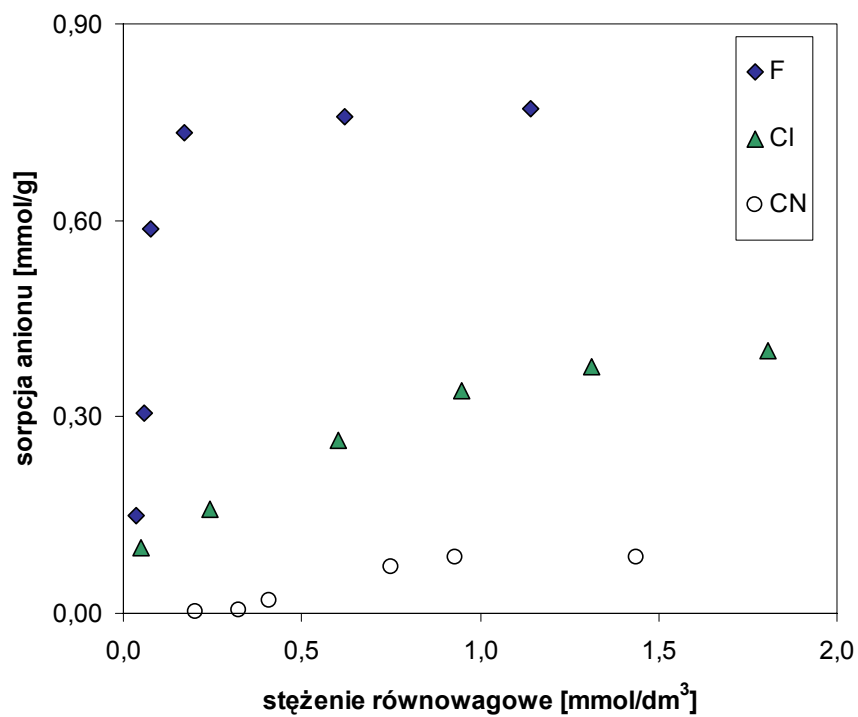


(b) żywica B4

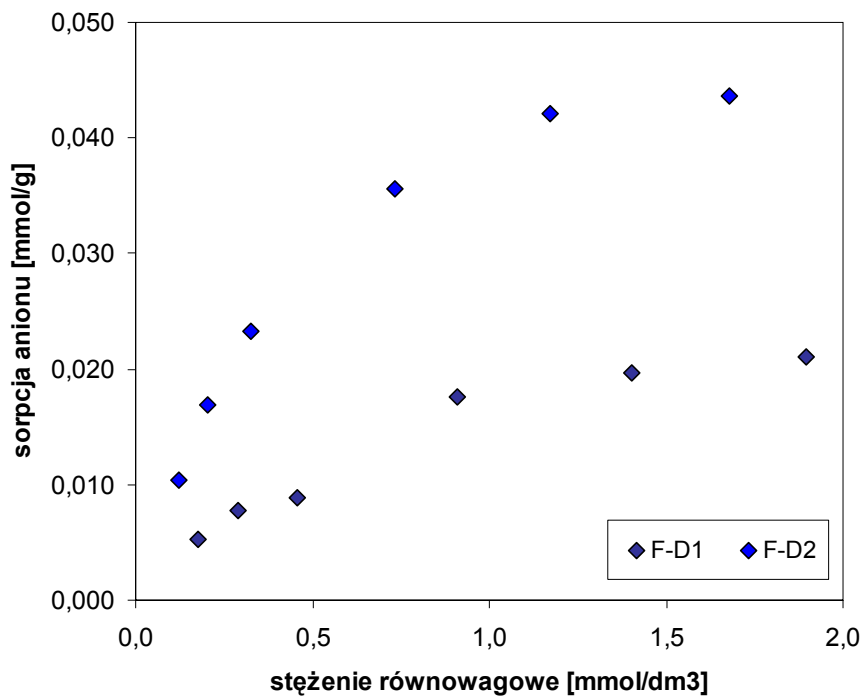


Rysunek 4.21a i b. Izotermi sorpcji anionów na żywicach A4 (a) oraz B4 (b).

(c) żywica C3



(d) żywice D1 i D2



Rysunek 4.21c i d. Izotermy sorpcji anionów na żywicach C3 (c) oraz Di i D2 (d).

Do analizy uzyskanych z izoterm danych zastosowano równanie Langmuira, opierające się na modelu chemisorpcji i postulujące tworzenie się jednocząsteczkowej warstwy adsorbentu na powierzchni adsorbentu. W przypadku sorpcji anionów na żywicach zawierających kalikspirole odpowiada to tworzeniu się kompleksów 1:1 pomiędzy anionem a ligandem.

Zmodyfikowane równanie izoterm Langmuira dla sorpcji opartej na kompleksowaniu jonów z roztworu ma w takim przypadku postać:

$$\theta = \frac{c_x}{a + c_x} \quad (4.1)$$

gdzie:

$\theta$  – ułamek miejsc kompleksowania zajętych przez aniony,

$c_x$  – stężenie jonu po sorpcji, [mmol/g],

$a$  – stałą w wymiarze [mmol/g].

Zakładając, że ułamek  $\theta$  odpowiada stosunkowi sorpcji anionu  $s$  do maksymalnej wartości sorpcji  $s_{\max}$ , oznaczającej obsadzenie wszystkich dostępnymi miejscami kompleksowania przez jony, można to równanie przekształcić do postaci:

$$s = \frac{s_{\max} \cdot c_x}{a + c_x} \quad (4.2)$$

w którym:

$s$  – sorpcja jonu przy stężeniu równowagowym  $c_x$ , [mmol/g],

$s_{\max}$  – maksymalna sorpcja jonu, [mmol/g],

$c_x$  – stężenie jonu po sorpcji, [mmol/dm<sup>3</sup>],

$a$  – stała w wymiarze [mmol/dm<sup>3</sup>].

Z powyższego równania można obliczyć maksymalną wartość sorpcji anionu na polimerze, przekształcając je do postaci liniowej:

$$\frac{1}{s} = \frac{a}{s_{\max} \cdot c_x} + \frac{1}{s_{\max}} \quad (4.3)$$

i otrzymując w ten sposób się równanie prostej, którego zmienna niezależna ma wartość  $1/c_x$  a odcięta równa jest  $1/s_{\max}$ , skąd można wyznaczyć wartość  $s_{\max}$ .

Podstawiając wyznaczone z izoterm wartości sorpcji do równania 4.3 otrzymano proste, z których wyznaczono maksymalne wartości sorpcji dla wybranych anionów przez żywice A4, B4, C3, D1 i D2, co przedstawiono w tabeli 4.5.

**Tabela 4.5.** Maksymalne wartości sorpcji anionów w acetonitrylu na wybranych polimerach.Wartości  $s_{\max}$  wyznaczono z równania 4.3.

symbol żywicy	zawartość ligandu [mmol/g]	$W_{\text{CH}_3\text{CN}}$ [g/g]	Maksymalna wartość sorpcji $s_{\max}$ [mmol/g]				
			$\text{F}^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{Br}^-$	$\text{I}^-$	$\text{CN}^-$
A4	0,61	0,54	0,436	0,223	0,158	–	0,180
B4	0,29	0,66	0,279	0,256	0,202	0,083	0,213
C3	1,00	1,75	0,774	0,420	–	–	0,085
D1	0,21	0,37	0,029	–	–	–	–
D2	0,13	1,10	0,048	–	–	–	–

Żywice A4, B4, C3 oraz D1 i D2 reprezentują dwa typy ligandów (kaliks[4]pirole o różnych grupach bocznych (A4, C3, D1, D2) oraz kaliks[4]pirol[2]tiofen (B4)) włączone do sieci polimerowej na trzy różne sposoby (immobilizacja (A4, B4), kondensacja (C3), polimeryzacja rodnikowa (D1, D2)). Możliwe jest zatem porównanie tych materiałów pod względem zarówno ich budowy jako polimeru, jak i właściwości ligandu znajdującego się w polimerze.

Przedstawione w tabeli 4.5 dane potwierdzają zależności odnotowane w poprzednim rozdziale. Największe wartości sorpcji dla wszystkich serii żywic uzyskiwane są zawsze dla jonu fluorkowego, a dla danej żywicy w miarę wzrostu promienia jonowego anionów wartości  $s_{\max}$  maleją. Porównując maksymalną wartość sorpcji fluorków oraz zawartość ligandu w danym polimerze można zauważyć, że wartość  $s_{\max}$  jest dla wszystkich polimerów mniejsza od zawartości ligandu, co oznacza, że nie wszystkie jednostki kalikspirolu w żywicy mogą być wykorzystywane do utworzenia kompleksu z anionami. Oznacza to, że w każdej żywicy istnieje część ligandów, do których niemożliwy jest dostęp anionów, ze względu na przeszkody steryczne, takie jak niekorzystne ułożenie łańcuchów polimeru w pobliżu miejsca kompleksowania czy zbyt sztywna sieć polimerowa. Najlepsze wykorzystanie ligandu obserwuje się w żywicy B4, gdzie stosunek  $s_{\max}$  do zawartości ligandu w sorpcji fluorków wynosi aż 96%. Jest to związane z relatywnie małą zawartością kalikspirolu w polimerze, w połączeniu z faktem, że znajdują się one na powierzchni kulek polimeru. Tak więc umiarkowane „upakowanie” jednostek kalikspirolu na powierzchni ligandu zapewnia dobry dostęp anionów do miejsc kompleksowania w trakcie sorpcji. Również wykorzystanie ligandu w sorpcji fluorków dla żywic A4 i C3 osiąga duże wartości (odpowiednio 71% i 77%). Dla żywicy A4 wiąże się to z obecnością kalikspirolu na powierzchni polimeru, natomiast dla C3 jest związane z równomiernym rozłożeniem ligandu w całej masie polimeru i dużą chłonnością acetonitrylu przez tą żywicę. Natomiast w żywicach serii D maksymalna wartość sorpcji anionów stanowi

tylko 14% (D1) oraz 37% (D2) zawartości ligandu, co świadczy o znacznych trudnościach w dotarciu anionów do wszystkich miejsc kompleksowania w żywicy. Wiąże się to ze znacznym stopniem usieciowania tych polimerów, szczególnie żywicy D1, zawierającej kaliks[4]pirol **43**, pełniący rolę dodatkowego środka sieciującego. Zastosowanie innego monomeru w żywicy D2 oraz zmniejszenie zawartości środka sieciującego do 1,5% DVB pozwoliło zwiększyć chłonność acetonitrylu i w rezultacie polepszyć właściwości sorpcyjne tej żywicy w stosunku do D1, nie dorównują one jednak właściwościom pozostałych typów żywic.

Analizując wartości  $s_{\max}$  w tabeli 4.5 dla innych anionów można zauważyć odnotowaną już przy analizie wartości współczynnika podziału (tabela 4.4) zależność właściwości sorpcyjnych od wielkości anionu (reprezentowanej przez jego promień jonowy), a także od budowy polimeru. Maksymalna wartość sorpcji chlorków dla żywic zawierających kaliks[4]pirol **3** (A4, C3) stanowi około połowę tej wartości dla fluorków, natomiast aniony o większych promieniach są kompleksowane w mniejszym stopniu lub wcale (jodki). Dla żywicy C3 nie odnotowano sorpcji bromków, natomiast wartość  $s_{\max}$  dla jonów cyjankowych jest niewielka (0,085 mmol/g) i oznacza wykorzystanie zaledwie około 9% miejsc kompleksowania w tej żywicy.

Niewielka sorpcja cyjanków oraz brak sorpcji bromków w żywicy C3 w porównaniu do A4, gdzie  $s_{\max}$  bromków i cyjanków jest znaczna, wiąże się z różnicami w budowie obu tych żywic. W żywicy A4 jednostki kalikspirolu znajdują się na powierzchni polimeru, co umożliwia utworzenie kompleksów nawet z dużymi anionami. Natomiast w żywicy C3, otrzymanej przez kondensację kaliks[4]pirolu **3** z formaldehydem, kawerny kalikspirolu znajdują się w masie polimeru, co utrudnia dotarcie obszernych anionów do miejsc kompleksowania, które wplątane są w sieć polimerową. Z analizy tabeli 4.5 oraz rysunku 4.20 wynika, że dla tej żywicy, o chłonności acetonitrylu równej 1,75 g/g, sorpcja chlorków (o promieniu jonowym 1,81 Å) jest wciąż duża, natomiast już większe jony: bromkowy (1,96 Å) oraz cyjankowy (promień efektywny 1,92 Å) mają trudności z utworzeniem wiązania wodorowego, co objawia się spadkiem wartości  $s_{\max}$ .

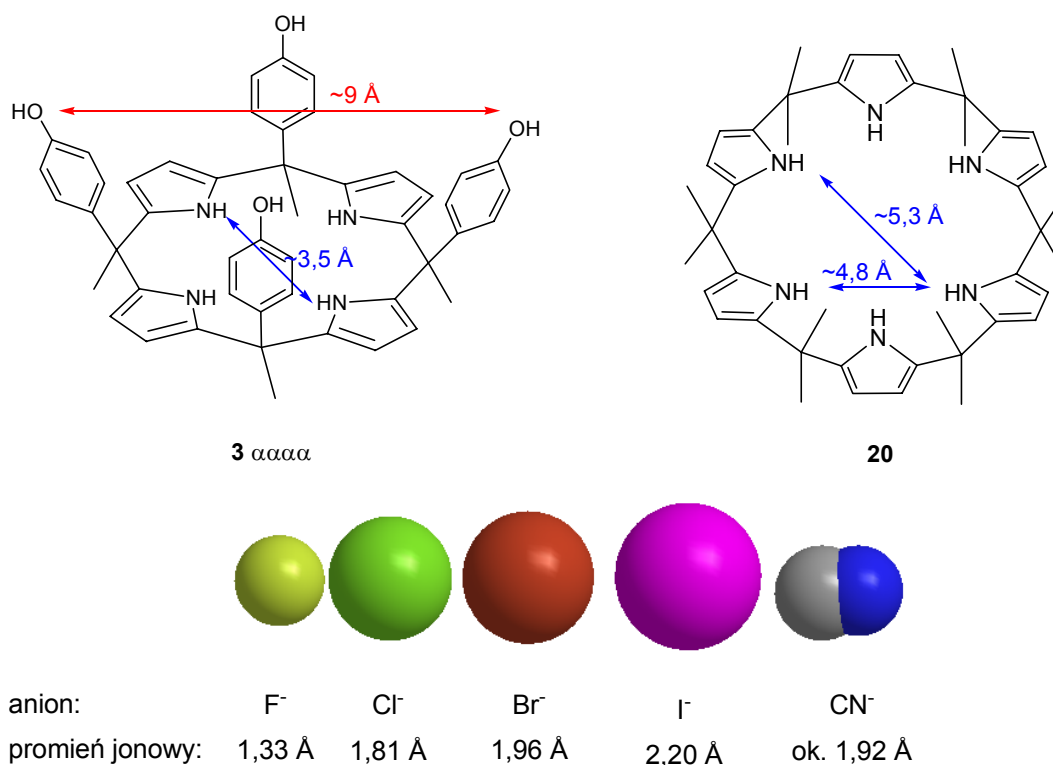
Inne zależności odnotowuje się dla żywicy B4, posiadającej związany kowalencyjnie z powierzchnią nośnika kaliks[4]pirol[2]tiofen **42**. Wartości maksymalnej sorpcji dla dużych anionów ( $\text{Br}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ) są porównywalne i niewiele mniejsze od  $s_{\max}$  dla chlorków i fluorków. Ta żywica także w umiarkowanym stopniu kompleksuje jodki; wartość  $s_{\max}$  dla  $\text{I}^-$  wynosi 0,083 mmol/g i oznacza wykorzystanie do sorpcji 29% miejsc kompleksowania (zawartość ligandu w B4 wynosi 0,29 mmol/g). Właściwości tej żywicy, jak wspomniano w rozdziale 4.4.1, wiążą się z obecnością obszerniejszego ligandu, mogącego utworzyć wiązania wodorowe z anionami o dużych promieniach.

Otrzymane z analizy izoterm sorpcji i przedstawione wyżej zależności wielkości sorpcji od relacji promień anionu – budowa kalikspirolu porównano z wielkościami kawern kalikspirolu, obliczonymi z dostępnych w literaturze danych krystalograficznych. Na rysunku 4.22a przedstawiono odległości pomiędzy protonami NH oraz odległość O...O w kaliks[4]pirolu **3** na podstawie pracy Florianiego i wsp. [84]. W literaturze nie ma danych krystalograficznych na temat wykorzystanego w niniejszej pracy kaliks[4]pirol[2]tiofenu, postanowiono więc, dla zobrazowania zależności, przedstawić odległości pomiędzy protonami NH w podobnej cząsteczce dodekametylokaliks[6]pirolu **20**, wg Kohnke i wsp. [95] (rysunek 4.22b). Biorąc pod uwagę przedstawione odległości między atomami oraz promienie jonowe podane z tabeli 4.3 można zauważyć, że dostęp dużych anionów, takich jak bromki czy cyjanki do protonów NH w kaliks[4]pirolu jest utrudniony, a jodków niemożliwy, ze względu na niedopasowanie rozmiarów kawerny do wielkości anionu. Należy przy tym zauważyć, że koordynowanie anionów przez kalikspirole nie zachodzi poprzez inkluzję anionu pomiędzy jednostki pirolu – anion w kompleksie jest położony w pewnej odległości od płaszczyzny wyznaczonej atomami azotu (płaszczyzna kawerny), a protony NH w takim kompleksie skierowane są w kierunku anionu [65,85]. Brak możliwości utworzenia kompleksu wynika więc nie tylko z rozmiarów miejsca kompleksowania, ale również z faktu, że zbliżenie się tak dużego anionu jak jodkowy do kaliks[4]pirolu wiązałoby się ze zbyt dużymi naprężeniami w cząsteczce. W przypadku kalik[6]pirolu **20**, symulującego w tym przypadku cząsteczkę kaliks[4]pirol[2]tiofenu **42**, receptor ma obszerniejszą kawernę, pozwalającą na zbliżenie się dużego anionu jodkowego (promień jonowy 2,20 Å) na tyle blisko, że możliwe jest utworzenie wiązania.

Komentarza wymaga także fakt, dlaczego w przypadku żywicy B4, dysponującej powiększoną kawerną kaliks[4]pirol[2]tiofenu, najmniejsze jony fluorkowe są wciąż najsilniej wiązane przez receptory. Turner i wsp. [93] sugerują, że w przypadku większych niż czteroczłonowe kalikspirolu silna koordynacja fluorków wynika z możliwości tworzenia kompleksów tylko z niektórymi z protonów NH, czyli z częścią kawerny kalikspirolu. Brak jest jednak w literaturze potwierdzenia tej hipotezy na podstawie danych krystalograficznych. Innym czynnikiem wpływającym na silną koordynację fluorków jest mały rozmiar anionu i jego skupiony ładunek, co pozwala anionowi F<sup>-</sup> na zbliżenie się na niewielką odległość do protonów NH, a co za tym idzie, na utworzenie trwalszego kompleksu.

Podsumowując, właściwości sorpcyjne żywic zawierających kalikspirole powiązane są zarówno z budową tych polimerów, wpływającą na dostępność anionów do miejsc kompleksowania, jak i z wielkością receptora wbudowanego w żywicę. Wykorzystanie większej cząsteczki kaliks[4]pirol[2]tiofenu umożliwiło uzyskanie właściwości sorpcyjnych wobec

jodków i zwiększyło powinowactwo żywicy do obszerniejszych anionów, takich jak bromki czy cyjanki. Największe wartości sorpcji dla fluorków (0,774 mmol/g) i chlorków (0,420 mmol/g) odnotowano jednak dla żywicy C3, składającej się wyłącznie z kaliks[4]piroli połączonych w sieć polimerową w reakcji kondensacji.



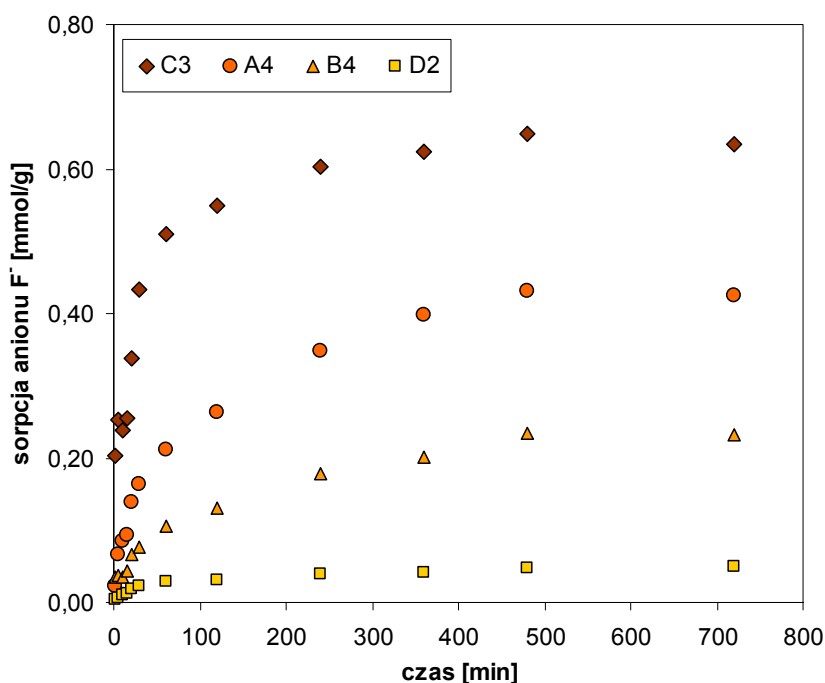
**Rysunek 4.22.** Wielkości kawern kaliks[4]pirolo **3** [84] (a) oraz dodekametylokaliks[6]pirolo **20** (jako modelu kaliks[4]pirol[2]tiofenu **42** [95]) (b) oraz porównanie rozmiarów anionów wykorzystanych w badaniach sorpcji.

#### 4.4.3. Kinetyka sorpcji anionu fluorkowego na żywicach zawierających kalikspirole

W celu zbadania wpływu budowy żywicy oraz rodzaju ligandu na szybkość procesu sorpcji anionów z roztworu w acetonitrylu przeprowadzono badania kinetyki sorpcji jonu fluorkowego z CH<sub>3</sub>CN przez żywice A4, B4, C3 oraz D2, reprezentujące trzy typy żywic (otrzymane przez immobilizację (A4, B4), kondensację (C3) oraz polimeryzację rodnikową (D4)), posiadające dwa typy ligandów (kaliks[4]pirole w żywicach A4, C3, D2 oraz kaliks[4]pirol[2]tiofen w B4). Badania przeprowadzono wytrząsając identyczne próbki danego polimeru z nadmiarem molowym anionów fluorkowych w acetonitrylu przy szybkości wytrząsania 150 cykli/min

(punkt 3.3.2). Zależność sorpcji fluorków od czasu dla wybranych żywic przedstawia rysunek 4.23.

Sorpcja anionów  $F^-$  z acetonitrylu dla wszystkich typów żywic przebiega wolno i osiąga maksymalne wartości po około 6 h od rozpoczęcia wytrząsania żywicy z roztworem anionu. Wprawdzie już po około 60 min. od rozpoczęcia procesu dla wszystkich żywic osiągnęte jest ok. 50% wartości maksymalnej sorpcji, później jednak proces przebiega wolno, co może mieć związek ze zmniejszającą liczbą dostępnych kawern kalikspiroli oraz wolnym ustalaniem się stanu równowagi pomiędzy anionami w acetonitrylu a kompleksami anion-kalikspiroli w polimerze.



**Rysunek 4.23.** Kinetyka sorpcji anionów fluorkowych na żywicach zawierających kalikspirole.

Do analizy otrzymanych danych kinetycznych zastosowano równania wynikające z drugiego prawa Ficka modelu nieskończonej objętości roztworu (ang. *infinite solution volume model*), umożliwiające wyznaczenie czynnika decydującego o szybkości procesu sorpcji [129]:

$$k_1 t = -\ln\left(1 - \frac{S_A}{S_k}\right) \quad (4.4)$$

$$k_2 t = -\ln\left(1 - \left(\frac{S_A}{S_k}\right)^2\right) \quad (4.5)$$



w których:

$k_1, k_2$  – współczynniki nachylenia prostej (pochodne stałych szybkości procesu sorpcji),

$t$  – czas,

$s_A$  – stężenie anionu po czasie  $t$ ,

$s_k$  – stężenie anionu po ostatnim pomiarze (24h).

Do równań 4.4 oraz 4.5 podstawiono otrzymane dane kinetyczne i wyznaczono metodą najmniejszych kwadratów nachylenie przybliżających te dane prostych. Wyznaczono także współczynniki korelacji liniowej ( $r^2$ ) danych z prostymi. Otrzymane wartości prezentuje tabela 4.6. Analizując wartości  $k_1$  oraz  $k_2$  można porównać szybkość procesu sorpcji dla poszczególnych typów żywic. Wartości nachylenia prostych są największe dla żywicy C3, co świadczy o najszybszym ustalaniu się stanów równowagi w przypadku tego materiału. Może to mieć związek z budową tej żywicy, która posiada jednostki kalikspiroli w całej masie i ma umiarkowany stopień usieciowania. Pozwala to anionom fluorkowym na bardziej swobodny, w porównaniu do pozostałych typów żywic, dostęp do miejsc kompleksowania. Najwolniej ustala się stan równowagi w przypadku żywicy D2, ze względu na małą zawartość ligandów i obecność sieci polimerowej komonomerów, która może przeszkadzać w dotarciu anionów do ligandów.

**Tabela 4.6.** Współczynniki nachylenia prostych oraz współczynniki korelacji liniowej dla otrzymanych danych za pomocą równań kinetycznych 4.4 i 4.5 [129].

żywica	$k_1 t = -\ln\left(1 - \frac{s_A}{s_k}\right)$ (4.4)		$k_2 t = -\ln\left(1 - \left(\frac{s_A}{s_k}\right)^2\right)$ (4.5)	
	$k_1$	$r^2$	$k_2$	$r^2$
A4	0,059	0,988	0,045	0,992
B4	0,050	0,990	0,036	0,997
C3	0,075	0,918	0,065	0,948
D2	0,046	0,898	0,033	0,947

Analizując współczynniki korelacji liniowych dla obu przedstawionych równań można określić czynnik limitujący proces sorpcji. W przypadku, gdy dla danego materiału współczynnik  $r^2$  jest bliższy jedności dla równania 4.4, etapem limitującym jest dyfuzja zewnętrzna, tzn. transport anionów z cieczy do powierzchni kulek polimeru. W przypadku, gdy korelacja jest lepsza dla równania 4.5, etapem limitującym jest dyfuzja wewnątrz ziaren polimeru.

Z otrzymanych danych wynika, że w przypadku żywic posiadających kalikspirole w całej masie polimeru (C3 oraz D2) współczynniki korelacji są wyraźnie lepsze dla równania 4.5, co wskazuje na dyfuzję do wnętrza kulek polimerowych jako etap limitujący proces sorpcji. Jest to związane z budową żywic, posiadających ligandy w całej masie oraz z trudnością w dostępie anionów do kalikspiroli położonych wewnątrz kulki polimerowej przy dużych wartościach sorpcji. Natomiast w przypadku żywic otrzymanych przez immobilizację (A4 i B4) współczynniki korelacji dla obu równań są porównywalne i nie można określić, który z etapów ogranicza szybkość sorpcji. Biorąc pod uwagę sposób otrzymywania tych żywic, będzie nim prawdopodobnie dyfuzja zewnętrzna z roztworu, bowiem jednostki kalikspiroli w tych materiałach położone są głównie na powierzchni kulek żywicy.

#### 4.4.4. Selektywność żywic zawierających kalikspirole wobec par anionów w acetonitrylu

Wobec przedstawionych w poprzednich rozdziałach zależności sorpcji anionów od relacji wielkość jonu – wielkość kawerny oraz od budowy żywicy, interesujący wydaje się wpływ obecności innych anionów w roztworze na sorpcję określonego anionu. Pozwoli to bowiem ocenić selektywność żywic wobec określonego anionu w obecności innych. Wykonano serię testów, w których na danej żywicy przeprowadzono proces sorpcji statycznej z roztworu zawierającego parę anionów: fluorkowy oraz inny anion, oba o stężeniach 1 mmol/dm<sup>3</sup>, przy czym stosunek molowy ligandów w polimerze do pary anionów wynosił 1:1:1 (ligand: F<sup>-</sup>:X<sup>-</sup>) (punkt 3.3.2). Dla każdej pary anionów i danej żywicy wyznaczono współczynnik selektywności S (zgodnie ze wzorem 3.8), będący stosunkiem współczynnika podziału dla fluorków do współczynnika podziału drugiego anionu, wyznaczonych po sorpcji pary anionów z wykorzystaniem elektrod jonoselektywnych.

**Tabela 4.7.** Współczynniki selektywności S dla par anionów F<sup>-</sup>/X<sup>-</sup> w sorpcji statycznej

para anionów	współczynnik selektywności S				
	A4	B4	C3	D1	D2
F <sup>-</sup> /Cl <sup>-</sup>	11,4	2,5	16,0	2,1	1,9
F <sup>-</sup> /Br <sup>-</sup>	31,0	3,7	90,9	∞	1,2
F <sup>-</sup> /CN <sup>-</sup>	30,8	2,1	22,8	1,5	1,1
F <sup>-</sup> /I <sup>-</sup>	∞	12,8	∞	∞	∞

Wartości współczynników selektywności dla par anionów wyznaczonych dla żywic A4, B4, C3, D1 i D2 przedstawiono w tabeli 4.7. We wszystkich przypadkach wartość współczynnika selektywności jest większa od jedności, co wskazuje, że fluorki są kompleksowane silniej niż pozostałe aniony, potwierdzając zależności wynikające z analizy współczynników podziału oraz  $s_{\max}$ , przedstawione w poprzednich rozdziałach. Najlepsze selektywności prezentują żywice A4 i C3, posiadające w swojej strukturze kaliks[4]pirol **3**, szczególnie w stosunku do dużych anionów ( $\text{Br}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ), a w przypadku  $\Gamma^-$  selektywność równa jest nieskończoności, ponieważ nie odnotowano wpływu jodków na sorpcję fluorków w warunkach tego eksperymentu (stężenia obu jonów  $1 \text{ mmol/dm}^3$ ). W przypadku pary  $\text{F}^-/\text{Br}^-$  w sorpcji na żywicy C3, pomimo braku sorpcji bromków w eksperymencie z pojedynczym jonem w roztworze (z powodu braku dostępności kawern kalikspirolu dla  $\text{Br}^-$ ), odnotowano niewielki wpływ tych anionów na sorpcję fluorków ( $S=90,9$ ). Współczynnik selektywności dla tej samej pary na żywicy A4 jest około trzykrotnie mniejszy, ponieważ zachodzi tam sorpcja jonów bromkowych związana z obecnością kalikspirolu na powierzchni kulek polimeru.

W przeciwieństwie do pozostałych typów żywic, w przypadku B4 odnotowano wpływ obecności jodków na sorpcje fluorków ( $S=12,8$ ), co wynika z możliwości kompleksowania tych anionów przez obecny w tej żywicy kaliks[4]pirol[2]tiefen. Współczynniki selektywności B4 dla innych anionów ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ) są niewielkie w porównaniu do A4 i C3, co związane jest ze zwiększonym powinowactwem obecnego tam ligandu do obszerniejszych anionów (punkt 4.4.2).

W przypadku żywic otrzymanych przez polimeryzację rodnikową kaliks[4]pirolu (D1 i D2) współczynniki selektywności są niewielkie i wynikają z ogólnie słabych właściwości sorpcyjnych tych materiałów i trudności, szczególnie w przypadku D1, w dostępnym miejscu do miejsc kompleksowania.

Przedstawione możliwości selektywnej sorpcji anionu  $\text{F}^-$  w obecności innych anionów zależą zatem zarówno od sposobu otrzymywania materiału, co szczególnie objawia się w przypadku żywic D1, D2 oraz C3 (bromki), jak i budowy ligandu, która wpływa szczególnie na selektywność kompleksowania  $\text{F}^-$  w obecności jodków i innych dużych anionów na żywicy B4. W przypadku żywic zawierających kaliks[4]pirole możliwa jest separacja fluorków od jodków, nie stwierdzono bowiem wpływu tych ostatnich na kompleksowanie fluorków. W innych przypadkach możliwy byłby rozdział par anionów  $\text{F}^-/\text{X}^-$  z selektywnością określoną budową polimeru czy typem ligandu, ale należałoby także wziąć pod uwagę wzajemne stężenia anionów, szczególnie gdy jon „balastowy” występuje w nadmiarze.

#### 4.4.5. Podsumowanie

Przedstawione w rozdziale 4.4 wyniki badań nad właściwościami sorpcyjnymi polimerów zawierających kalikspirole wskazują na znaczne powinowactwo tych materiałów do anionów w środowisku niewodnym. Oznacza to, że udało się wykorzystać znane metody otrzymywania polimerów do uzyskania żywic chelatujących o założonych właściwościach, wynikających z obecności wbudowanych fragmentów kalikspiroli. Przeprowadzone badania sorpcji anionów z acetonitrylu wykazały, zgodny z danymi literaturowymi, następujący szereg powinowactwa żywic zawierających kaliks[4]pirole (serie A, C, i D) do badanych anionów:



Natomiast w przypadku żywic zawierających zaimmobilizowany kaliks[4]pirol[2]tiofen **42** szereg ten jest następujący:



We wszystkich przypadkach odnotowano najsilniejszą wiązanie fluorków przez żywice, biorąc pod uwagę zarówno współczynniki podziału jak i wartości maksymalnej sorpcji anionu (w mmol/g) wyznaczone z izoterm sorpcji. Wynika to najmniejszych, spośród badanych anionów, rozmiarów tego jonu oraz jego skupionego ładunku, co pozwala na utworzenie trwałych kompleksów z kalikspirołami w polimerze.

Badania przeprowadzone przy nadmiarze molowym ligandu w stosunku do anionów w roztworze ujawniły zależność – w przypadku serii C i D – właściwości sorpcyjnych od chłonności acetonitrylu, która jest funkcją stopnia usieciowania materiału. Struktura słabiej usieciowanych żywic ułatwia dostęp anionów do miejsc kompleksowania i utworzenie kompleksów, natomiast zwiększenie stopnia usieciowania przez wydłużenie czasu utwardzania (seria C) bądź zastosowanie monomerów wielofunkcyjnych (żywica D1) powoduje spadek wartości sorpcji i trudności w dostępie większych anionów do ligandów.

Stwierdzono także wyraźną zmianę właściwości sorpcyjnych przy zastosowaniu polimerów posiadających wbudowaną sześcioczołową kawernę kaliks[4]pirol[2]tiofenu. Z danych nt. maksymalnej sorpcji anionów (tabela 4.5) wynika, że w przypadku większego ligandu uzyskuje się możliwość koordynacji dużych anionów niemających skupionego ładunku (jodki, bromki, cyjanki), jednak skutkuje to gorszymi współczynnikami selektywności (tabela 4.7).

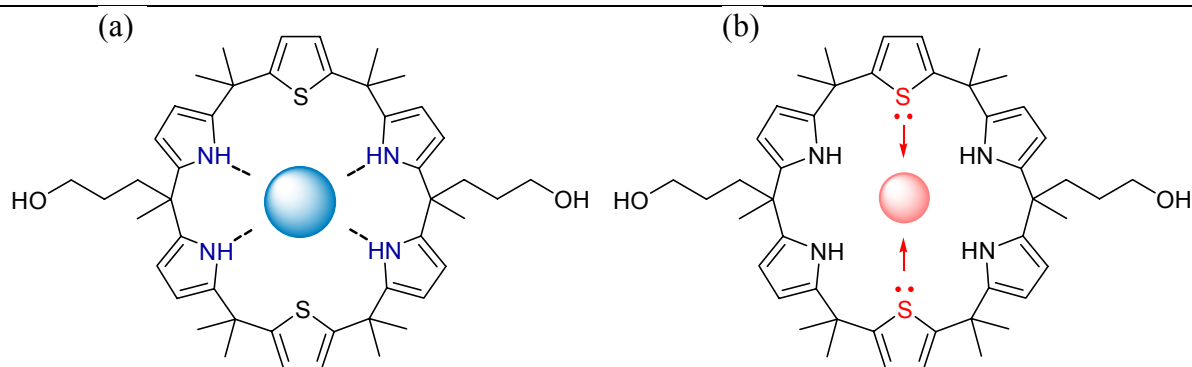
Zebrane w tabeli 4.5 wartości maksymalnej sorpcji pozwalają także ocenić efektywność różnych sposobów otrzymywania żywic. Na uwagę zasługują serie B oraz C. Otrzymywanie żywic posiadających w swojej strukturze kalikspirole metodą kondensacji z formaldehydem (żywica C3) pozwoliło na otrzymanie materiału o największych wartościach sorpcji fluorków

(0,774 mmol/g) i chlorków (0,420 mmol/g). Żywica B4 natomiast charakteryzuje się największym stopniem wykorzystania ligandu, który wynosi 96% w przypadku sorpcji fluorków. Uzyskano to dzięki umiarkowanemu obsadzeniu nośnika ligandami kaliks[4]pirol[2]tiofenu, co ułatwia dostęp anionów do miejsc kompleksowania. Najmniej efektywna wydaje się metoda otrzymywania żywic przez rodnikową kopolimeryzację monomerów kalikspirolu z metakrylanem metylu (seria D), która daje materiały o małych zawartościach ligandów na jednostkę masy, małym stopniu wykorzystania ligandów w trakcie sorpcji oraz słabych selektywnościach.

#### 4.5. WŁAŚCIWOŚCI SORPCYJNE POLIMERÓW ZAWIERAJĄCYCH KALIKS[4]PIROL[2]TIOFEN WOBEC KATIONÓW W ROZTWORACH WODNYCH

W rozdziałach 4.1 oraz 4.2 przedyskutowano wybór do niniejszej pracy kaliks[4]pirol[2]tiofenu **42** jako jednego z ligandów, który kowalencyjnie związane we stałym nośnikiem (żywicy serii B). Wykorzystanie powiększonej w stosunku do kaliks[4]pirolu kawerny tego ligandu pozwoliło, zgodnie z przyjętymi założeniami, na zmodyfikowanie właściwości sorpcyjnych otrzymanych z udziałem tego związku żywic chelatujących – żywica B4 uzyskała zdolność kompleksowania obszernych anionów jodkowych, a współczynniki podziału innych dużych anionów były większe niż w pozostałych seriach żywic (tabela 4.4).

Powiększenie miejsca kompleksowania we wspomnianym ligandzie nastąpiło poprzez wprowadzenie do makrocyklu fragmentów tiofenu – analogu pirolu posiadającego atom siarki w miejsce grupy NH. Uzyskany w ten sposób związek, oprócz powiększonej kawerny, posiada także specyficzne właściwości wynikające z obecności atomów siarki w cząsteczce. Atom siarki, zgodnie z teorią twardych i miękkich kwasów i zasad (ang. *Hard and Soft Acid/Base Theory, HSAB*) Pearsona [38], jest miękką zasadą, posiadającą łatwo polaryzowalną parę elektronową, która ma tendencję do tworzenia kompleksów z miękkimi kwasami, do których zalicza się między innymi kationy metali o dużym promieniu jonowym, posiadające łatwo polaryzowalny ładunek i łatwo zmieniające stopień utlenienia. Wbudowane w kalikspirol fragmenty tiofenu są zatem donorami par elektronowych, mogących kompleksować kationy metali o określonej wielkości, wynikającej z geometrii makrocyklicznego ligandu (rysunek 4.24). Selektywność takiego ligandu wobec kationów metali może bowiem zależeć, przynajmniej w pewnym stopniu, od wzajemnej relacji pomiędzy wielkością kawerny i kationu koordynowanego przez atomy siarki.



**Rysunek 4.24.** Schematyczna prezentacja możliwości kompleksowania anionów (a) oraz kationów (b) przez kaliks[4]pirol[2]tiofen **42**.

Jak wspomniano w części literaturowej (punkt 1.3.6), znanych jest szereg heterokalikspirol (posiadających w cząsteczce oprócz kalikspirolu inne pierścienie heteroaromatyczne, np. furanu i tiofenu), jednak fakt, że tego typu ligandy posiadają właściwości koordynowania zarówno kationów w środowisku wodnym jak i anionów w środowisku niewodnym nie były szczegółowo badane. Kierując się przytoczonymi wyżej przesłankami wynikającymi z budowy ligandu zbadano możliwości kompleksowania kationów metali w roztworach wodnych przez zaimmobilizowany na nośniku kaliks[4]pirol[2]tiofen **42**. Do badań wybrano żywicę B4, posiadającą 0,29 mmol ligandu/g, której syntezę opisano w punkcie 4.3.1. Metodę badań sorpcji kationów przedstawiono w punkcie 3.3.3.

#### 4.5.1. Ocena właściwości sorpcyjnych żywicy B4 wobec kationów metali, wyznaczenie współczynników podziału

W pierwszym etapie badań właściwości sorpcyjnych określono współczynniki podziału wybranych kationów metali na żywicy B4 w sorpcji statycznej z roztworów soli metali o stężeniu  $1 \cdot 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup> w buforze octanowym. Zastosowano przy tym 10-krotny nadmiar molowy ligandu w stosunku do kationu w roztworze, co pozwoliło – podobnie jak w przypadku sorpcji anionów – określić, które z kationów wykazują najsilniejsze powinowactwo do zaimmobilizowanego na nośniku kaliks[4]pirol[2]tiofenu. Badania sorpcji przeprowadzono z roztworów metali w 0,1 M buforze octanowym o pH = 3,7, co – z jednej strony pozwoliło uniknąć wytrącania wodorotlenków metali z roztworu a z drugiej – nie powodowało tworzenia się stabilnych jonów kompleksowych metali, np. z chlorkami, co ma miejsce w przypadku małych wartości pH.

Do badań wybrano kationy metali przejściowych (włączając kationy metali szlachetnych): miedziowce (Cu(II), Ag(I), Au(III)), niklowce (Ni(II), Pd(II), Pt(II), Pt(IV)) oraz cynkowce (Zn(II), Cd(II), Hg(II)). W obrębie tych grup wraz ze wzrostem masy atomowej zmienia się charakter kationów z średnio twardych (Ni(II), Cu(II), Zn(II)) na miękkie (Pt(II), Pt(IV), Au(III), Hg(II)). Do badań wybrano także będące miękkimi kwasami Tl(I) oraz Pb(II). W tabeli 4.8 przedstawiono współczynniki podziału w sorpcji statycznej kationów na żywicy B4 przy 10-krotnym molowym nadmiarze ligandu dla wybranych kationów. Przedstawiono także promienie jonowe poszczególnych kationów wg Shannona [130].

Analiza przedstawionych danych wskazuje na wyraźne silne powinowactwo żywicy B4 do kationów metali szlachetnych: platyny na II i IV stopniu utlenienia, Au(III), Ag(I) oraz Pd(II). Współczynniki podziału dla tych kationów są 2-3 rzędy wielkości większe od wartości K dla pozostałych kationów. Jest to wynik zgodny z przedstawionymi wyżej zależnościami zakładającymi tworzenie kompleksów pomiędzy atomem siarki w ligandzie (miękką zasadą) a łatwo polaryzowalnymi kationami (miękkie kwasy). Również zgodnie z oczekiwaniami relatywnie twarde kationy, jakie jak Cu(II), Ni(II) oraz Zn(II) są słabo koordynowane przez żywicę, co przekłada się na małe wartości K. Zastanawiają natomiast niewielkie wartości współczynnika podziału dla wyraźnie miękkich kationów takich jak Cd(II), Pb(II) oraz Tl(I). W przypadku tych kationów słabe koordynowanie może być wynikiem niekorzystnej relacji wielkości kationu do wielkości kawerny kaliks[4]pirol[2]tiofenu. Kationy kadmu(II), ołowiu(II) oraz talu(I) mają wyraźnie większe promienie jonowe (odpowiednio 0,95, 1,19 i 1,50 Å) od dobrze sorbowanych kationów metali szlachetnych (około 0,8 Å), co nie pozwala kationom tych metali na utworzenie stabilnego kompleksu w pobliżu kawerny kaliks[4]pirol[2]tiofenu, który musiałby powstawać nie tylko z udziałem atomów siarki ale także innych atomów wchodzących w skład sfery koordynacyjnej kationu metalu.

Wydaje się zatem, że za zdolność koordynacji kationów przez zastosowany w żywicy B4 ligand odpowiedzialne są dwa czynniki: charakter kationu (jego twardość zgodnie z teorią HSAB) oraz promień jonowy. Z przedstawionych w tabeli 4.7 danych wynika, że kaliks[4]pirol[2]tiofen silnie koordynuje miękkie kationy (co wynika z obecności atomów siarki) o relatywnie małym promieniu jonowym, co pozwala na zbliżenie kationu metalu oraz atomów i jonów wchodzących w skład sfery koordynacyjnej atomu centralnego i utworzenie stabilnego kompleksu. Natomiast twarde kationy Cu(II), Ni(II) czy Zn(II), pomimo małych promieni jonowych (ok. 0,7 Å) są słabo wiązane przez żywicę.

Wyjątkiem od tak zdefiniowanej reguły jest kation srebra(I), który pomimo wyraźnie większego promienia jonowego w porównaniu do innych metali szlachetnych (1,15 Å) wykazuje

dużą wartość współczynnika podziału w przedstawionych warunkach sorpcji. W tym przypadku prawdopodobnie reguły wynikające z teorii HSAB przeważają nad niedopasowaniem wielkości kationu i kawerny ligandu.

**Tabela 4.8.** Współczynniki podziału w sorpcji statycznej kationów metali na żywicy B4 przy 10-krotnym nadmiarze molowym ligandu w stosunku do kationów w roztworze.

kation	promień jonowy* [Å]	współczynnik podziału K
Cd(II)	0,95	2,15
Pb(II)	1,19	3,53
Tl(I)	1,50	14,6
Ni(II)	0,69	24,5
Cu(II)	0,73	54,3
Zn(II)	0,74	66,7
Hg(II)	1,02	640
Pd(II)	0,86	$2,07 \cdot 10^4$
Pt(II)	0,625	$3,00 \cdot 10^4$
Ag(I)	1,15	$3,11 \cdot 10^4$
Au(III)	0,85	$3,97 \cdot 10^4$
Pt(VI)	0,80	$5,58 \cdot 10^4$

\* dane zaczerpnięte z [130]

Zaprojektowany do niniejszej pracy ligand o poszerzonej kawernie – kaliks[4]pirol[2]tiofen **42** – umożliwił nie tylko kompleksowanie anionów w acetonitrylu, ale także, dzięki obecności fragmentów tiofenu w cząsteczce, wykazał zdolność tworzenia kompleksów z kationami metali szlachetnych, co czyni go interesującym obiektem do dalszych badań. W następnych punktach przedstawiono izotermę sorpcji kationów metali szlachetnych na żywicy B4, kinetykę sorpcji, selektywność badanej żywicy oraz badania stabilności żywicy w cyklach sorpcja-desorpcja.

#### 4.5.2. Izotermę sorpcji kationów metali szlachetnych na żywicy B4

Na podstawie przedstawionych w punkcie 4.5.1 zależności wybrano do dalszych badań najlepiej koordynowane przez żywicę B4 kationy, którymi okazały się kationy metali szlachetnych – platyny na II i IV stopniu utlenienia, palladu(II), srebra(I) oraz złota(III). Izotermę sorpcji tych kationów wyznaczono w temperaturze  $22 \pm 2$  °C, wytrząsając jednakowe



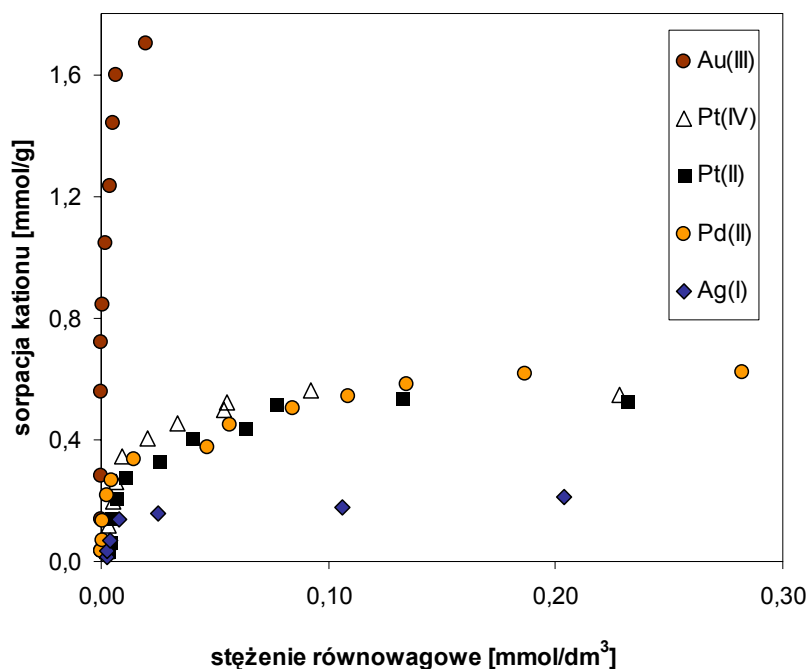
próbki danego polimeru z roztworami soli metali o różnym stężeniu w buforze octanowym tak, aby stosunek molowy anionów w roztworze do ilości ligandu na polimerze wynosił od 0,1 do 10 (metodykę pomiaru podano w punkcie 3.3.3). Izotermę sorpcji przedstawia rysunek 4.25.

**Tabela 4.9.** Maksymalne wartości sorpcji kationów metali szlachetnych na żywicy B4 wyznaczone z równania Langmuira (4.3).

kation	maksymalna wartość sorpcji $s_{\max}$ [mmol/g]
Ag(I)	0,260
Pt(II)	0,553
Pt(IV)	0,597
Pd(II)	0,614
Au(III)	ok 1.7*

\* wartość oszacowana z wykresu izotermy.

Z otrzymanych punktów pomiarowych, podobnie jak w przypadku sorpcji anionów wyznaczono maksymalną wartość sorpcji kationów z wykorzystaniem zmodyfikowanego równania Langmuira, omówionego w punkcie 4.4.2 (równanie 4.3). Wartości te przedstawia tabela 4.9.



**Rysunek 4.25.** Izotermę sorpcji kationów metali szlachetnych na żywicy B4 w temperaturze  $22 \pm 2$  °C

Z uzyskanych danych wynika, że maksymalna sorpcja kationów Pd(II), Pt(II) oraz Pt(IV) wynosi około 0,6 mmol/g, co jest wartością około dwukrotnie większą od zawartości ligandu w polimerze (0,29 mmol/g). Wskazuje to na tworzenie się kompleksów typu 1:2 pomiędzy ligandem a kationami tych metali, co wydaje się uzasadnione biorąc pod uwagę obecność dwóch atomów siarki w każdej cząsteczce kaliks[4]pirol[2]tiofenu. Maksymalna wartość sorpcji srebra(I) jest natomiast około połowę mniejsza (0,260 mmol/g) i zbliżona liczbowo do zawartości ligandu, co może wskazywać, że w tym przypadku tworzą się kompleksy typu 1:1. Wydaje się to uzasadnione ze względu na dość duży promień jonowy kationu srebra(I) (1,15 Å), co powoduje, że tylko jeden kation może w pobliżu ligandu utworzyć kompleks a nie dwa, jak to ma miejsce w przypadku mniejszych kationów Pd(II), Pt(II) i Pt(IV). Warto także zauważyć, że nie odnotowano znaczących różnic w kompleksowaniu kationów platyny(II) i platyny (IV), pomimo różnych stopni utlenienia i związanych z tym wielkości promieni jonowych. Z tego powodu w dalszej części pracy badano jedynie Pt(IV).

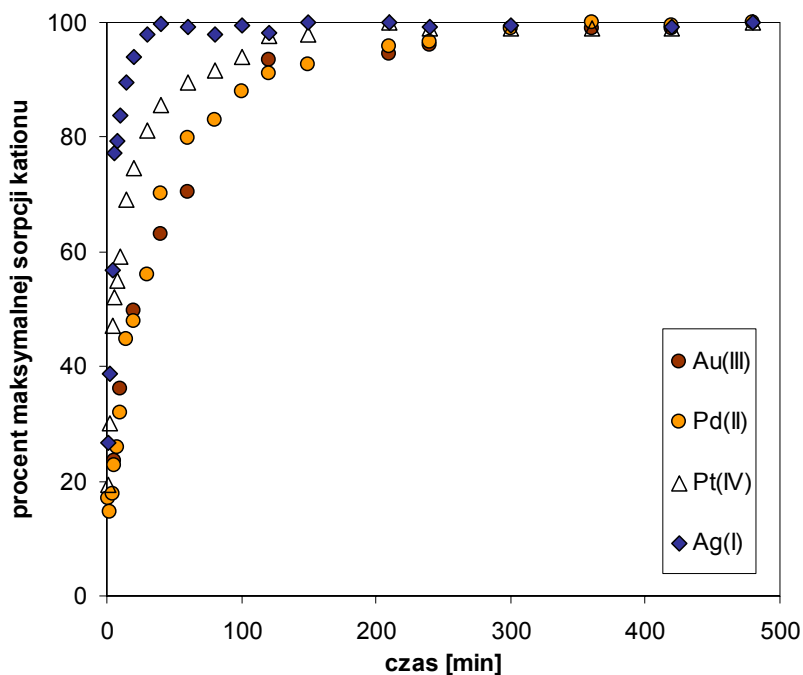
Osobnej uwagi wymaga sorpcja złota(III) na żywicy B4, która wydaje się przebiegać według innego mechanizmu niż w przypadku pozostałych anionów. W trakcie wyznaczania izotermy obserwowano całkowitą sorpcję złota z roztworu, nawet przy dużych nadmiarach molowych kationu Au(III) względem ligandu na polimerze. Nawet w przypadku 10-krotnego nadmiaru molowego kationu złota(III) (przy stężeniu metalu wynoszącym 650 mg Au/dm<sup>3</sup>) po 24 godzinach sorpcji odnotowana wartość stężenia równowagowego była bliska zeru, co dało wyraźnie różny od pozostałych przebieg izotermy sorpcji (rys. 4.25). W tym przypadku nie było możliwe wyznaczenie maksymalnej wartości sorpcji z wykorzystaniem równania Langmuira, ponieważ otrzymane dane nie spełniały równania prostej (4.3). Wartość  $s_{\max}$  oszacowano z przebiegu izotermy na około 1,7 mmol Au/g żywicy (335 mg Au/g żywicy). Tak duża wartość sorpcji nie może być przypisana wyłącznie obecności ligandu na polimerze i związanej z tym koordynacji kationu, bowiem przewyższa kilkakrotnie zawartość ligandu (0,29 mmol/g).

Dodatkowo, zaobserwowano osadzanie się czarnego nalotu na powierzchni kulek żywicy B4 po sorpcji złota. Osad ten nie rozpuszcza się w kwasach mineralnych, rozpuszcza się natomiast łatwo w 5% roztworze cyjanku potasu, co wskazuje na obecność złota zredukowanego do formy metalicznej. Przypuszczenia te potwierdziło badanie XPS powierzchni próbek, które potwierdziło brak trójwartościowego złota na powierzchni, a wskazało na obecność złota(I) lub złota(0) (załącznik 1.11). Biorąc pod uwagę nierozpuszczalność osadu w kwasach i jego roztwarzanie się w roztworze KCN można z dużym prawdopodobieństwem stwierdzić, że w trakcie sorpcji kationu złota na żywicy zawierającej kaliks[4]pirol[2]tiofen **42** następuje proces redukcji trójwartościowego złota do postaci metalicznej. Wiadomo, że złoto(III) ulega łatwo

redukcji do niższych stopni utlenienia. Proces zachodzący w przypadku badanej żywicy jest niewątpliwie związany z obecnością kaliks[4]pirol[2]tiofenu na powierzchni kulek, jednak jego istota pozostaje niejasna. Mógłby być on związany z utlenianiem atomów siarki w tiofenie z wytworzeniem sulfotlenków, jednak nie potwierdziły tego badania IR żywicy przed i po sorpcji złota (załącznik 1.12). Proces taki musiałby także wiązać się z dezaktywacją właściwości sorpcyjnych żywicy, czego nie stwierdzono (*vide infra*). Niewątpliwie można natomiast stwierdzić, że w trakcie sorpcji złota (III) na żywicy B4 zachodzi proces jego redukcji do formy metalicznej, katalizowany ligandami obecnymi na powierzchni kulek polimeru. Warto zauważyć, że uzyskiwane duże wartości sorpcji złota z roztworu (nawet ponad 330 mg Au/g żywicy) czynią żywicę B4 materiałem dogodnym do odzyskiwania złota z roztworów.

#### 4.5.3. Kinetyka sorpcji metali szlachetnych na żywicy B4

Na rysunku 4.26 przedstawiono procentową wartość maksymalnej sorpcji kationów Au(III), Pt(IV), Pd(II) oraz Ag(I) w funkcji czasu. Kinetykę wyznaczono wytrząsając identyczne próbki polimeru z roztworem o 10-krotnym nadmiarze molowym kationów względem ligandów na żywicy, zgodnie z punktem 3.3.3. Maksymalna wartość sorpcji osiągnięta jest dla większości kationów po kilku godzinach od rozpoczęcia procesu sorpcji, choć w przypadku srebra(I) już po około 30 minutach obserwuje się prawie 100% wartości maksymalnej sorpcji. Wszystkie kationy są szybko kompleksowane w pierwszych minutach od rozpoczęcia kontaktu z żywicą (50% wartości  $s_{max}$  osiągnięte jest w pierwszych 5-20 minutach), później szybkość sorpcji maleje, co związane jest z ograniczoną ilością pozostałych wolnych miejsc kompleksowania. Maksymalne wartości sorpcji osiągnięte są dla wszystkich kationów po około 5 godzinach od rozpoczęcia sorpcji. Zastosowanie zaprezentowanych w punkcie 4.4.3 równań kinetycznych 4.5 oraz 4.5 nie pozwoliło na wyraźne określenie, który z kationów jest najszybciej sorbowany, bowiem otrzymane wartości nachylenia prostych są, w granicach błędu pomiaru, porównywalne.



Rysunek 4.26. Kinetyka sorpcji metali szlachetnych na żywicy B4.

#### 4.5.4. Selektywność w sorpcji par kationów na żywicy B4

W poprzednich rozdziałach odnotowano znaczne powinowactwo immobilizowanego kaliks[4]pirol[2]tiofenu do metali szlachetnych, stwierdzono także duże wartości sorpcji złota(III). W celu wyznaczenia selektywności żywicy B4 wobec metali szlachetnych przeprowadzono badania sorpcji statycznej par kationów. W tym celu wytrząsano spęczniony polimer z roztworem zawierającym parę kationów w buforze octanowym o  $\text{pH} = 3,7$  (z wyjątkiem pary  $\text{Au(III)/Ag(I)}$ , *vide infra*) w taki sposób, że stosunek molowy ligandu i kationów w roztworze wynosił 1:2:2 (ligand:kation1:kation2) (punkt 3.3.3). Dla każdej pary kationów wyznaczono ze wzoru 3.8 współczynnik selektywności  $S$ , będący stosunkiem współczynnika podziału dla pierwszego kationu do współczynnika podziału drugiego kationu. Współczynniki selektywności wyznaczone w ten sposób przedstawiono w tabeli 4.10.

Złoto(III) w parze z pozostałymi badanymi kationami metali szlachetnych jest preferowane przez żywicę zawierającą kaliks[4]pirol[2]tiofen, współczynniki selektywności wynoszą od 26,0 dla  $\text{Au(III)/Pt(IV)}$  do 130 dla pary  $\text{Au(III)/Ag(I)}$ . Jest to prawdopodobnie spowodowane specyficznym mechanizmem sorpcji złota na żywicy B4, polegającym na redukcji do  $\text{Au(0)}$  i osadzaniu warstewki metalu na powierzchni polimeru, odmiennym od pozostałych anionów, które są koordynowane przez kawernę kalikspirolu. Należy zwrócić uwagę na badania dla pary kationów  $\text{Au(III)/Ag(I)}$ , które przeprowadzono nie w buforze octanowym jak dla pozostałych

par kationów, ale w 2,5 M kwasie solnym, ponieważ w przeciwnym wypadku dochodzi do wytrącania osadu AgCl, ze względu na obecność chlorków pochodzących od zastosowanej soli złota (AuCl<sub>3</sub>). W silnym kwasie warunki sorpcji są zdecydowanie różne od buforu octanowego o pH = 3,7, srebro i złoto istnieją tam bowiem w postaci trwałych anionów kompleksowych AgCl<sub>2</sub><sup>-</sup> i AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup>. Otrzymany wynik (S = 130) wskazuje na lepsze powinowactwo żywicy do złota, które w tych warunkach jest redukowane, co musi się wiązać z rozpadem kompleksu AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup> i oddziaływaniem z kawerną kaliks[4]pirol[2]tiofenu.

**Tabela 4.10.** Współczynniki selektywności S dla par kationów metali szlachetnych w sorpcji statycznej na żywicy B4

para kationów	współczynnik selektywności S
<b>Au(III)/Ag(I)*</b>	130
<b>Au(III)/Pd(II)</b>	53,9
<b>Au(III)/Pt(IV)</b>	26,0
<b>Pd(II)/Pt(IV)</b>	2,4

\* współczynnik selektywności wyznaczono w 2,5 M kwasie solnym, aby uniknąć wytrącania AgCl.

Przedstawione dane wskazują na możliwość selektywnego wydzielania złota z roztworów zawierających inne metale szlachetne, co może mieć zastosowanie np. do wydobywania złota z rud lub szlamów pogalwanicznych. Warto przy tym zauważyć, że żywica nie nadaje się do rozdzielenia platyny i palladu, współczynnik selektywności dla pary Pd(II)/Pt(IV) wynosi bowiem jedynie 2,4.

#### 4.5.5. Wymywanie zasorbowanych metali z żywicy B4

Zaprezentowane w poprzednich rozdziałach właściwości sorpcyjne żywicy zawierającej kaliks[4]pirol[2]tiofen dają możliwość usuwania metali szlachetnych z roztworów. Umożliwia to zateżnienie pożądanego metalu, a w tym celu po sorpcji stosuje się jego wymywanie odpowiednim eluentem o składzie i stężeniu dobranymi tak, aby możliwie najmniejszą objętością eluenta wymyć określony jon, pozostawiając na sorbencie ewentualne inne jony, które mogły zostać razem z nim zabsorbowane.

Żywica B4 sorbuje złoto(III) powodując jego osadzanie się na powierzchni w formie metalicznej, natomiast inne metale koordynowane są przez obecny na żywicy ligand i pozostają na żywicy w postaci kompleksów. Najczęściej wykorzystywanymi eluentami do wymywania

metali z sorbentów są kwasy mineralne, a w przypadku metali szlachetnych także roztwory tiomocznika, który tworzy z nimi kompleksy. Ze względu na stwierdzone osadzanie się złota na powierzchni badanej żywicy w formie Au(0), do elucji metali z żywicy zastosowano także roztwór cyjanku potasu.

Wyniki desorpcji metali szlachetnych z żywicy B4 prezentuje tabela 4.11. Jako eluenty zastosowano kwas solny i kwas azotowy o różnych stężeniach, 5% roztwór tiomocznika, 5% roztwór tiomocznika w 0,1 M HCl oraz 5% roztwór KCN. Desorpcję prowadzono po zabsorbowaniu na żywicy znanej ilości metalu (około 50% wartości maksymalnej sorpcji) i wytrząsaniu polimeru z 10 cm<sup>3</sup> określonego eluenta przez 24 h (punkt 3.3.3). Po sorpcji ilość wymytego metalu w roztworze określono metodą ASA.

**Tabela 4.11.** Desorpcja metali szlachetnych zabsorbowanych na żywicy B4.

kation	% desorpcji								
	0,1 M HNO <sub>3</sub>	1 M HNO <sub>3</sub>	2 M HNO <sub>3</sub>	0,1 M HCl	1 M HCl	2 M HCl	5% tiomocznik	5% tiomocznik w 0,1 M HCl	5% KCN
<b>Au(0)</b>	–	–	1,9	–	–	2,7	–	–	100
<b>Pt(IV)</b>	55,5	92,7	100	21,8	91,3	99,9	21,9	28,8	100
<b>Pd(II)</b>	10,1	15,9	19,5	4,3	50,2	52,5	39,4	57,6	100
<b>Ag(I)</b>	14,0	16,5	17,7	–	–	89,8	99,0	100	100

Zaobserwowano, że kwas solny i kwas azotowy całkowicie wymywają platynę(IV) z żywicy. HCl o stężeniu 2 mol/dm<sup>3</sup> wymywa także około 90% srebra(I), natomiast Pd(II) oraz złoto(0) nie są całkowicie wymywane z żywicy przez kwasy mineralne. W tym drugim przypadku badania desorpcji potwierdzają wysunięte wyżej przypuszczenia, że jest to złoto zredukowane do postaci metalicznej, bowiem złoto na trzecim stopniu utlenienia, gdyby było obecne na żywicy, zostałyby całkowicie wymyte z utworzeniem kompleksu AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup> (obserwowana ok. 3% desorpcja jest prawdopodobnie związana z obecnością małych ilości niezredukowanego Au(III)). Roztwór tiomocznika o stężeniu 5% częściowo wymywa Pd(II) oraz Pt(IV), a obecność 0,1 M HCl w tym roztworze zwiększa desorpcję. W przypadku srebra(I) możliwa jest całkowita desorpcja 5% tiomocznikiem w 0,1 M HCl. Złoto wymywane jest całkowicie jedynie 5% cyjankiem potasu, podobnie inne metale szlachetne są wymywane przez ten eluent, ze względu na tworzenie się trwałych kompleksów z anionem cyjankowym.

Przedstawione badania nad desorpcją metali szlachetnych z żywicy B4 wskazują zatem na możliwość wykorzystania tego materiału do selektywnego odzyskiwania metali szlachetnych i ich zateżania. Po sorpcji z roztworu zawierającego mieszaninę kationów metali szlachetnych możliwe jest wymycie wszystkich metali oprócz złota za pomocą kwasów mineralnych lub roztworu tiomocznika, a następnie odzyskanie złota poprzez desorpcję roztworem cyjanku potasu.

#### 4.5.6. Stabilność żywicy B4 w cyklach sorpcji i desorpcji metali szlachetnych

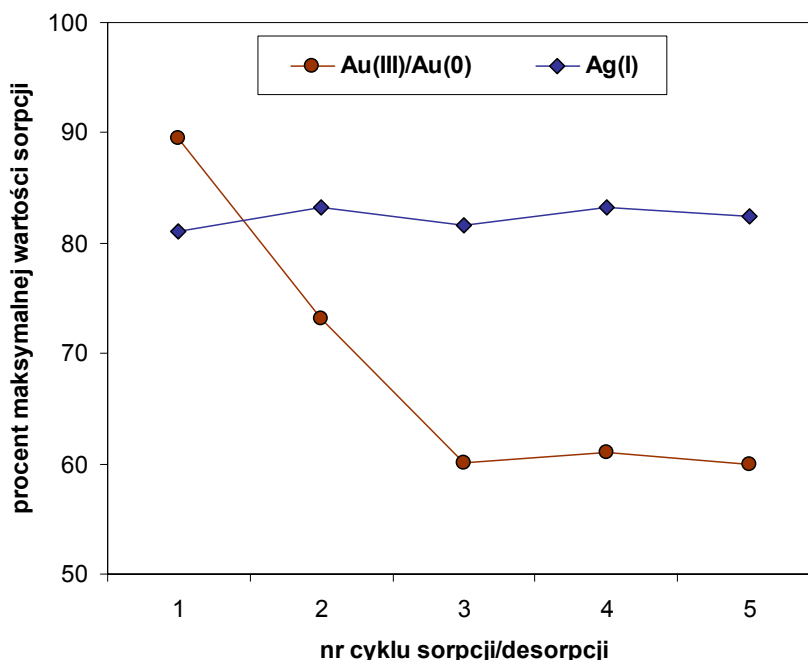
Obok właściwości sorpcyjnych i selektywności istotną cechą sorbentu jest jego stabilność w kolejnych procesach sorpcji i desorpcji związków lub jonów z powierzchni. Pozwala ona ocenić przydatność takiego materiału do prowadzonych cyklicznie procesów, jakie najczęściej mają miejsce przy praktycznym wykorzystywaniu sorbentu do odzyskiwania określonych związków czy też jonów.

W celu oceny stabilności żywicy B4 na działanie roztworu metalu i eluenta przeprowadzono badania polegające na cyklicznej sorpcji kationu metalu oraz jego desorpcji za pomocą 5% roztworu KCN. Badania przeprowadzono dla srebra(I) oraz złota(III), które w trakcie sorpcji ulega redukcji do formy metalicznej. W trakcie badania żywicę poddawano działaniu 10-krotnego w stosunku do ilości ligandu nadmiaru molowego kationu metalu w buforze octanowym ( $\text{pH} = 3,7$ ), następnie przemywano wodą i desorbowano 5% roztworem KCN. Po desorpcji tą samą próbkę żywicy ponownie poddawano sorpcji metalu i określano wartość sorpcji. Przeprowadzono w sumie 5 cykli sorpcji i desorpcji dla każdego z kationów metali.

Rysunek 4.27 przedstawia zmianę wartości maksymalnej sorpcji po kolejnym cyklu sorpcji metalu i desorpcji za pomocą 5% KCN jako procent maksymalnej sorpcji na świeżej żywicy. W przypadku obu testowanych metali już po pierwszym cyklu obserwuje się spadek właściwości sorpcyjnych żywicy B4 o 10-20%. Maksymalna sorpcja srebra(I) zmniejsza się po pierwszym cyklu do około 80% wartości początkowej i pozostaje na tym poziomie w kolejnych cyklach. Natomiast maksymalna wartość sorpcji złota(III) zmniejsza się stopniowo do około 60% wartości początkowej po trzecim cyklu, a następnie pozostaje stała.

Dane te świadczą o możliwej częściowej dekompozycji kaliks[4]pirol[2]tiofenu lub hydrolizie wiązania łączącego ligand z polimerem pod wpływem zasadowego roztworu KCN, co powoduje utratę części ligandu najbardziej narażonego na te warunki. W przypadku osadzania złota na powierzchni polimeru prawdopodobną przyczyną zmniejszenia właściwości sorpcyjnej żywicy może być także utrata miejsc aktywnych w procesie redukcji złota(III) do złota(0),

związanych z obecnością kaliks[4]pirol[2]tiofenu. Warto zauważyć, że po piątym cyklu sorpcji i desorpcji właściwości sorpcyjne badanej żywicy wobec złota pozostają na wciąż wysokim poziomie około 1,0 mmol Au/g (około 200 mg Au/g).



**Rysunek 4.27.** Stabilność żywicy po kolejnych cyklach sorpcji i desorpcji kationów metali.

#### 4.5.7. Podsumowanie

Badania przeprowadzone na żywicy B4, posiadającej specjalnie zaprojektowany ligand wykazały, że – obok zdolności kompleksowania anionów w środowisku niewodnym poprzez wiązania wodorowe – posiada także możliwość koordynowania kationów metali w roztworach wodnych, dzięki oddziaływaniu par elektronowych atomów siarki. Badana żywica wykazała w trakcie testów na szeregu kationów metali silne powinowactwo do metali szlachetnych, wynikające – z jednej strony z ich charakteru (miękkie kwasy wg HSAB, oddziałujące atomami siarki będącymi miękkimi zasadami), z drugiej zaś – z faktu preferowania przez ligand jonów o określonej wielkości. Ta preferencja jest także przyczyną słabej sorpcji innych miękkich kationów metali o większym promieniu jonowym (Cd(II), Pb(II), Tl(I)).

Przeprowadzone badania wskazały także na znaczne powinowactwo żywicy do złota, powodując jego redukcję do postaci metalicznej. Fakt ten potwierdzono badaniami XPS oraz desorpcji, wskazującymi na nieobecność złota(III) po sorpcji. Mechanizmu osadzania się złota w



trakcie sorpcji nie udało się jednoznacznie wyjaśnić. Wiąże się on niewątpliwie z obecnością kaliks[4]pirol[2]tiofenu na powierzchni kulek żywicy, który może działać jak katalizator ułatwiający redukcję złota(III) do postaci metalicznej. Wykluczono także reakcję złota z ligandem (np. w wytworzeniu sulfotlenku tiofenu), bowiem po kilku cyklach sorpcji i desorpcji materiał wciąż posiada znaczne właściwości sorpcyjne, co oznacza, że w trakcie sorpcji nie zachodzi całkowita dezaktywacja ligandu, a bierze on jedynie udział w redukcji złota jako katalizator.

Wartości sorpcji Au(III) są wielokrotnie większe niż dla innych metali szlachetnych, co w połączeniu z wyraźną selektywnością żywicy B4 wobec złota w badaniach sorpcji par kationów predysponuje ją do wykorzystania do wydzielania tego metalu z rud lub szlamów poprocesowych. Także badania desorpcji wskazały możliwości praktycznego odzysku złota z żywicy w obecności innych metali szlachetnych, co jest możliwe z wykorzystaniem odpowiednich eluentów.

## 5. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Od połowy lat 90-tych ubiegłego wieku makrocykliczne oligomery pirolu – kalikspirole – są intensywnie rozwijaną grupą związków, głównie ze względu możliwości selektywnego tworzenia wiązań wodorowych z określonymi indywiduami chemicznymi, przede wszystkim z anionami. Relatywnie łatwa synteza tych związków, w połączeniu z interesującymi właściwościami kompleksotwórczymi czyni z nich ciekawe receptory, mogące znaleźć zastosowanie do wykrywania i określania stężeń anionów, a także rozdziału mieszanin jonów. Dodatkowym atutem tej grupy związków jest możliwość kontrolowania siły wiązania anionów z receptorem, poprzez wprowadzanie do cząsteczki określonych grup funkcyjnych i sterowanie wielkością miejsca kompleksowania. Wprowadzenie grup chromoforowych do cząsteczek kalikspirolu umożliwia z kolei detekcję anionów, utworzenie wiązania wodorowego wiąże się bowiem z zmianą właściwości elektrycznych tych cząsteczek, co objawia się zmianami widma emisyjnego związku, proporcjonalnymi do siły utworzonego wiązania.

W części literaturowej przedstawiono przykłady polimerów posiadających w swojej strukturze ligandy będące związkami makrocyklicznymi. Materiały te łączą możliwość selektywnej sorpcji jonów lub cząsteczek z cechami istotnymi z punktu widzenia samego procesu rozdziału lub koncentracji: nierozpuszczalnością sorbentu, trwałością mechaniczną, możliwością prowadzenia procesu w sposób ciągły czy możliwością regeneracji i ponownego użycia materiału. Przedyskutowano także jak tzw. efekt makrocykliczny wpływa na trwałość kompleksów makrocykli oraz selektywność tworzonych wiązań.

Niniejsza praca dotyczy syntezy i właściwości nowych typów żywic chelatujących, zawierających kalikspirole włączone do sieci polimerowej. Przykładów takich materiałów – co już odnotowano w części literaturowej – nie odnotowuje się w literaturze przedmiotu. Praca ta uzupełnia więc istniejącą lukę w badaniach nad kalikspirolami i stara się pokazać, że otrzymane materiały mogą być sorbentami anionów i kationów o interesujących selektywnościach.

Celami pracy była synteza związków wielkocząsteczkowych posiadających w strukturze kalikspirole oraz określenie właściwości sorpcyjnych tak powstałych materiałów.

W pierwszej części pracy wykorzystano znane metody syntezy żywic chelatujących do otrzymywania polimerów z kalikspirolami: immobilizację na stałym nośniku, kondensację oraz polimeryzację rodnikową. Udało się otrzymać żądane polimery wszystkimi tymi metodami, uzyskując zawartość kalikspirolu od ok. 0,10 do ponad 1 mmol/g. Uzyskane materiały

scharakteryzowano poprzez analizę elementarną i spektroskopię w podczerwieni, co potwierdziło obecność ligandów w polimerze.

Najbardziej efektywna z punktu widzenia zawartości kalikspirolu w polimerze jest kondensacja kaliks[4]pirolu **3** z formaldehydem (seria C). Metoda ta polega na dwustopniowym procesie: otrzymywana prepolimeru i następującego po nim utwardzania w dyspersji. Otrzymuje się w ten sposób polimery o zawartościach ligandu rzędu 1 mmol/g, a kontrolując czas utwardzania żywicy można otrzymać polimery o różnym stopniu usieciowania, co przekłada się na ich właściwości sorpcyjne. Efektywna wydaje się również metoda immobilizacji kaliks[4]pirolu **3** (seria A) oraz kaliks[4]pirol[2]tiofenu **42** (seria B) na stałym nośniku (kopolimer VBC/DVB), dająca materiały o zawartościach kalikspirolu nawet ponad 0,6 mmol/g. Metoda ta jest prosta i daje żywice o dobrych właściwościach sorpcyjnych, do jej wad zaliczyć należy jednak długi czas modyfikacji wymagany do osiągnięcia zadowalającej zawartości kalikspirolu w materiale (ponad 3 dni). Metoda polimeryzacji rodnikowej (seria D) daje polimery o małych zawartościach ligandu i wymaga syntezy monomerów z wiązaniami podwójnymi, która okazała się dość skomplikowana i zachodzi z niskimi wydajnościami. Jest to więc metoda zdecydowanie najmniej efektywna, dająca dodatkowo polimery o słabych właściwościach sorpcyjnych.

Udało się zrealizować drugi cel pracy, jakim było określenie właściwości sorpcyjnych otrzymanych materiałów. Wszystkie otrzymane polimery posiadają właściwości sorpcyjne, które są zgodne z założeniami przyjętymi na podstawie analizy literatury.

Otrzymane żywice zawierające kaliks[4]pirole (serie A, C, i D) wykazują najwyższe wartości sorpcji (wyrażonej w mmol/g) dla fluorków w acetonitrylu, słabiej sorbując większe aniony. Z kolei zaimmobilizowany kaliks[4]pirol[2]tiofen (seria B) wykazuje większe od kaliks[4]pirolu powinowactwo do obszernych anionów, dlatego jego właściwości sorpcyjne wobec bromków i cyjanków są wyraźnie lepsze niż w pozostałych typach żywic. Polimery serii B tworzą także kompleksy z jodkami, czego nie obserwuje się w przypadku żywic zawierających czteroczłonowe kalikspirole. Żywica B4 wykazała także w badaniach sorpcji fluorków największy stopień wykorzystania ligandu, wynoszący 96%; przypisano to umiarkowanemu stopniowi obsadzenia nośnika kalikspirolami, co nie utrudnia dostępu anionów do miejsc kompleksowania.

Wszystkie badane żywice okazały silniejsze powinowactwo do fluorków niż do innych anionów (współczynniki selektywności od kilku do kilkudziesięciu) oraz możliwość selektywnego rozdziału tych anionów od jodków, które nie oddziałują z kaliks[4]pirolami.

Żywica zawierająca kaliks[4]pirol[2]tiofen wykazuje natomiast dużo słabszą niż pozostałe typy żywic selektywność wobec dużych anionów, w tym jodków, które są przez nią kompleksowane.

Badania na żywicy B4 potwierdziły także wysunięte w części literaturowej przypuszczenia, że heterokalikspirole posiadające jednostki tiofenu mogą kompleksować niektóre kationy metali. Wbudowana w polimer cząsteczka kaliks[4]pirol[2]tiofenu kompleksuje „miękkie” kationy ze względu na obecność „miękkiej” zasady – atomów siarki tiofenu. Dodatkowym czynnikiem determinującym sorpcję okazała się wielkość kationu – kationy o dużych promieniach, mimo że będące „miękkimi” kwasami (Cd(II), Tl(I), Pb(II)), nie są wiązane, bowiem rozmiar kationu nie odpowiada rozmiarowi miejsca kompleksowania. Żywica B4 wykazała silne powinowactwo do kationów metali szlachetnych, szczególnie złota, którego sorpcja jest powiązana z redukcją Au(III) do złota metalicznego w trakcie procesu i osadzaniem się warstewki metalu na polimerze. W badaniach nad selektywnością tej żywicy wobec metali szlachetnych wykazano, że możliwy jest z jej udziałem selektywne wydzielanie złota z roztworów zawierających także platynę(IV), pallad(II) czy srebro(I). Badania desorpcji kationów wykazały także możliwość selektywnego wymywania metali szlachetnych zabsorbowanych na żywicy.

Na podstawie zaprezentowanych wyników badań nad syntezą i właściwościami sorpcyjnymi polimerów zawierających kalikspirole można wysunąć następujące wnioski:

1. Możliwe jest otrzymywanie polimerów zawierających w swojej strukturze kalikspirole oraz heterokalikspirole metodami:
  - kowalencyjnego związania cząsteczki kalikspirołu ze stałym, usieciowanym nośnikiem polimerowym (immobilizacja) (serie A i B),
  - kondensacji typu fenolowo-formaldehydowego kalikspirołu z aldehydem mrówkowym (seria C),
  - suspensyjnej kopolimeryzacji wg mechanizmu rodnikowego monomerów kalikspiroli posiadających podwójne wiązania z innymi monomerami (seria D).
2. Nie jest możliwe otrzymywanie polimerów z kalikspirołami wg mechanizmu rodnikowego z pochodnych z jedną (46) i dwoma grupami bocznymi (47) z podwójnym wiązaniem ze względu na małą reaktywność ugrupowań oraz przeszkody steryczne związane z obecnością w cząsteczce obszernej kawerny kalikspirołu.
3. Najwyższe zawartości ligandów w polimerach zawierających kalikspirole (nawet ponad 1 mmol/g) otrzymuje się w reakcji kondensacji kaliks[4]pirołu 3 z formaldehydem, połączonej z sieciowaniem żywicy w procesie polimeryzacji suspensyjnej z odwróconym

fazami (seria C). Duża zawartość ligandu wynika z faktu, że żywica składa się prawie wyłącznie z jednostek kaliks[4]pirolu **3**, połączonych w sieć polimerową za pomocą mostków metylenowych i dimetylenoeterowych.

4. Metoda immobilizacji kalikspirolu na stałym nośniku (seria A i B) jest dogodna do otrzymywania tego typu żywic, ze względu na prostą reakcję, zachodzącą w standardowych warunkach podstawienia grupy chlorometylowej nukleofilem. Czas reakcji pozwalający na uzyskanie dużego stopnia modyfikacji nośnika jest długi i wynosi ok. 3 dni. Przedłużenie czasu modyfikacji do 7 dni nie powoduje znaczącej zmiany zawartości ligandu w polimerze.
5. Metoda polegająca na kopolimeryzacji kalikspirolu z podwójnymi wiązaniami z innymi monomerami (seria D) prowadzi do otrzymania usieciowanych polimerów z jednostkami kalikspirolu, daje jednak materiały o niskiej zawartości ligandów (do 0,21 mmol/g), co wynika z dużej ilości komonomerów w produkcie, koniecznej do całkowitego rozpuszczenia kalikspirolu przed polimeryzacją. Małą zawartość ligandu w otrzymywanym materiale powoduje dodatkowo duża masa cząsteczkowa tych kalikspirolu. Wydajność procesu polimeryzacji w przypadku reakcji z kalikspirolem **46** (20%) jest niezadowalająca i wynika z małej reaktywności tego monomeru.
6. Wszystkie otrzymane materiały wykazują zdolność sorpcji anionów ze środowiska niewodnego (acetonitryl). Żywica B4, zawierająca heterokalikspiroł wykazuje także zdolność sorpcji kationów metali z roztworów wodnych. Udało się w ten sposób zrealizować przyjęte założenia, że związane z polimerem kalikspirole mogą być sorbentami jonów.
7. Badania sorpcji anionów z acetonitrylu na otrzymanych żywicach wykazały zgodne z danymi literaturowymi powinowactwo do anionów. Szereg powinowactwa żywic zawierających kaliks[4]pirole (serie A, C, i D) do badanych anionów jest następujący:



natomiast w przypadku żywic zawierających zaimmobilizowany kaliks[4]pirol[2]tiofen szereg ten ma postać:



8. Właściwości sorpcyjne badanych żywic powiązać można zarówno z budową tych polimerów, jak i wielkością receptora wbudowanego w żywicę. Budowa polimeru (rozmieszczenie ligandu, stopień usieciowania) może wpływać na dostępność niektórych anionów do miejsc kompleksowania, co jest wyraźnie widoczne w przypadku żywic serii C, wykazujących zależność właściwości sorpcyjnych (K) od chłonności acetonitrylu, będącej funkcją stopnia usieciowania.
9. Żywice dysponujące kawernami o czterech jednostkach pirolu są wyraźnie selektywne wobec fluorków, co wynika z możliwości tworzenia najsilniejszych wiązań właśnie z tymi anionami. Z kolei polimery posiadające obszerniejszą cząsteczkę kaliks[4]pirol[2]tiofenu uzyskują właściwości sorpcji jodków i mają większe powinowactwo do obszerniejszych anionów, takich jak bromki czy cyjanki.
10. Stopień wykorzystania ligandów w sorpcji fluorków jest duży dla żywic A4, B4 i C3, co pozwala stwierdzić, że obecność łańcuchów polimeru w tych materiałach w pobliżu miejsc kompleksowania nie wpływa znacząco na tworzenie się kompleksów z tymi anionami. W żywicach serii D maksymalna wartość sorpcji stanowi natomiast niewielki procent zawartości ligandu, co wskazuje, że wiele ligandów podczas sorpcji pozostaje niewykorzystanych, ze względu na wplątanie cząsteczek kalikspirolu w sieć polimerową i wynikające stąd trudności w tworzeniu wiązań wodorowych.
11. Zdolność koordynacji kationów metali szlachetnych przez żywicę B4, zawierającą kaliks[4]pirol[2]tiofen wynika z obecności atomów siarki w tym receptorze, oddziałujących z „miękkimi” kwasami (zgodnie z teorią HSAB), jakimi są te kationy, oraz z dopasowania rozmiarów receptora do rozmiarów tych kationów. Żywica z kaliks[4]pirol[2]tiofenem preferuje „miękkie” kationy o niewielkim promieniu jonowym, dlatego inne kationy, będące „twardymi” kwasami oraz „miękkie” kationy o dużych promieniach jonowych, nie oddziałują z żywicą.
12. Obserwowane osadzanie się metalicznego złota na żywicy B4 wskazuje na mechanizm sorpcji połączony z katalityczną redukcją Au(III) do Au(0) na powierzchni polimeru. Mechanizm ten jest niewątpliwie związany z obecnością tam makrocyclicznych ligandów kaliks[4]pirol[2]tiofenu, jednak szczegółowe wyjaśnienie zjawiska wymaga dalszych badań.

13. Selektowność żywicy B4 wobec złota i odmienny mechanizm sorpcji predysponuje ten materiał do praktycznego odzysku złota z rud lub szlamów, można bowiem oddzielić Au(III) od kationów innych metali szlachetnych.

**6. LITERATURA**

- [1] D.C. Sherrington, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 2364.
- [2] *Chemia polimerów, t. III*, pod red. Z. Floriańczyka i S. Penczka, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa **1998**.
- [3] G.M. Barrow *Chemia fizyczna*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa **1978**.
- [4] *Syntheses and Separations Using Functional Polymers*, pod red. D.C. Sherringtona i P. Hodge'a, John Wiley & Sons, **1988**.
- [5] *Ion Exchange and Sorption Processes in Hydrometallurgy*, pod red. M. Streat'a i D. Nadena, John Wiley & Sons, **1987**.
- [6] F.J. Dechow *Separation and Purification Techniques in Biotechnology*, William Andrew Publishing/Notes **1989**.
- [7] *Handbook of Separation Process Technology*, pod red. R.W. Rousseau, John Wiley & Sons, **1987**.
- [8] E.C. Chapin, E.F. Twohig, L.D. Keys (III), K.M. Gorski, *J. Appl. Polym. Sci.* **1982**, *27*, 811.
- [9] K. Kikukawa, K. Nagira, T. Matsuda, *Bull. Chem. Soc. Japan* **1977**, *50*, 2201.
- [10] X. Zeng, G.M. Murray, *Sep. Sci. Technol.* **1996**, *31*, 2403.
- [11] R.A. Beauvais, S.D. Alexandratos, *React. Funct. Polym.* **1998**, *36*, 113.
- [12] S.D. Alexandratos, Ch. L. Stine, *React. Funct. Polym.* **2004**, *60*, 3.
- [13] B.N. Kolarz, J. Jezierska, D. Bartkowiak, A. Gontarczyk, *React. Polym.* **1994**, *23*, 53.
- [14] B.N. Kolarz, D. Jermakowicz-Bartkowiak, J. Jezierska, W. Apostoluk, *React. Funct. Polym.* **2001**, *48*, 169.
- [15] D. Jermakowicz-Bartkowiak, B.N. Kolarz, A. Serwin, *React. Funct. Polym.* **2005**, *65*, 135.
- [16] D. Jermakowicz-Bartkowiak, *React. Funct. Polym.* **2005**, *62*, 115.
- [17] B.N. Kolarz, A.W. Trochimeczuk, D. Jermakowicz-Bartkowiak, J. Jezierska, W. Apostoluk, *React. Funct. Polym.* **2002**, *52*, 53.
- [18] D. Jermakowicz-Bartkowiak, B.N. Kolarz, *Eur. Polym. J.* **2002**, *38*, 2239.
- [19] I. Owsik, *Anionity z ligandami guanidynowymi kompleksowanymi metalem jako katalizatory reakcji utleniania*, praca doktorska, Instytut Technologii Organicznej i Tworzyw Sztucznych, Politechnika Wroclawska, **2003**.
- [20] R. Shah, S. Devi, *React. Funct. Polym.* **1996**, *31*, 1.
- [21] A.W. Trochimeczuk, *React. Funct. Polym.* **2001**, *48*, 141.



- [22] N. Kabay, I. Yilmaz, S. Yamac, S. Samatya, M. Yuksel, U. Yuksel, M. Arda, M. Sađlam, T. Iwanaga, K. Hirowatari, *React. Funct. Polym.* **2004**, *60*, 163.
- [23] Informacje handlowe firmy Rohm and Haas, [www.rohmmaas.com](http://www.rohmmaas.com).
- [24] A. Bielański, *Podstawy chemii nieorganicznej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa **1997**.
- [25] F. Vögtle, *Supramolecular Chemistry*, John Wiley & Sons **1991**.
- [26] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2495.
- [27] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 7017.
- [28] S.D. Alexandratos, S. Natesan, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, *39*, 3998.
- [29] N.E. Leadbeater, M. Marco, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3217.
- [30] L. Stryer, *Biochemia*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa **2000**.
- [31] P.D. Beer, P.A. Gale, *Angew. Chem Int. Ed.* **2001**, *40*, 486.
- [32] Y. Xiaio-Oi, H. Jie-Sheng, Y. Wing-Yiu, Ch. Chi-Ming, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5337.
- [33] J.L. J.L. Sessler, T.D. Mody, V. Lynch, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 529.
- [34] D.-G. Kim, M.-W. Jung, I. Rhee Paeng, J.-S. Rhee, K.-J. Paeng, *Microchem. J.* **1999**, *63*, 134.
- [35] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. 9, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [36] S.D. Alexandratos, D.W. Crick, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, *35*, 635.
- [37] K. Yamashita, K. Kurita, K. Ohara, K. Tamura, M. Nango, K. Tsuda, *React. Funct. Polym.* **1996**, *31*, 47.
- [38] R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533.
- [39] Q. Zhao, R.A.J. Bartsch, *J. Appl. Polym. Sci.* **1995**, *57*, 1465.
- [40] A. Faure-Reguillon, N. Dumont, B. Dunjic, M. Lemarie, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 1343.
- [41] A. Warshawsky, N. Kahana, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4249.
- [42] G. Manecke, A. Kramer, *Makromol. Chem.* **1981**, *182*, 3017.
- [43] C.D. Gutsche, *Calixarenes*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1989**.
- [44] C.D. Gutsche, *Calixarenes Revised*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1998**.
- [45] C.D. Gutsche, M. Iqbal, *Org. Synth.* **1989**, *68*, 234.
- [46] J.H. Munch, C.D. Gutsche, *Org. Synth.* **1989**, *68*, 243
- [47] C.D. Gutsche, R. Muthukrishnan, *J.Org.Chem.* **1978**, *43*, 4905.
- [48] J.H. Hartley, T.D. James, Ch.J. Ward, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2000**, 3155.
- [49] P.D. Barata, A.I. Costa, P. Granja, J.V. Prata, *React. Funct. Polym.* **2004**, *61*, 147.
- [50] A.I. Costa, P.D. Barata, J.V. Prata, *React. Funct. Polym.* **2006**, *66*, 465.
- [51] F. Yang, H. Guo, X. Cai, X. Chen, *React. Funct. Polym.* **2005**, *64*, 163.

- [52] S. Memon, G. Uysal, M. Yilmaz, *React. Funct. Polym.* **2001**, *47*, 165.
- [53] S.D. Alexandratos, S. Natesan, *Macromolecules*, **2001**, *34*, 206.
- [54] R. Brindle, K. Albert, S.J. Harris, Ch. Tröltzsch, E. Horne, J.D. Glennon, *J. Chrom. A.* **1996**, *731*, 41.
- [55] J.D. Glennon, E. Horne, K. Hall, A. Kuhn, S.J. Harris, M.A. McKervey, *J. Chrom. A.* **1996**, *731*, 47.
- [56] K. Ohto, T. Yamasaki, S. Wakisaka, T. Shinokara, K. Inoue, *J. Ion. Exchange* **2003**, *14*, 301.
- [57] F.P. Schmidtchen, M. Berger, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1609.
- [58] P.A. Gale, J.L. Sessler, V. Král, V. Lynch, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5140.
- [59] A. Nagarajan, J.-W. Ka, Ch.-H. Lee, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 7323.
- [60] F.H. Kohnke, G.L. La Torre, M.F. Parisi, S. Menzer, D.J. Williams, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 4593.
- [61] V. Bénéteau, O. Meth-Cohn, Ch. W. Rees, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2001**, 3297.
- [62] V. Král, P.A. Gale, P. Anzenbacher, K. Jursiková, V. Lynch, J.L. Sessler, *Chem. Commun.* **1998**, 9.
- [63] K. Chellappan, N.J. Singh, I.-Ch. Hwang, J.W. Lee, K.S. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2899.
- [64] P. Piątek, V.M. Lynch, J.L. Sessler, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16073.
- [65] P.A. Gale, J.L. Sessler, V. Král, *Chem. Commun.* **1998**, 1.
- [66] P.A. Gale, P. Anzenbacher Jr., J.L. Sessler, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *222*, 57.
- [67] J.R. Blas, M. Marquez, J.L. Sessler, F.J. Luque, M. Orozco, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12796.
- [68] Y.-D. Wu, D.-F. Wang, J.L. Sessler, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 3739.
- [69] F.P. Schmidtchen, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 431.
- [70] A. Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1886**, *19*, 2184.
- [71] M. Dennstedt, J. Zimmerman, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1886**, *19*, 2189.
- [72] M. Dennstedt, J. Zimmerman, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1887**, *20*, 850.
- [73] V.V. Chelintzev, B.V. Toronov, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.* **1916**, *48*, 105.
- [74] V.V. Chelintzev, B.V. Toronov, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.* **1916**, *48*, 1197.
- [75] P. Rothmund, C.L. Gage, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 3340.
- [76] W.H. Brown, B.J. Hutschinson, M.H. MacKinnon, *Can. J. Chem.* **1971**, *49*, 4017.
- [77] W.E. Allen, P.A. Gale, Ch. T. Brown, V.M. Lynch, J.L. Sessler, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12471.
- [78] C. Floriani, *Chem. Commun.* **1996**, 1257.

- [79] J.L. Sessler, P. Anzenbacher Jr., K. Jursiková, H. Miyaji, J.W. Genge, N.A. Tvermoes, W.E. Allen, J.A. Shriver, *Pure Appl. Chem.* **1998**, *70*, 2401.
- [80] M. Radha Kishan, N. Srinivas, K.V. Raghavan, S.J. Kulkarni, J.A.R.P. Sarma, M.Vairamani, *Chem. Commun.* **2001**, 2226.
- [81] M. Radha Kishan, V. Radha Rani, S.J. Kulkarni, K.V. Raghavan, *J. Mol. Cat. A: Chemical* **2005**, *237*, 155.
- [82] J.L. Sessler, P. Anzenbacher Jr., J.A. Shriver, K. Jursiková, V.M. Lynch, M. Marquez, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12061.
- [83] S. Depraetere, M. Smet, W. Dehaen, *Angew. Chem Int. Ed.* **1999**, *38*, 3359.
- [84] L. Bonomo, E. Solari, G. Toraman, R. Scopelliti, M. Latronico, C. Floriani, *Chem. Commun.* **1999**, 2413.
- [85] P. Anzenbacher Jr., K. Jursiková, V.M. Lynch, P.A. Gale, J.L. Sessler, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11020.
- [86] S. Camilo, P.A. Gale, *Chem. Commun.* **2000**, 1129.
- [87] Ch.J. Woods, S. Camilo, M.E. Light, S.J. Coles, M.B. Hursthouse, M.A. King, P.A. Gale, J.N. Essex, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8644.
- [88] J.L. Sessler, A. Andrievsky, P.A. Gale, V. Lynch, *Angew. Chem Int. Ed. Eng.* **1996**, *35*, 2782.
- [89] P.A. Gale, J.L. Sessler, W.E. Allen, N.A. Tvermoes, V. Lynch, *Chem. Commun.* **1997**, 665.
- [90] H. Miyaji, P. Anzenbacher Jr., J.L. Sessler, E.R. Bleasdale, P.A. Gale, *Chem. Commun.* **1999**, 1723.
- [91] P. Anzenbacher Jr., K. Jursiková, J.A. Shriver, H. Miyaji, V.M. Lynch, J.L. Sessler, P.A. Gale, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 7641.
- [92] B. Turner, M. Botoshansky, Y. Eichen, *Angew. Chem Int. Ed.* **1998**, *37*, 2475.
- [93] B. Turner, A. Shterenberg, M. Kapon, K. Suwinska, Y. Eichen, *Chem. Commun.* **2001**, 13.
- [94] G. Cafeo, F.H. Kohnke, G.L. La Torre, A.J.P. White, D. Williams, *Angew. Chem Int. Ed.* **2000**, *39*, 1496.
- [95] G. Cafeo, F.H. Kohnke, G.L. La Torre, M.F. Parisi, R. Pistone Nascone, A.J.P. White, D.J. Williams, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3148.
- [96] G. Cafeo, F.H. Kohnke, M.F. Parisi, R. Pistone Nascone, G.L. La Torre, D.J. Williams, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2695.
- [97] Y.-S. Jang, H.-J. Kim, Ph.-H. Lee, Ch.-H. Lee, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 2919.
- [98] M.-Y. Song, H.-K. Na, E.-Y. Kim, S.-J. Lee, K.I. Kim, E.-M. Baek, H.-S. Kim, S. K. An, Ch.-H. Lee, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 299.

- [99] E.Ch. Lee, Y.-K. Park, J.-H. Kim, H. Hwang, Y.-R. Kim, Ch.-H. Lee, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 9493.
- [100] J.L. Sessler, D. An, W.-S. Cho, V. Lynch, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13646.
- [101] J.L. Sessler, D. An, W.-S. Cho, V. Lynch, D.-W. Yoon, S.-J. Hong, Ch.-H. Lee, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 1511.
- [102] S.M. Lim, H.J. Chung, K.-J. Paeng, Ch.-H. Lee, H.N. Choi, W.-Y. Lee, *Anal. Chim. Acta* **2002**, *453*, 81.
- [103] A.F.D. de Namor, M. Shehab, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 6462.
- [104] H.J. Schneider, R. Kramer, S. Simova, U. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6442.
- [105] I. Horman, B. Dreux, *Anal. Chem.* **1983**, *55*, 1219.
- [106] R.D. Shannon, C.T. Prewitt, *Acta Cryst.* **1969**, *B25*, 925.
- [107] J.E. Huheey, *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, Harper Int., Cambridge, **1983**.
- [108] J.L. Sessler, W.-S. Cho, D.E. Gross, J.A. Shriver, V.M. Lynch, M. Marquez, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 5982.
- [109] G. Cafeo, F.H. Kohnke, G.L. La Torre, A.J.P. White, D.J. Williams *Chem. Commun.* **2000**, 1207.
- [110] P.A. Gale, L.J. Twyman, C.I. Handlin, J.L. Sessler, *Chem. Commun.* **1999**, 1851.
- [111] P. Anzenbacher Jr., K. Jursiková, J.L. Sessler, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9351.
- [112] R. Nishiyabu, P. Anzenbacher Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8270.
- [113] H. Miyaji, W. Sato, J.L. Sessler, *Angew. Chem Int. Ed.* **2000**, *39*, 1777.
- [114] T.V. Shishkanova, I. Sapurina, J. Stejskal, V. Král, R. Volf, *Anal. Chim. Acta* **2005**, *553*, 160.
- [115] V. Král, J.L. Sessler, T.V. Shishkanova, P.A. Gale, R. Volf, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8771.
- [116] J.L. Sessler, P.A. Gale, J.W. Genge, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1095.
- [117] K.W. Pepper, D. Reichenberg, D.K. Hale; *J. Chem. Soc.* **1952**, 3129.
- [118] W. Schöniger; *Mikrochim. Acta* **1956**, *44*, 869.
- [119] D.-W. Yoon, H. Hwang, CH.-H. Lee, *Angew. Chem Int. Ed.* **2002**, *41*, 1757.
- [120] D.J. Chadwick, C. Wilbe, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1977**, 887.
- [121] W.H. Brown, W.N. French, *Can. J. Chem.* **1958**, *36*, 371.
- [122] B.J. Littler, M.A. Miller, C.-H. Hung, R.W. Wagner, D.F. O'Shea, P.D. Boyle, J.S. Lindsey, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 139.
- [123] Polska Norma PN-EN 1240:2001.
- [124] K.L. Thunhorst, R.D. Noble, C.N. Bosman, *J. Membrane Sci.* **1999**, *156*, 293.
- [125] A.M. Matur, A.B. Scranton, *Sep. Sci. Techno.* **1999**, *34*, 855.

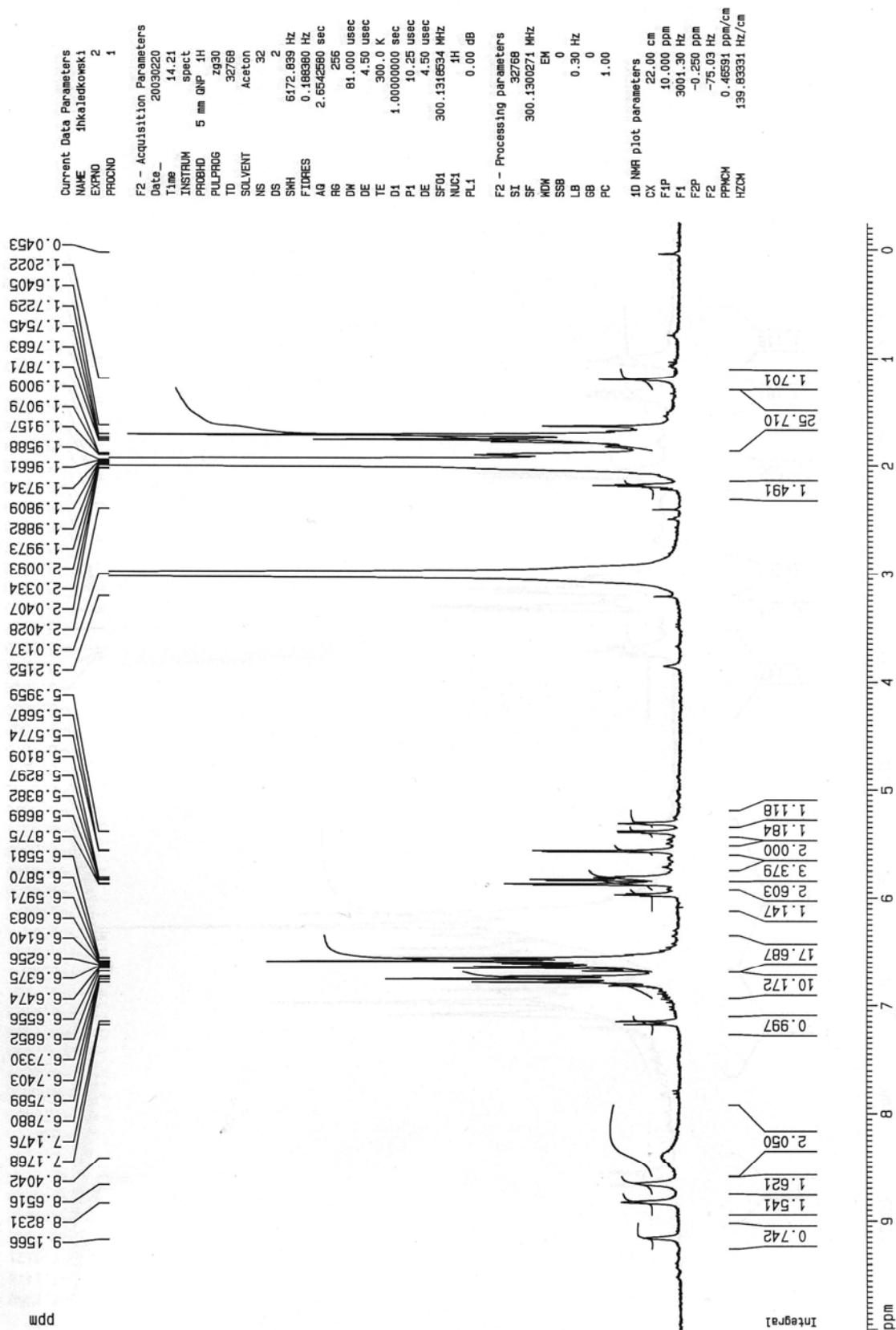
- [126] D.F.C. Morris, *Acta Cryst.* **1961**, *14*, 547.
- [127] R. Lipka, M. Sobczak, S. Kuś, S. Oszwałdowski, M. Jarosz, *Microchem. J.* **2000**, *65*, 51.
- [128] J.L. Sessler, D. An, W.-S. Cho, V. Lynch, *Angew. Chem Int. Ed.* **2003**, *42*, 2278.
- [129] F. Helfferich, *Ion Exchange*, McGraw-Hill, New York, **1962**.
- [130] R.D. Shannon, *Acta Cryst.* **1976**, *A32*, 751.

## ZALĄCZNIKI

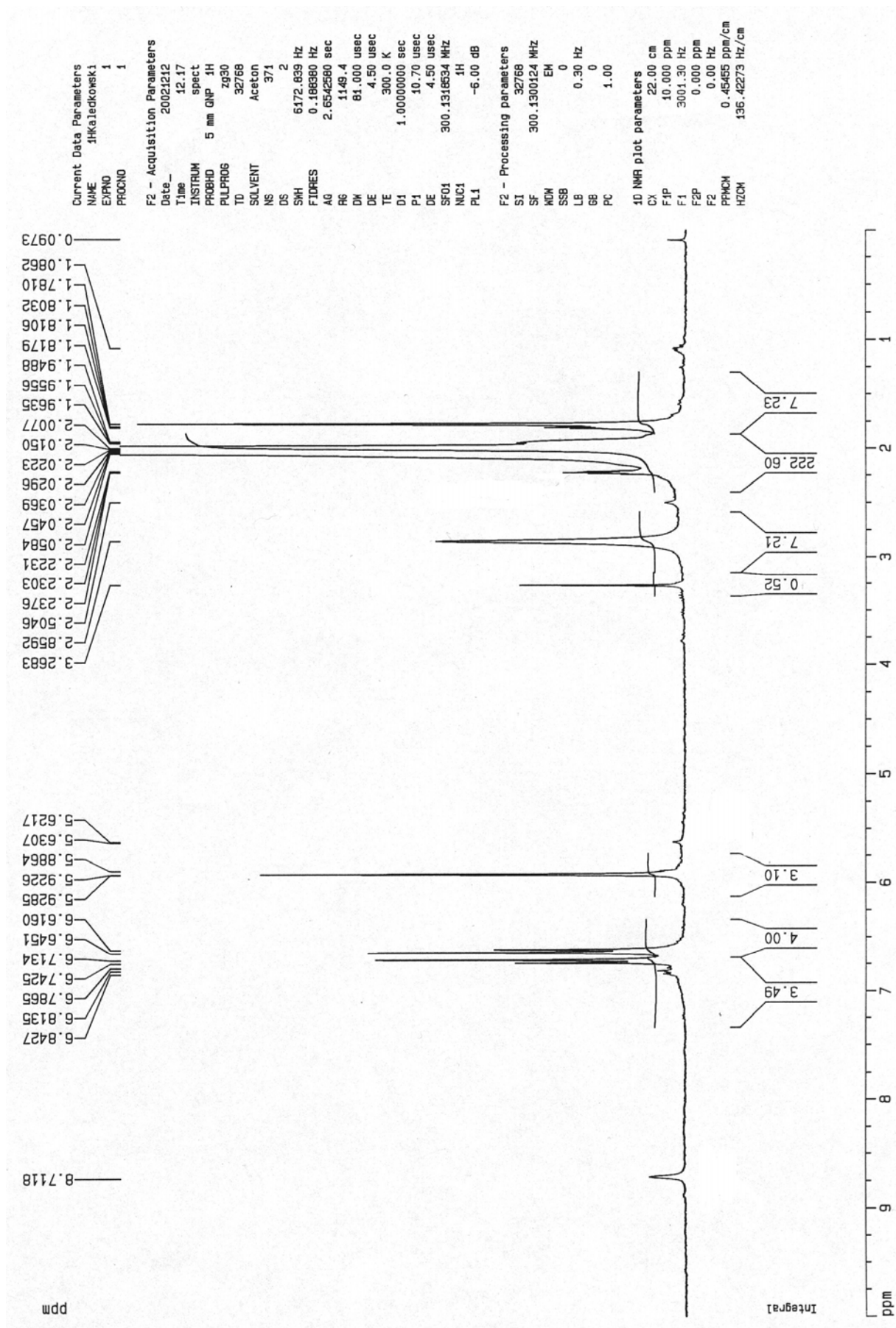
<b>Załącznik 1.1.</b> Widmo $^1\text{H}$ NMR mieszaniny poreakcyjnej w syntezie związku <b>3</b> .....	2
<b>Załącznik 1.2.</b> Widmo $^1\text{H}$ NMR izomeru $\alpha\alpha\alpha$ związku <b>3</b> .....	3
<b>Załącznik 1.3.</b> Widmo $^1\text{H}$ NMR 4,4-di(2-pirolu)-1-pentanolu <b>41</b> .....	4
<b>Załącznik 1.4.</b> Widmo $^1\text{H}$ NMR mieszaniny izomerów geometrycznych kaliks[4]pirol[2]tiofenu <b>42</b> .....	5
<b>Załącznik 1.5.</b> Widmo $^1\text{H}$ NMR izomeru syn kaliks[4]pirol[2]tiofenu <b>42</b> .....	6
<b>Załącznik 1.6.</b> Widmo $^1\text{H}$ NMR <i>meso</i> -tetra[(4-(benzoksywinylo)fenylo)]- <i>meso</i> -tetrametylokaliks[4]pirolu <b>43</b> .....	7
<b>Załącznik 1.7.</b> Widmo $^1\text{H}$ NMR 5,5-di(2-pirolu)-1-heksenu <b>44</b> .....	8
<b>Załącznik 1.8.</b> Widmo $^1\text{H}$ NMR 2,2-di(2-pirolu)propanu <b>45</b> .....	9
<b>Załącznik 1.9.</b> Widmo $^1\text{H}$ NMR <i>meso</i> -(1-buteno)-metylo- <i>meso</i> -heksametylokaliks[4]pirolu <b>46</b> .....	10
<b>Załącznik 1.10.</b> Widmo $^1\text{H}$ NMR <i>meso</i> -di-(1-buteno)-dimetylo- <i>meso</i> -tetrametylokaliks[4]pirolu <b>47</b> .....	11
<b>Załącznik 1.11.</b> Widmo XPS powierzchni kulki żywicy B4 po sorpcji złota(III) .....	12
<b>Załącznik 1.12.</b> Widma FTIR wyjściowej żywicy B4 (a), żywicy po sorpcji złota (b) oraz po elucji złota cyjankiem potasu (c) .....	13

Załącznik 1.1. Widmo  $^1\text{H}$  NMR mieszaniny poreakcyjnej w syntezie związku **3**.

Piki protonów NH od trzech obecnych w mieszaninie izomerów związku **3** są widoczne przy  $\Delta\delta$  równym 9,16, 8,82 oraz 8,65.

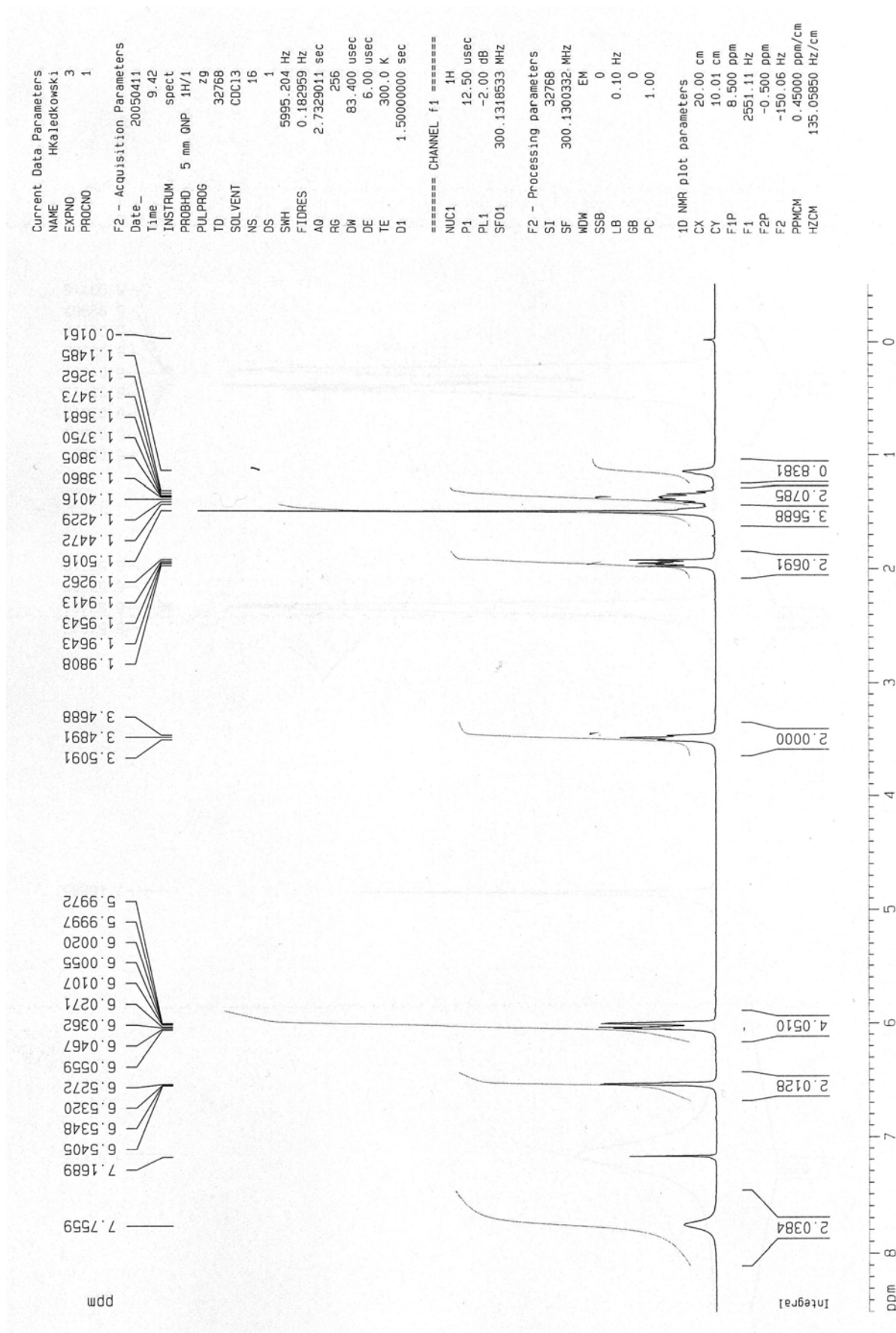


Załącznik 1.2. Widmo <sup>1</sup>H NMR izomeru αααα związku 3.



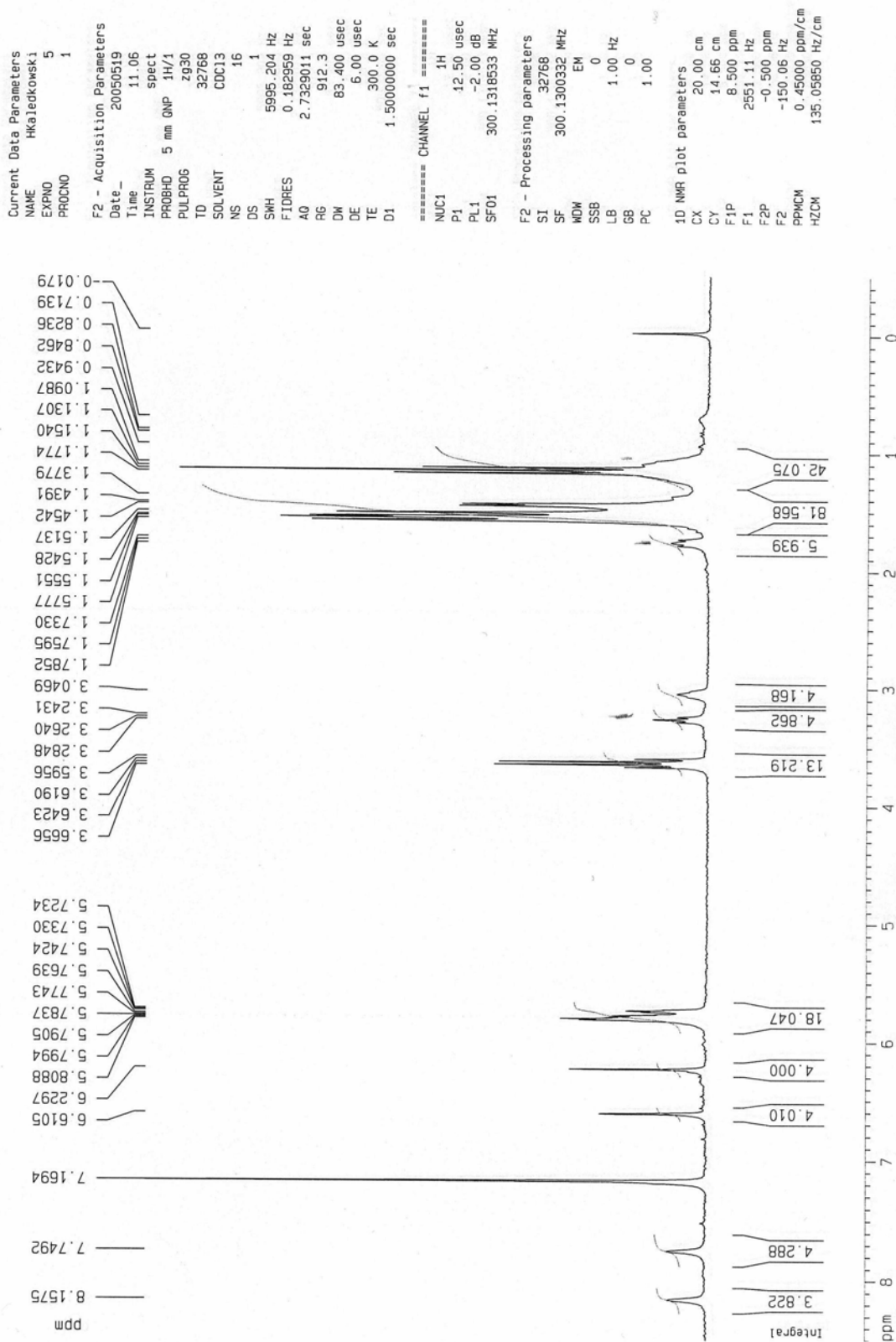


Załącznik 1.3. Widmo <sup>1</sup>H NMR 4,4-di(2-piolo)-1-pentanolu 41.

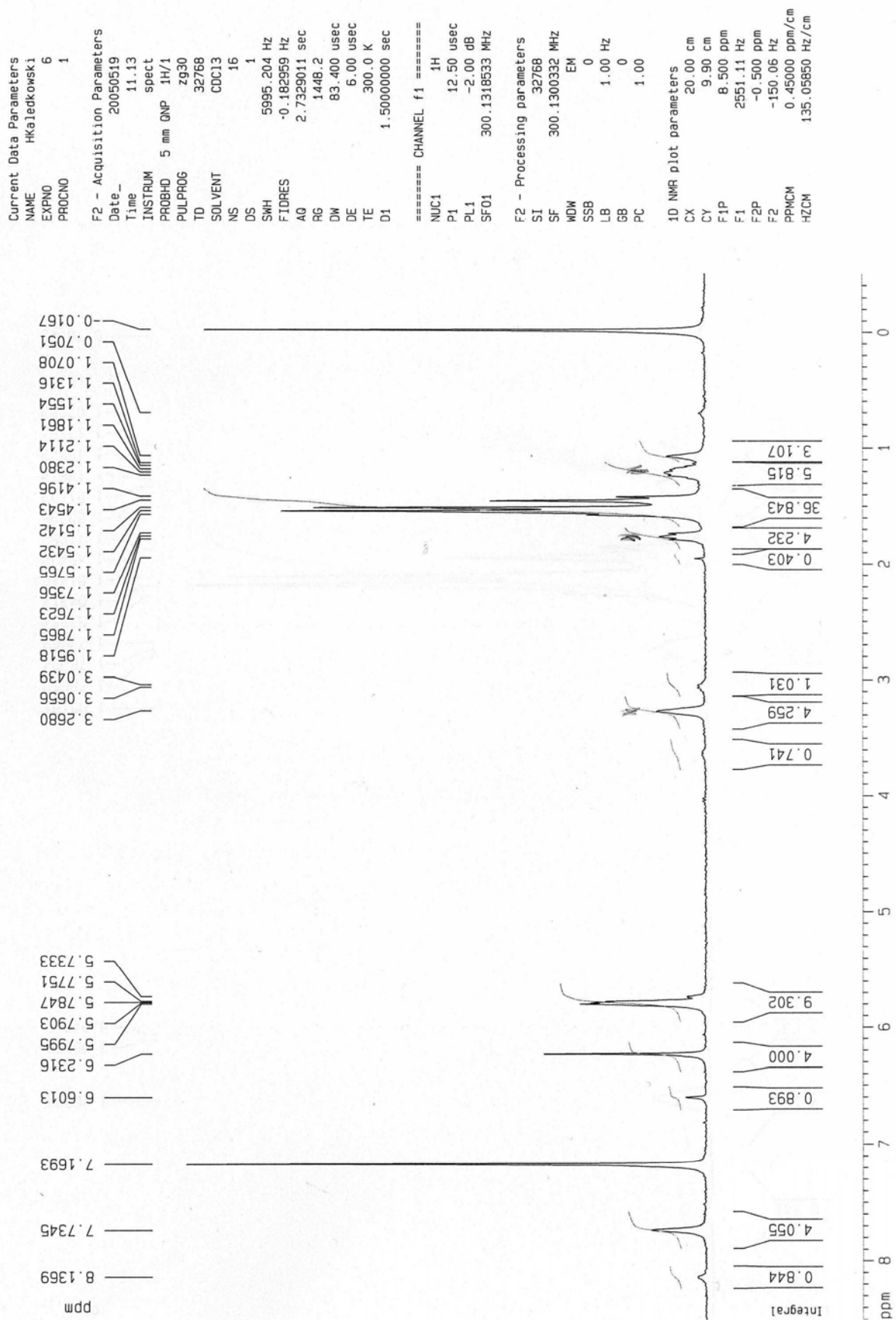


**Załącznik 1.4.** Widmo  $^1\text{H}$  NMR mieszaniny izomerów geometrycznych kaliks[4]pirol[2]tiofenu 42.

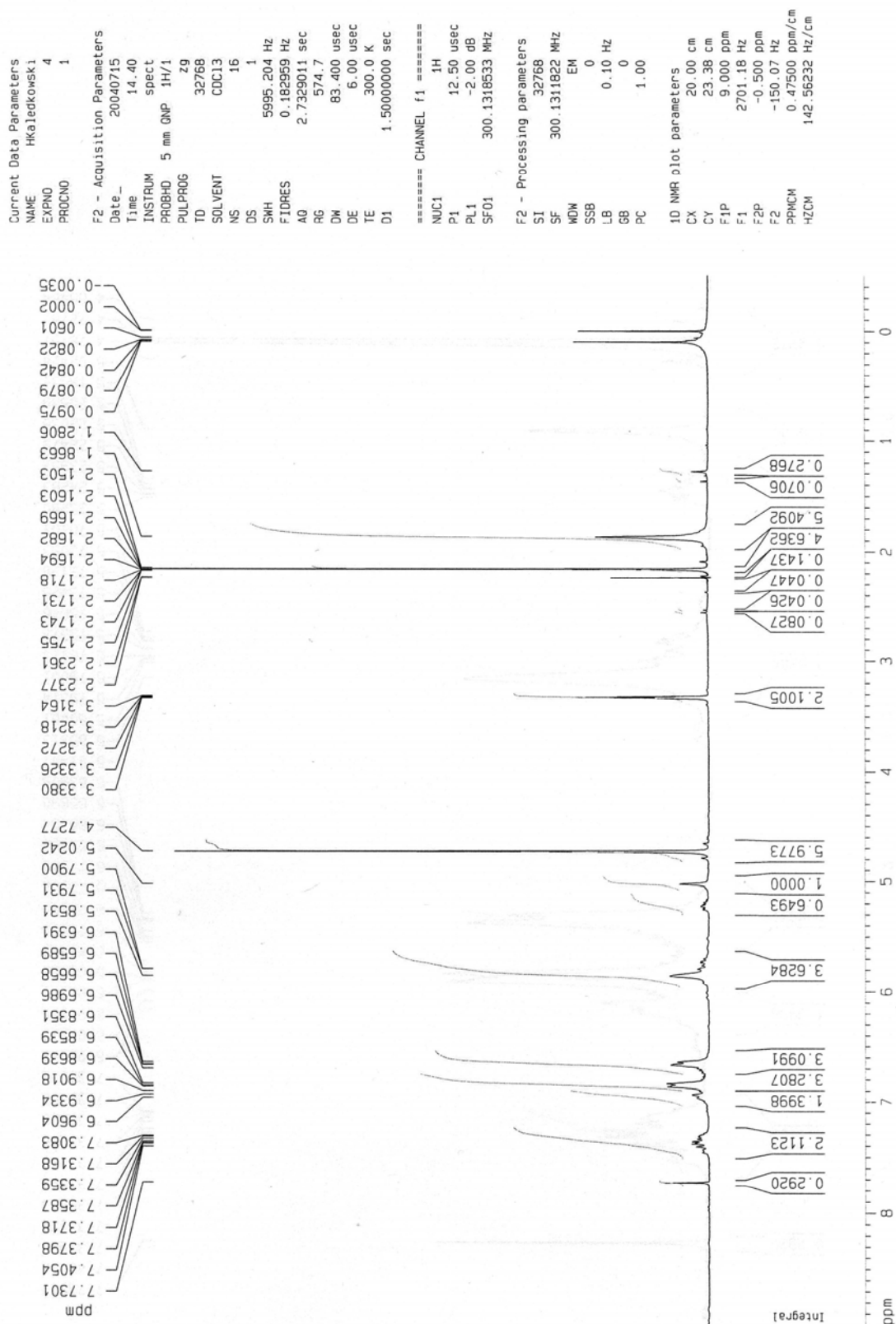
Piki protonów NH izomerów widoczne są przy  $\Delta\delta$  równym 8,16 (anti) oraz 7,75 (syn).



Załącznik 1.5. Widmo <sup>1</sup>H NMR izomeru syn kaliks[4]pirol[2]tiofenu 42.



Załącznik 1.6. Widmo  $^1\text{H}$  NMR *meso*-tetra[(4-(benzoksywinylo)fenylo)]-*meso*-tetrametylokaliks[4]pirolu 43.



Załącznik 1.7. Widmo <sup>1</sup>H NMR 5,5-di(2-piolo)-1-heksenu 44.

```

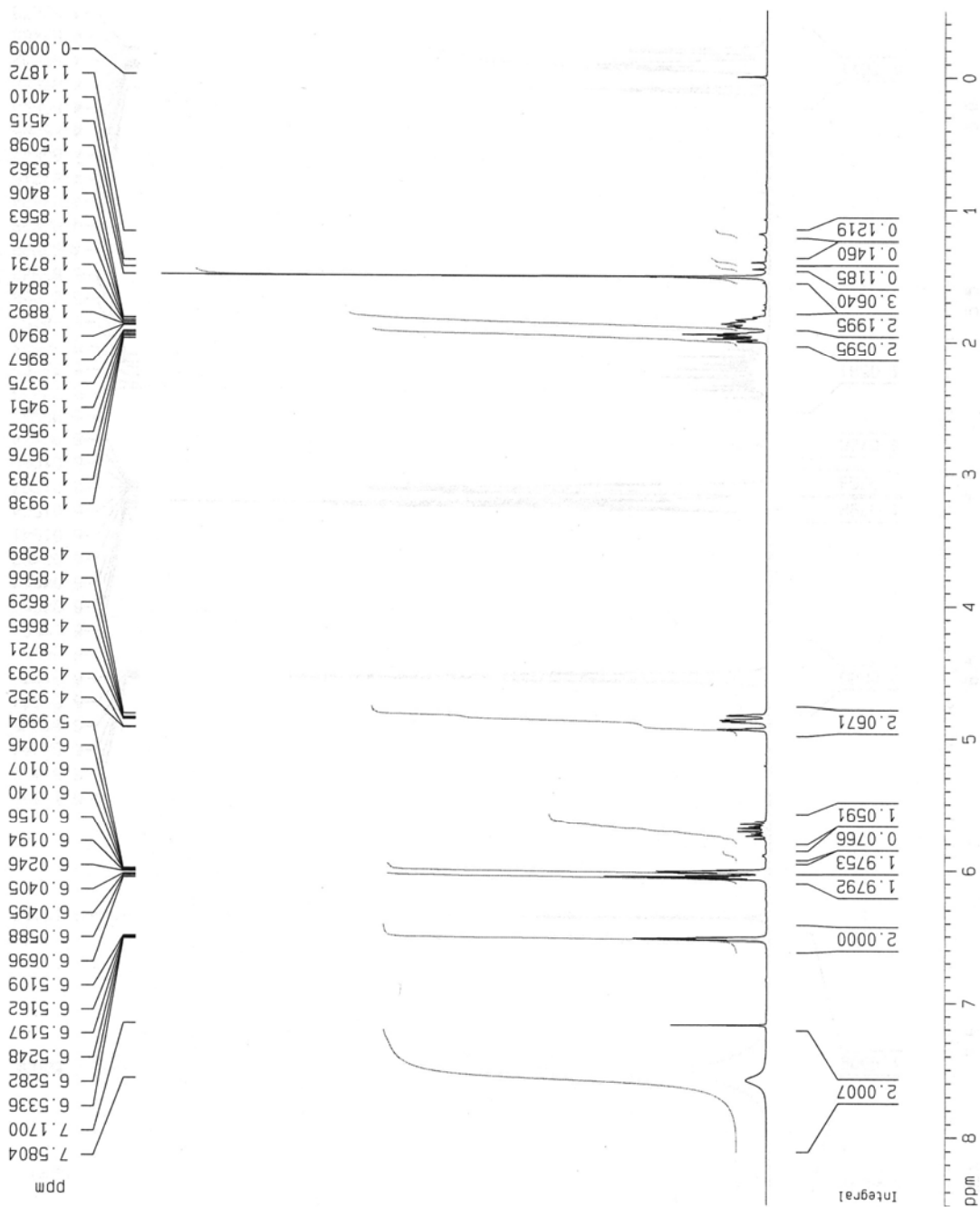
Current Data Parameters
NAME      HkaJedkowski
EXPNO    7
PROCNO   1

F2 - Acquisition Parameters
Date_    20051026
Time     13.49
INSTRUM  spect
PROBHD   5 mm QNP 1H/1
PULPROG  zg30
TD       32768
SOLVENT  CDCl3
NS       16
DS       1
SWH      5995.204 Hz
FIDRES   0.162959 Hz
AQ       2.7329011 sec
RG       256
DM       83.400 usec
DE       6.00 usec
TE       300.5 K
D1       1.50000000 sec
MCREST   0.00000000 sec
MCMARK   0.01500000 sec

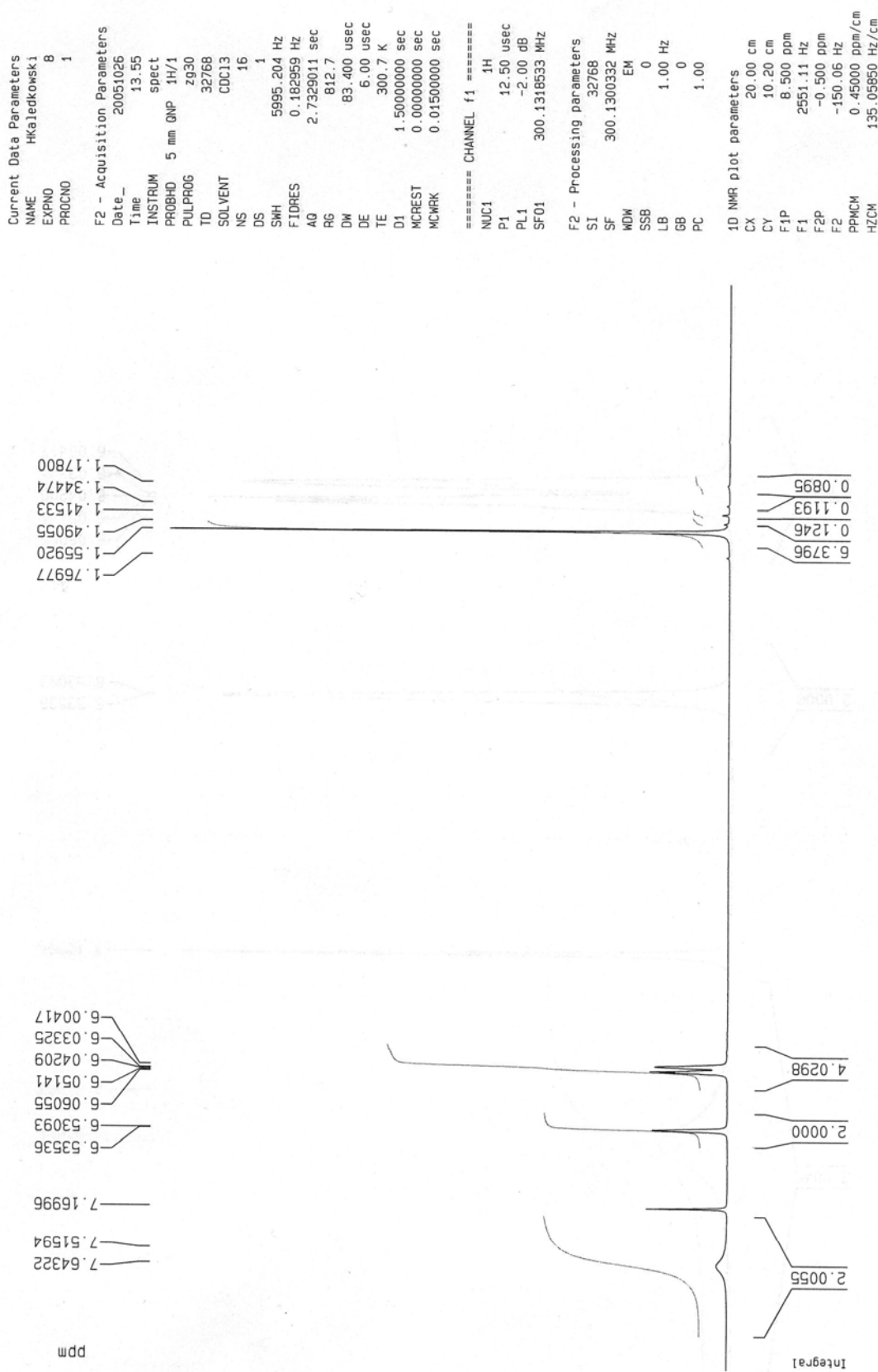
===== CHANNEL f1 =====
NUC1     1H
P1       12.50 usec
PL1      -2.00 dB
SF01     300.1318533 MHz

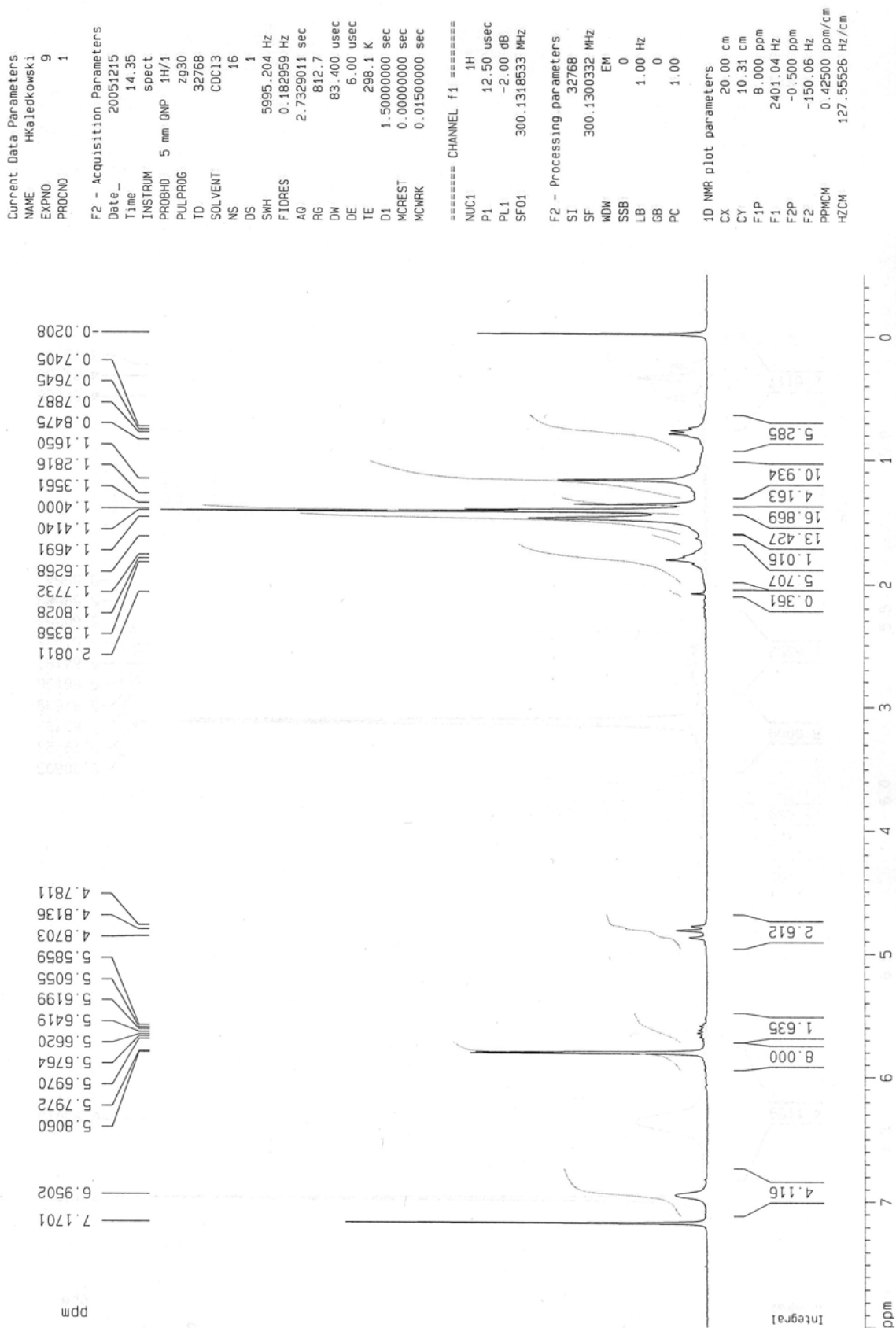
F2 - Processing parameters
SI       32768
SF       300.1300332 MHz
WDW      EM
SSB      0
LB       0.10 Hz
GB       0
PC       1.00

1D NMR plot parameters
CX       20.00 cm
CY       10.18 cm
F1P      8.500 ppm
F1       2551.11 Hz
F2P      -0.500 ppm
F2       -150.06 Hz
PPMCM    0.45000 ppm/cm
HZCM     135.05850 Hz/cm
    
```

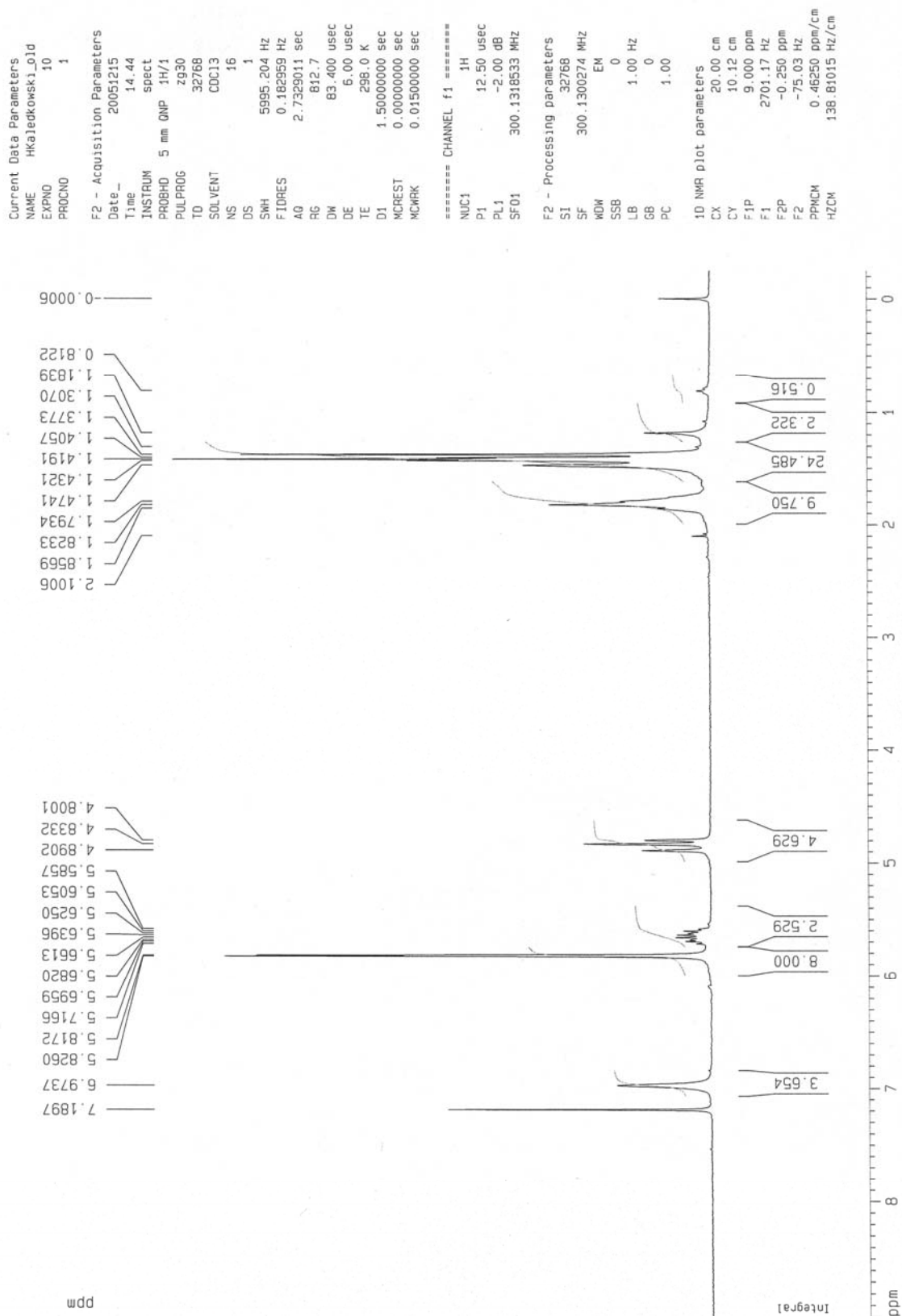


Załącznik 1.8. Widmo <sup>1</sup>H NMR 2,2-di(2-piolo)propanu 45.



Załącznik 1.9. Widmo  $^1\text{H}$  NMR *meso*-(1-buteno)-metylo-*meso*-heksametylokaliks[4]pirolu 46.

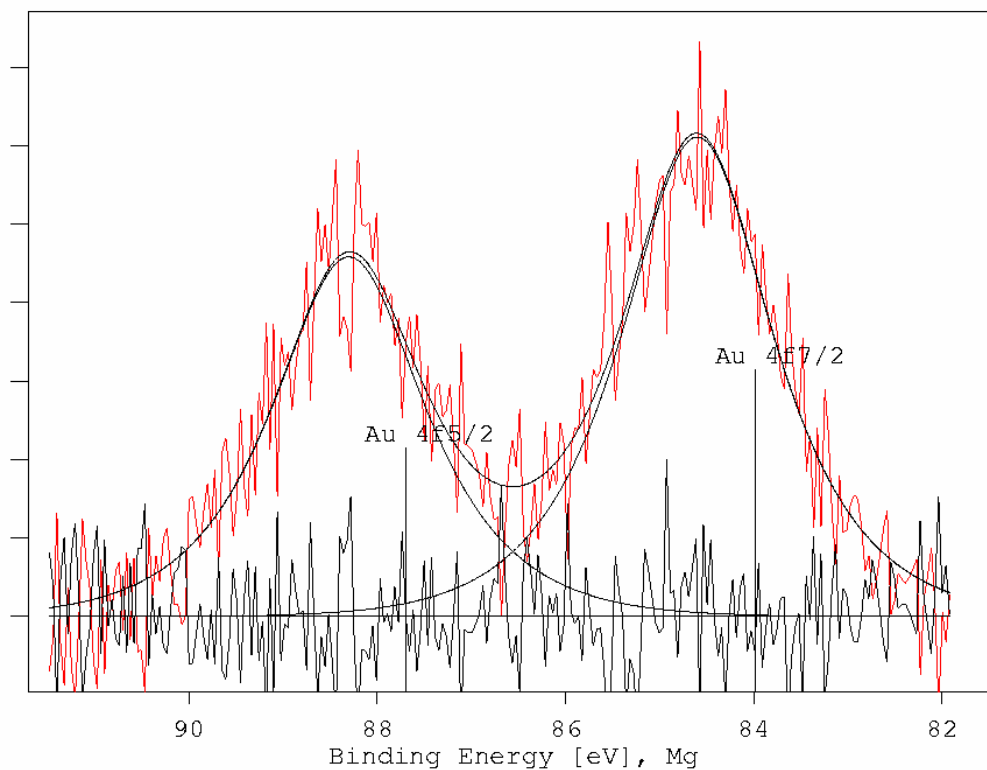
Załącznik 1.10. Widmo <sup>1</sup>H NMR *meso*-di-(1-buteno)-dimetylo-*meso*-tetrametylokaliks[4]pirolu 47.





**Załącznik 1.11.** Widmo XPS powierzchni kulki żywicy B4 po sorpcji złota(III).

Obecny na powierzchni molibden jest zanieczyszczeniem ze stolika pomiarowego.



Element	Atom %	Orbit	Reg
C	73.88	1s	a9
N	4.74	1s	a11
O	19.20	1s	a10
Si	1.54	2s	a12
Mo	0.48	3d	a13
Au	0.15	4f7/2	a8

Region	Center	FWHM	Lorentz %	Area %
a8	84.62	2.18	36	57.1
a8	88.28	2.18	36	42.9
Region	Center	FWHM	Lorentz %	Area %
a8	84.60	1.95	80	57.0
a8	88.30	1.95	80	43.0

**Załącznik 1.12.** Widma FTIR wyjściowej żywicy B4 (a), żywicy po sorpcji złota (b) oraz po elucji złota cyjankiem potasu (c).

Brak jest widocznych zmian w widmie FTIR związanych z obecnością złota na powierzchni żywicy i po jego wymyciu roztworem KCN.

