

Međudjelovanje kolatnog aniona s površinski aktivnim tvarima, kelirajućim ligandom i metalnim ionima

Mihelj, Tea

Doctoral thesis / Disertacija

2015

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:955983>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-12**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





University of Zagreb

FACULTY OF SCIENCE

Tea Mihelj

**INTERACTIONS OF CHOLATE ANION WITH
SURFACE ACTIVE AGENTS, CHELATING
LIGAND AND METAL IONS**

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2015.



Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Tea Mihelj

**MEĐUDJELOVANJA KOLATNOG ANIONA S
POVRŠINSKI AKTIVNIM TVARIMA, KELIRAJUĆIM
LIGANDOM I METALNIM IONIMA**

DOKTORSKI RAD

Mentor:
dr. sc. Vlasta Tomašić

Zagreb, 2015.



University of Zagreb
FACULTY OF SCIENCE

Tea Mihelj

**INTERACTIONS OF CHOLATE ANION WITH
SURFACE ACTIVE AGENTS, CHELATING LIGAND
AND METAL IONS**

DOCTORAL THESIS

Supervisor:
dr. sc. Vlasta Tomašić

Zagreb, 2015.

Doktorska disertacija izrađena je u Laboratoriju za sintezu i procese samoorganizacije organskih molekula, Zavoda za fizičku kemiju na Institutu Ruđer Bošković, pod mentorstvom i stručnim vodstvom dr. sc. Vlaste Tomašić, više znanstvene suradnice.

Od srca zahvaljujem dr. sc. Vlasti Tomašić na prijateljstvu i mentorstvu tijekom dosadašnjeg rada na Institutu Ruđer Bošković. Hvala joj na nesebičnom prijenosu znanja i iskustava, strpljivom profesionalnom usmjeravanju, te svestranoj pomoći tijekom istraživanja i pisanja ove doktorske disertacije.

Ovim putem se želim zahvaliti svim kolegicama i kolegama koji su na bilo koji način dali svoj doprinos u izradi ove doktorske disertacije. Najtoplije zahvaljujem dr. sc. Janji Makarević na strpljivom podučavanju i pomoći pri interpretaciji NMR spektara. Zahvaljujem dr. sc. Nikoli Biliškovu i dr. sc. Danijeli Vojti na snimanju i interpretaciji IR spektara te nesebičnim savjetima i suradnji. Iskreno se zahvaljujem doc. dr. sc. Željku Skoku s Prirodoslovno-matematičkog fakulteta i dr. sc. Jasminki Popović na snimanju rentgenske difrakcije na polikristalnom materijalu i velikoj pomoći prilikom tumačenja dobivenih podataka. Na izuzetno zahtjevnom rješavanju struktura metaloamfifila putem DFT komputacijske kvantnokemijske metode veliko hvala kolegi Jurici Novaku, dipl. ing. kemije. Dr. sc. Dariji Jurašin zahvaljujem na velikodušnom ustupanju dimernog i oligomernih kvaternih amonijevih bromida, koji su korišteni u sintezi katanionskih kolata. Kolegi Ernestu Sandersu zahvaljujem na snimanju TGA/DTA krivulja. Zahvaljujem i kolegi dr. sc. Zoranu Štefaniću na snimanju rentgenske difrakcije na monokristalu. Zahvaljujem se svima na dosadašnjoj ugodnoj suradnji.

Prof. dr. sc. Goranu Ungaru sa Sveučilišta u Sheffieldu, i prof. dr. sc. Fengu Liu sa Sveučilišta u Xi'an Jiaotong najtoplije zahvaljujem na snimanju rentgenske difrakcije na polikristalnom materijalu i modeliranju struktura kompleksa 18-kruna-6 eter – natrijev kolat.

Zahvaljujem kolegicama i kolegi iz Laboratorija za sintezu i procese samoorganizacije organskih molekula na razumijevanju, podršci i korisnim savjetima.

Hvala svim dragim prijateljima i mojim "pčelicama" – Ivani, Nesrete, Ana-Mariji, Marijani i Željki – na beskrajnoj podršci u lijepim i manje lijepim situacijama, te na ugodnim i veselim druženjima. Bogatstvo je imati vas za prijatelje.

Hvala i tebi, moj "gospodine Josevski", na neizmjerljivoj pažnji i ohrabrivanju te svoj sreći koju mi pružaš. Ti si dokaz da postoji nešto slađe od meni veoma drage čokolade.

I na kraju, najveće hvala onima koji su najzaslužniji za to što danas jesam. Da nije bilo njihove bezuvjetne ljubavi i podrške te mnogih odricanja, ne bi bilo ni moje doktorske disertacije. Vi ste mi životni oslonac. Mama i tata, sis i bakica, hvala vam!

Sadržaj

SAŽETAK.....	XV
ABSTRACT	XVII
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED	5
2.1. Površinski aktivne tvari (PAT)	5
2.1.1. Vrste PAT.....	6
2.1.2. Primjena PAT.....	9
2.1.3. Fiziološka i kemijska svojstva kolne kiseline, žučnih kiselina, derivata i pripadnih soli.....	11
2.2. Svojstva PAT u vodenim otopinama	18
2.2.1. Vrste asocijata PAT i njihove karakteristike.....	18
2.2.2. Predviđanje preferiranog oblika asocijata PAT.....	23
2.2.3. Gouy-Chapman-Sternov model električnog dvosloja.....	24
2.2.4. Svojstva žučnih kiselina i njihovih soli u otopinama.....	25
2.3. Katanionske PAT	28
2.3.1. Pojam katanionske PAT.....	28
2.3.2. Micelizacija i vezikulacija u sustavima s kolnom kiselinom i njenim solima.....	30
2.3.3. Geliranje u sustavima s kolnom kiselinom i njenim solima	33
2.3.4. Supramolekulske membrane.....	37
2.3.4.1. Strukturne karakteristike kolne kiseline i pripadnih soli.....	41
2.3.4.1.1. Osnovni tipovi kristalnih struktura žučnih kiselina i derivata bez/s gostom	42
2.3.4.1.2. Hijerarhijske strukture molekula žučnih kiselina i derivata.....	47
2.3.4.2. Svojstva i strukturne karakteristike krunastih etera	50
2.4. Termička svojstva krutih katanionskih PAT	55
2.4.1. Općenito o faznim prijelazima	55
2.4.2. Klasifikacija faznih prijelaza	56
2.4.2.1. Polimorfni prijelazi PAT	58
2.4.2.2. Taljenje PAT.....	61
2.4.2.3. Pojava tekućih kristala.....	62
2.4.2.3.1. Podjela tekućih kristala.....	63
2.4.2.3.2. Termotropni tekući kristali.....	64
2.4.2.3.2.1. Kalamitni tekući kristali	65
2.4.2.3.2.2. Diskotični tekući kristali.....	69

2.4.2.3.3. Osnovne metode identifikacije termotropnih tekućih kristala	70
2.4.3. Primjeri termičkog ponašanja spojeva s kvaternim amonijevim solima ili krunastim eterima kao komponentama	72
2.4.3.1. Kvaterne amonijeve soli	72
2.4.3.2. Katanionske PAT	73
2.4.3.3. Krunasti eteri i njihovi kompleksi	74
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO	76
3.1. Materijali	76
3.1.1. Kemikalije	76
3.1.2. Sinteza spojeva	80
3.2. Eksperimentalne tehnike	83
3.2.1. Organska elementna analiza	83
3.2.2. Nuklearna magnetska rezonancija	83
3.2.3. Spektroskopija infracrvenog zračenja	86
3.2.4. Termogravimetrijska analiza i diferencijalna termička analiza	88
3.2.5. Mikroskopija	89
3.2.6. Diferencijalna pretražna kalorimetrija	91
3.2.7. Difrakcija rentgenskih zraka na polikristalnom materijalu	93
3.2.8. Teorija funkcionala gustoće	96
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA	99
4.1. Katanionski spojevi raznih kationskih PAT i natrijevog kolata	99
4.1.1. Identifikacija sintetiziranih spojeva	99
4.1.2. Struktura sintetiziranih katanionskih kolata	104
4.1.3. Termičko ponašanje krutih katanionskih kolata	116
4.1.3.1. Katanionski kolati s kvaternim amonijevim solima različitog broja n-dodecilnih lanaca na istoj amonijevoj grupi ($n_c = 1 - 3$)	120
4.1.3.2. Katanionski kolati s kvaternim amonijevim solima različitog broja amonijevih grupa ($n_h = 2 - 4$)	137
4.1.3.3. Termičko ponašanje spojeva baziranih na dodecilpiridinijevom kationu	151
4.1.4. Utjecaj kationske i anionske komponente na termička svojstva katanionskih kolata	160
4.2. Metaloamfilni spojevi kolatnog aniona	168
4.2.1. Utjecaj metode pripreme na morfologiju i strukturu metaloamfifila	168
4.2.2. Utjecaj koncentracije komponenata na morfologiju i strukturu metaloamfifila	191
4.2.2.1. Sustav NaCh – CaCl ₂	191
4.2.2.2. Sustav NaCh – La(NO ₃) ₃	197
4.3. Adicijski kompleksi natrijevih soli anionskih PAT i kalijevog pikrata s 18-kruna-6 eterom	203

4.3.1. Identifikacija sintetiziranih adicijskih kompleksa	203
4.3.2. Termičko ponašanje krutih adicijskih kompleksa s 18C6 eterom	206
4.3.2.1. Adicijski kompleks 18-kruna-6 eter – natrijev kolat (18C6NaCh).....	208
4.3.2.2. Adicijski kompleks 18-kruna-6 eter – natrijev n-dodecilsulfat (18C6NaDS)	222
4.3.2.3. Adicijski kompleks 18-kruna-6 eter – natrijev 4-(1-pentilheptil)benzensulfonat (18C6NaDBS).....	231
4.3.2.4. Adicijski kompleks 18-kruna-6 eter – kalijev pikrat (18C6KP).....	236
4.3.3. Utjecaj kationa i aniona gosta na strukturu i termička svojstva adicijskih kompleksa s 18-kruna-6 eterom.....	242
§ 5. ZAKLJUČAK	247
§ 6. POPIS OZNAKÂ, KRATICÂ I SIMBOLÂ.....	257
§ 7. LITERATURNI IZVORI.....	263
§ 8. ŽIVOTOPIS	XIX



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Doktorska disertacija

SAŽETAK

MEĐUDJELOVANJA KOLATNOG ANIONA S POVRŠINSKI AKTIVNIM TVARIMA, KELIRAJUĆIM LIGANDOM I METALNIM IONIMA

Tea Mihelj, dipl. ing. preh. teh.

Institut Ruđer Bošković, Zavod za fizičku kemiju, Laboratorij za sintezu i procese samoorganizacije organskih molekula, Bijenička cesta 54, 10 002 Zagreb

U cilju istraživanja utjecaja strukture na fizikalno-kemijska svojstva krutih spojeva s biološki aktivnim kolatnim anionom (Ch^-), sintetizirana su tri tipa kompleksa (katanionski, metaloamfifilni i gost–domaćin) skloni stvaranju supramolekulskih membrana. Korišten je niz eksperimentalnih tehnika: CHN analiza, NMR, IR spektroskopija, DSC, difrakcija rentgenskih zraka (WAXD i SAXD), mikroskopija (SM i SEM), te DFT računi. Katanionski amfifili sintetizirani su interakcijom natrijevog kolata (NaCh) i kvaternih amonijevih soli, varirajući broj n -dodecilnih lanaca na ionskoj grupi (n_c), odn. broj ionskih grupa (n_h) u molekuli. Struktura katanionika na sobnoj temperaturi (RT) je atipična dvoslojna, a na povišenim temperaturama smektička (Sm); ispitivana je zavisnost polimorfni i mezomorfni svojstava, termodinamičkih parametara i debljine dvosloja o n_c i n_h . Metaloamfifili su pripremljeni interakcijom NaCh s Ag(I), Ca(II), Ba(II) i La(III) solima, te neutralizacijom Ag(I) oksida ili Ca(II) hidroksida kolnom kiselinom. Interakcija Ch^- i metalnih kationa u područjima viših koncentracija rezultira geliranjem, s bidentantnom koordinacijom Ch^- . Adicijom NaCh; natrijevog 4-(1-pentilheptil)benzensulfonata (NaDBS); n -dodecilsulfata (NaDS); odn. kalijevog pikrata (KP) u šupljinu 18C_6 etera dobiveni su gost–domaćin kompleksi. Pri sobnoj temperaturi strukture su dvoslojne, dok s povišenjem temperature formiraju mezofaze, pretežno Sm ($18\text{C}_6\cdot\text{NaDS}$ i $18\text{C}_6\cdot\text{NaDBS}$) ili kolesteričke ($18\text{C}_6\cdot\text{NaCh}$).

(276 stranica, 151 slika, 39 tablica, 349 literaturnih navoda, jezik izvornika: Hrvatski)

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

Ključne riječi: katanionici/ 18C_6 eter/ kolna kiselina/ mezofaze/ supramolekulske strukture/

Mentor: Dr. sc. Vlasta Tomašić, v. zn. sur.

Ocjenitelji: Izv. prof. dr. sc. Tajana Preočanin

Dr. sc. Vlasta Tomašić, v. zn. sur.

Red. prof. dr. sc. Dubravka Matković - Čalogović

Rad prihvaćen: 01. travanj 2015.



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Doctoral Thesis

ABSTRACT

INTERACTIONS OF CHOLATE ANION WITH SURFACE ACTIVE AGENTS, CHELATING LIGAND AND METAL IONS

Tea Mihelj, dipl. ing. preh. teh.

Ruder Bošković Institute, Division of Physical Chemistry, Laboratory for synthesis and processes of self-assembling of organic molecules, Bijenička cesta 54, 10 002 Zagreb

In order to explain the effect of structural factors on the physico-chemical properties of solid compounds based on biologically active cholate ion (Ch^-), three types of complexes (catanionic, metaloamphiphilic and host-guest) that show tendency to form supramolecular membranes were synthesized. Various experimental techniques were used: CHN analysis, NMR, IR spectroscopy, DSC, X-ray diffraction (WAXD and SAXD), microscopy (POM i SEM), and DFT calculations. Catanionic amphiphiles were synthesized by the interaction of sodium cholate (NaCh) and quaternary ammonium salts, by varying the number of *n*-dodecyl chains on the ionic group (n_c), and the number of ionic groups (n_h) in the molecule. The room temperature (RT) structure of catanionics is atypical bilayer, and smectic (Sm) at higher temperatures. The dependence of polymorphic and mesomorphic properties, thermodynamic parameters and bilayer thickness on n_c and n_h was studied. Metaloamphiphiles were synthesized by the interaction of NaCh with Ag(I), Ca(II), Ba(II) or La(III) salts, and by neutralization of Ag(I) oxide or Ca(II) hydro(oxyde) with cholic acid. Interaction of Ch^- and metal cation at higher concentration range results in gelation, and bidentate coordination of Ch^- . Addition of NaCh; sodium 4-(1-pentylheptyl)benzenesulfonate (NaDBS); *n*-dodecylsulfate (NaDS); potassium picrate (KP) into the 18C6 ether cavity forms host-guest complexes. The RT phases of addition complexes are bilayered, while mesophases are formed at higher temperatures, mostly Sm (18C6NaDS i 18C6NaDBS) or cholesteric (18C6NaCh).

(276 pages, 151 figures, 39 tables, 349 references, original in Croatian)

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

Keywords: catanionics/ 18C6 ether/ cholic acid/ mesophases/ supramolecular structures/

Supervisor: Dr. Vlasta Tomašić, Senior Research Associate

Reviewers: Dr. Tajana Preočanin, Assoc. Prof.

Dr. Vlasta Tomašić, Senior Research Associate

Dr. Dubravka Matković - Čalogović, Full Prof.

Thesis accepted: April 1st, 2015

§ 1. UVOD

Površinski aktivne tvari (PAT) su spojevi poznati pod različitim nazivima kao što su tenzidi, koloidni ili asocijacijski elektroliti, micelni ili asocijacijski koloidi, surfaktanti. Česti sinonimi su i amfipatske molekule ili amfifili, što ukazuje na njihovu specifičnu građu podrazumijevajući najmanje dva dijela molekule suprotnih svojstava i prirode, tj. hidrofobni (lipofilni, nepolarni) i hidrofilni (lipofobni, polarni) dio molekule. Kao posljedica takve specifične građe PAT, a ovisno o njihovoj prirodi i koncentraciji, vrsti otapala, temperaturi, tlaku, prisutnosti različitih vrsta elektrolita i drugih aditiva, stvaraju se energijski povoljni uvjeti za samoorganiziranje u supramolekulske vrste od monomera do micela, dvosloja i vezikula, mikroemulzija ili inverznih struktura, sve do tekućih kristala (LC).¹ U binarnim smjesama vodenih otopina ionskih PAT suprotnih naboja dolazi do međudjelovanja kationske i anionske PAT u rezultatnu katanionsku PAT, slojevite, lamelne odnosno membranske građe, kako u vodenim otopinama, tako i u izoliranim krutinama. Osim u slučaju katanionskih amfifila, formiranje sintetskih hibridnih supramolekulskih membrana registrirano je i kod metalnih amfifilnih kompleksa, te kod adicijskih kompleksa amfifilnog gosta sa specifičnim tipom domaćina.² U svim navedenim slučajevima nastale produkte u pravilu karakterizira prisutnost amfotropnih svojstava, tj. pokazuju i liotropna i termotropna mezomorfna LC stanja.

Kolna kiselina (3 α -,7 α -,12 α -trihidroksi-5 β -kolan-24-ska kiselina) je tipična anionska biološka PAT, steroidne strukture, prisutna u organizmima svih sisavaca u obliku brojnih žučnih soli, tzv. kolata. Žučne su soli u normalnim fiziološkim uvjetima odgovorne za uredno funkcioniranje probave,^{3,4} tj. metabolizam masti i lipida, za apsorpciju u masti topljivih vitamina, diktiraju sadržaj kolesterola, dok su u patološkim okolnostima odgovorni za aterosklerozu i stvaranje žučnih kamenaca.³ Uz niz interesantnih fizikalno-kemijskih svojstava, izrazite zavisnosti o pH vrijednosti ispitivanih sustava,^{5,6} te i fiziološke i medicinske važnosti, kolati su predmet mnogih istraživanja, kako u otopinama, tako i u krutom stanju, prvenstveno u supramolekusknoj, biomimetičkoj i prebiotičkoj kemiji. Kolati dobivaju veliki značaj u konstrukciji molekulskih i supramolekulskih sklopova, kao njihovi potencijalni građevni elementi, s naglaskom pri dizajnu novih antibiotika,⁷ 2D i 3D kalupa tzv. *template*-a i *scaffold*-a,⁸ novih materijala,⁹ te vezikula za ciljanu isporuku lijeka, tzv.

"pametnih" lijekova¹⁰ itd. Žučne kiseline, njihovi derivati i soli su materijal podoban za pripremu hidrogelova zbog polarnih grupa koji omogućuju ionskim vrstama geliranje u vodenim otopinama. Kombinacija metalnih iona i kolne kiseline rezultira izuzetnim antibakterijskim, antifungalnim i antivirusnim djelovanjem, tako da su ovakvi kompleksi česti predmeti farmaceutskih istraživanja.

Makrociklički polieteri odnosno krunasti eteri su jednako kao i kolati, molekule s potencijalom za daljni razvoj supramolekulske kemije. Karakterizira ih svojstvo formiranja stabilnih kompleksa s raznim ionskim vrstama i neutralnim molekulama. Jedan od najrelevantnijih predstavnika je 18-kruna-6 eter (18C6), fleksibilnog cikličkog kostura sa 6 atoma kisika. Selektivnost krunastih etera rezultat je veličine njihove šupljine koja prima katione odgovarajućeg ionskog radijusa, zatim broja i tipova donora, konformacije etera, veličine i forme gosta te utjecaja otapala.^{11,12} Studije na kompleksima metalni ion – krunasti eter većinom se provode u okviru istraživanja kompleksiranja u otopinama, od ispitivanja afiniteta vezanja, termodinamike kompleksiranja, do fizičko-kemijskih svojstava u otopinama.

Jedan od ciljeva ove doktorske disertacije je sinteza i ispitivanje svojstava spojeva baziranih na kolnoj kiselini ili natrijevom kolatu. Komponente i uvjeti za interakciju s kolnom kiselinom ili natrijevim kolatom su podešene tako da se omoguće uvjeti formiranja supramolekulskih membrana, tj. sintetizirane su odgovarajuće katanionske PAT, metaloamfilili i gost – domaćin kompleksi.

Unutar prve problematike doktorata, metodom precipitacije sintetizirani su katanionski kolati, korištenjem kvaternih amonijevih soli s *n*-dodecilnim lancem. Kationske PAT podijeljene su na one s rastućim brojem *n*-dodecilnih lanaca na istoj amonijevoj grupi ($n_c = 1 - 3$), kada se koristi dodeciltrimetilamonijev bromid, didodecildimetilamonijev bromid i tridodecilmetilamonijev klorid, te na one s rastućim brojem ionskih grupa ($n_h = 2 - 4$) upotrebom dimerne, trimerne i tertamerne PAT baziranih na dodeciltrimetilamonijevom bromidu. Sintetizirani su i katanionski spojevi bazirani na *n*-dodecilpiridinijevom kationu, koji sadrži ionsku grupu drugačije vrste u odnosu na prethodno izabrane komponente, variranjem anionskog konstituenta (natrijev kolat, natrijev 4-(1-pentilheptil)benzensulfonat i kalijev pikrat). Krutim katanionskim spojevima istraživano je termičko ponašanje (kompleksni polimorfizam i mezomorfizam, fazni prijelazi i pripadni termodinamički parametri), te su uspoređivani s odgovarajućim svojstvima kationskih PAT. Cilj ovog dijela disertacije je objasniti utjecaj variranog broja lanaca i variranog broja polarnih (amonijevih)

grupa, vrste kationskih te anionskih polarnih grupa na fizikalno-kemijska svojstva, parametre faznih prijelaza te arhitekturu dotičnog samoorganizirajućeg katanionskog sklopa.

Druga problematika doktorata obrađuje metaloamfifile, koji su sintetizirani interakcijom mono-, di- i viševalentnih metala: Ag(I), Ca(II), Ba(II) i La(III), s natrijevim kolatom ili kolnom kiselinom. Korištene su dvije metode sinteze s ciljem uspoređivanja strukture i morfologije rezultirajućih spojeva: prva se temelji na interakciji natrijevog kolata i metalnih klorida (Ca(II) i Ba(II)) ili nitrata (Ag(I) i La(III)), a druga na neutralizaciji metalnog oksida (Ag(I)) ili hidroksida (Ca(II) i Ba(II)) kolnom kiselinom. Riješene su strukture s ciljem obrazlaganja specifičnog utjecaja dotičnog metalnog kationa i koncentracije komponenata, variranih tijekom pripreve ispitivanih sustava, kao i utjecaj metode pripreve sustava na fizikalno-kemijska svojstva produkata.

Treća problematika obuhvaća gost – domaćin komplekse s 18C6 eterom (1,4,7,10,13,16-heksaciklooktadekan) kao domaćinom. U ovom dijelu doktorata cilj je istražiti utjecaj pojedinog kationa gosta, te utjecaj pripadnih aniona na ispitivana svojstva rezultatnih kompleksa. Kao molekule gosti korišteni su natrijev kolat, predstavnik biološke PAT, te konvencionalne PAT karakteristične po širokoj upotrebi u komercijalnim sredstvima za pranje i čišćenje: natrijev *n*-dodecilsulfat, natrijev dodecilbenzensulfonat, konkretno njegov C1 – C6 para izomer: natrijev 4-(1-pentilheptil)benzensulfonat. Četvrta korištena molekula gosta je kalijev pikrat, koji posjeduje određenu hidrofilno-hidrofobnu ravnotežu, no ne smatra se "pravim" amfifilom. Kompleksima je istražena struktura na sobnoj i na povišenim temperaturama, ispitana je njihova termička stabilnost, fazni prijelazi, te sklonost i uvjeti formiranja mezofaza.

Identifikacija i provjera čistoće sintetiziranih spojeva provedena je uz pomoć elementne (CHN) analize, infracrvene (IR) spektroskopije, te nuklearne magnetske rezonancije (NMR), s iznimkom za metaloamfifilne komplekse kojima metalni ion nije moguće detektirati u ^1H i ^{13}C NMR spektru, pa se tako ne može doći ni do podataka vezanih uz sveukupnu strukturu ili sam odnos kation : anion u spoju. Rješavanje krutih kristalnih struktura katanionskih kolata i gost – domaćin kompleksa s 18C6 eterom provedeno je metodom difrakcije rentgenskih zraka na prahu (PXRD), dok je približna struktura metaloamfifila dobivena uz pomoć IR spektroskopije te korištenjem kvantnokemijskih, DFT računa uz izradu odgovarajućih modela. Dodatno, kompleksu 18C6 – Na-kolat je riješena struktura na sobnoj te povišenim temperaturama uz pomoć PXRD-a te su predloženi njihovi molekulski modeli. Kompletно

termičko ponašanje sintetiziranih katanionskih spojeva te 18C6 gost – domaćin kompleksa praćeno je nizom komplementarnih tehnika. Temperaturno područje stabilnosti spojeva istražen je termogravimetrijskom (TGA) i diferencijalnom termičkom analizom (DTA). U skladu s dobivenim rezultatima, korištena je diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) za određivanje termodinamičkih parametara faznih prijelaza, vrste i prirode faznih prijelaza te pojavu termotropnog mezomorfizma, dok su se IR spektroskopijom proučili fazni prijelazi na molekulskoj razini, pri čemu se dobila potpunija i detaljnija slika termičkog ponašanja spojeva. Korištenjem optičkog polarizacijskog mikroskopa opremljenog grijaćim stolićem, uređajem za regulaciju temperature i brzine temperaturnih promjena i kamerom, te pretražnog elektronskog mikroskopa (SEM) proučena je morfologija ispitivanih spojeva, i formiranje tekstura tijekom termičkog tretmana. Nakon ispitivanja sklonosti i uvjeta termotropnog mezomorfizma, dotična je mezofaza identificirana i okarakterizirana PXRD metodom, u skladu s podacima dobivenim DSC i mikroskopskom tehnikom.

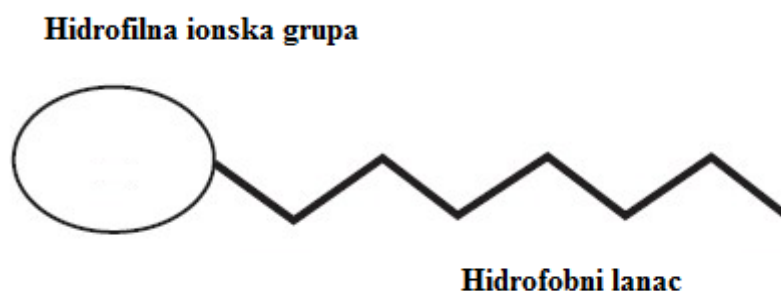
Katanionski spojevi s kolatnim anionom izuzetno su rijetko istraživani s aspekta svojih termičkih i termotropnih svojstava. Međutim, iako je poznato da većina kolata sami po sebi nemaju bogato termičko ponašanje, poznavajući svojstva kvaternih amonijevih soli otvorena je mogućnost postizanja interesantnih i primjenjivih svojstava katanionika, koja mogu poslužiti kao smjernica za daljnja i detaljnija podešavanja strukture katanionskih molekula s ciljem dobivanja molekula željenih struktura, termičke stabilnosti i termičkih svojstava, a time i potencijalne primjenjive materijale. Eksperimenti s krunastim eterima proširuju polje istraživanja kompleksiranja i supramolekulske kemije. Njima je omogućen daljnji dizajn i fino podešavanje svojstava novih materijala sa specifičnom strukturom, odabirom kationa i krunastog etera, ali i varijacijom anionske prirode gosta.

Istražena svojstva kolatnog aniona kao građevne jedinice novih supramolekulskih sklopova pomoći će u boljem razumijevanju prirodnih procesa, ali i u sintezi potencijalno funkcionalnih materijala. Termičko ponašanje i struktura omogućiti će objašnjenje svojstava ionskih kompleksa, te bolje razumijevanje uvjeta stvaranja mezofaza. Variranje tipa reaktananta (kationske i anionske PAT, makrociklički polieteri, detalji sinteze metaloamfifila), njihovih strukturnih karakteristika (broj i razgranatost lanaca, broj i vrsta ionske grupe, razni metalni ioni) a time i svojstva, doprinijeti će novim spoznajama o povezanosti geometrije komponenata, njihovim međudjelovanjima i arhitekturi rezultatnog spoja, te posljedično njegovih potencijalno uporabnih svojstava.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Površinski aktivne tvari (PAT)

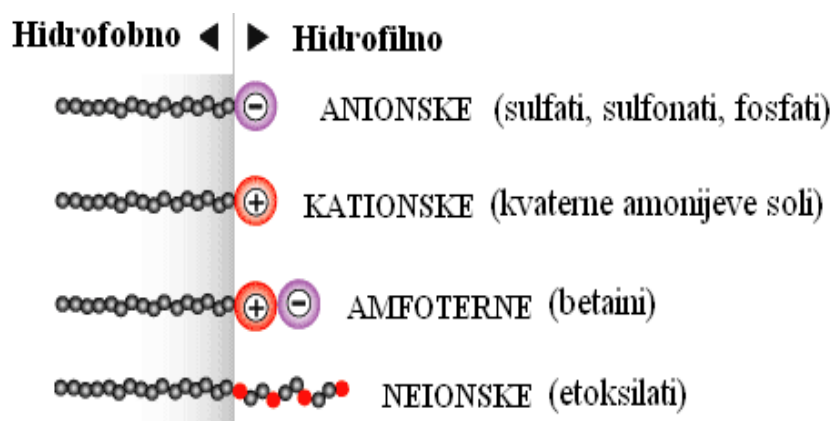
Površinski aktivne tvari (PAT) su organske molekule, relativno niske molekulske mase koje, otopljene, imaju svojstvo adsorbiranja na površinama i međupovršinama, izmijenjujući tako njihova fizikalno-kemijska svojstva. PAT su spojevi poznati i kao tenzidi, koloidni ili asocijacijski elektroliti, micelni ili asocijacijski koloidi, surfaktanti (eng. surfactants, od **surface active agents**). Česti sinonimi su i amfipatske molekule, amfifili, što ukazuje na njihovu specifičnu građu. Amfifil je izvedenica grčke riječi *amphi*, što znači oboje, i *fileo*, što znači voljeti, a opisuje činjenicu da se sve ovakve molekule sastoje iz najmanje dva dijela (slika 1): hidrofobnog, odnosno lipofilnog lanca (tzv. "rep" molekule) i hidrofilne, odnosno lipofobne ionske grupe (tzv. ionska "glava" molekule).¹³ Polarni dio molekule čini ionske PAT topljivima u vodi, te potencijalno sudjeluje u elektrostatskim interakcijama s okolnim molekulama (ionske veze, dipolarne interakcije uz vrlo vjerojatne H-veze), a nepolarni dio molekule PAT asocira sa susjednim nepolarnim strukturama zahvaljujući van der Waalsovima silama i nastoji se isključiti iz vodene sredine.¹³ Posljedica takve specifične amfifilne građe PAT je njihovo nakupljanje na granici faza, što izaziva sniženje površinske napetosti.¹⁴



Slika 1. Monomer PAT koji se sastoji od hidrofilne glave i hidrofobnog repa. Prisutnost hidrofilne grupe čini PAT topljivima u vodi, dok se istovremeno hidrofobni ugljikovodični lanci nastoje isključiti iz vodene sredine.

Hidrofobni dijelovi molekule najčešće su ravan ili razgranat lanac dugačkih alkilnih grupa ($C_8 - C_{20}$), alkilbenzenski dugački lanci ($C_8 - C_{15}$), alkilnaftalenski ostaci (s više od 3 C-atoma), propilen oksid, polimeri velike molekulske mase, dugački lanac perfluoroalkilnih grupa, polisiloksan grupa, dok su najčešći predstavnici hidrofilnih dijelova različite ionske, polarne grupe ili poliglikolni lanci.

Adsorpcija je povezana sa signifikantnim energijskim promjenama, budući da je slobodna energija molekule PAT na međupovršini niža od one koju posjeduju molekule u unutrašnjosti otopine. Stoga je akumulacija amfifila na međupovršini spontan proces i rezultira, kako je već navedeno, u sniženju napetosti površine.^{13,14} Međutim, ovakva definicija se odnosi i na mnoge druge tvari; srednje i dugolančani alkoholi su površinski aktivni (npr. *n*-hexanol, dodekanol), ali se ne ubrajaju u prave PAT jer ne posjeduju sposobnost formiranja orijentiranih slojeva na međupovršini (zrak/otopina, ulje/voda) i, što je najbitnije, ne posjeduju svojstvo spontanog samoorganiziranja, a pri višim koncentracijama i svojstvo samoasociranja u različite supramolekulske strukture u vodenim otopinama i emulzijama.



Slika 2. Podjela PAT obzirom na prirodu hidrofilnih grupa.

2.1.1. Vrste PAT

PAT se mogu klasificirati na puno različitih načina, a jedna od najčešćih je podjela prema prirodi hidrofilne grupe (slika 2, tablica 1):¹⁵

1. Ionske PAT:

- Anionske, čija je hidrofilna grupa nosilac negativnog naboja, koji može potjecati od karboksilne, sulfatne, sulfonatne ili fosfatne skupine;

- Kationske, čija je hidrofilna grupa pozitivno nabijena, a po kemijskom sastavu su uglavnom kvaterne amonijeve soli, alkilamini i esterkvati;
- Amfoterne ili "zwitterionske", koje u molekuli sadrže i anionsku i kationsku grupu i postoje u obliku "zwitter" iona. Najčešći tipovi amfoternih PAT su *N*-alkil derivati jednostavnih amino kiselina kao što je glicin, betain, amino-propionska kiselina i dr.

2. Neionske PAT, čiji hidrofilni dio nije nabijen. Spojevi ove grupe PAT ne ioniziraju u vodi i manje su osjetljivi na elektrolite. To su uglavnom etoksilati, tj. poliglikoleteri masnih kiselina, alkil fenol poliglikoleteri, alkil poliglikozidi, etoksilirani masni alkoholi, etoksilirane masne kiseline, alkiletanolamidi.

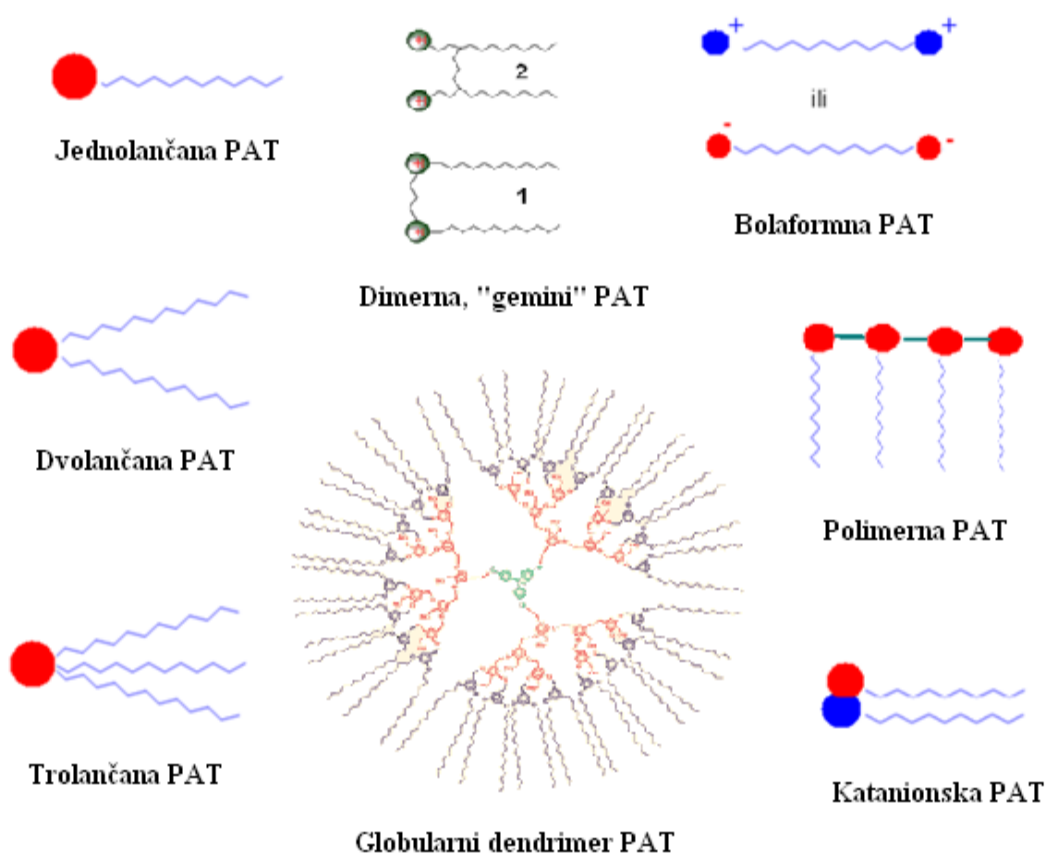
Tablica 1. Najčešće prisutne hidrofilne grupe u komercijalno dostupnim površinski aktivnim tvarima.¹⁶

Ine skupine	Struktura
Sulfonat	$R-SO_3^- M^+$
Sulfat	$R-OSO_3^- M^+$
Karboksilat	$R-COO^- M^+$
Fosfat	$R-OPO_3^- M^+$
Amonijeva	$R-N^+R'_xH_y X^- (x = 1-3, y = 3-1)$
Kvaterna amonijeva	$R-N^+R'_3 X^-$
Betain	$R-N^+(CH_3)_2CH_2COO^-$
Sulfobetain	$R-N^+(CH_3)_2CH_2CH_2SO_3^-$
Polioksietilen	$R-OCH_2CH_2(OCH_2CH_2)_nOH$
Polioksietilen sulfat	$R-OCH_2CH_2(OCH_2CH_2)_nOSO_3^- M^+$
Poliol	$R-OCH_2-CH(OH)-CH_2OH$

PAT se s obzirom na strukturu molekula PAT (slika 3) mogu podijeliti na:

- PAT koje karakterizira jedan (jednolančane), dva (dvolančane) ili više nepolarnih lanaca vezanih na istu hidrofilnu grupu, koji mogu biti linearni ili razgranati.
- Dimerne ili "gemini" PAT koje se sastoje od dvije jednolančane molekule PAT povezane poveznikom. Poveznik može vezati dvije ionske grupe ili alifatske lance, te može varirati u duljini, hidrofobnosti i fleksibilnosti.
- Oligomerne PAT koje sadrže više polarnih grupa i pripadajućih nepolarnih lanaca;
- Bolaformne PAT koje karakteriziraju dvije polarne grupe direktno povezane ugljikovodičnim lancem;

- Polimerne PAT koje se sastoje se od jednostavnih amfifilnih molekula vezanih međusobno poveznicima koji spajaju najčešće njihove ionske grupe, dok su alifatski lanci slobodni;
- Katanionske PAT, kod kojih su dvije jedno- ili višelančane molekule PAT suprotno nabijenih hidrofilnih grupa povezane;
- Dendritne, polimerne i razne druge hibridne, u novije vrijeme sintetizirane tipove PAT, građene od hidrofobnog i hidrofilnog dijela koje povezuju npr. tripeptidna jedinica, a karakterizira ih specifičan dvo- i trodimenzionalni način nakupljanja i pakiranja.¹⁷



Slika 3. Jedna od mogućih podjela PAT obzirom na strukturu molekula pri čemu je krug - ionska grupa, a valovita linija - alkilni lanac.

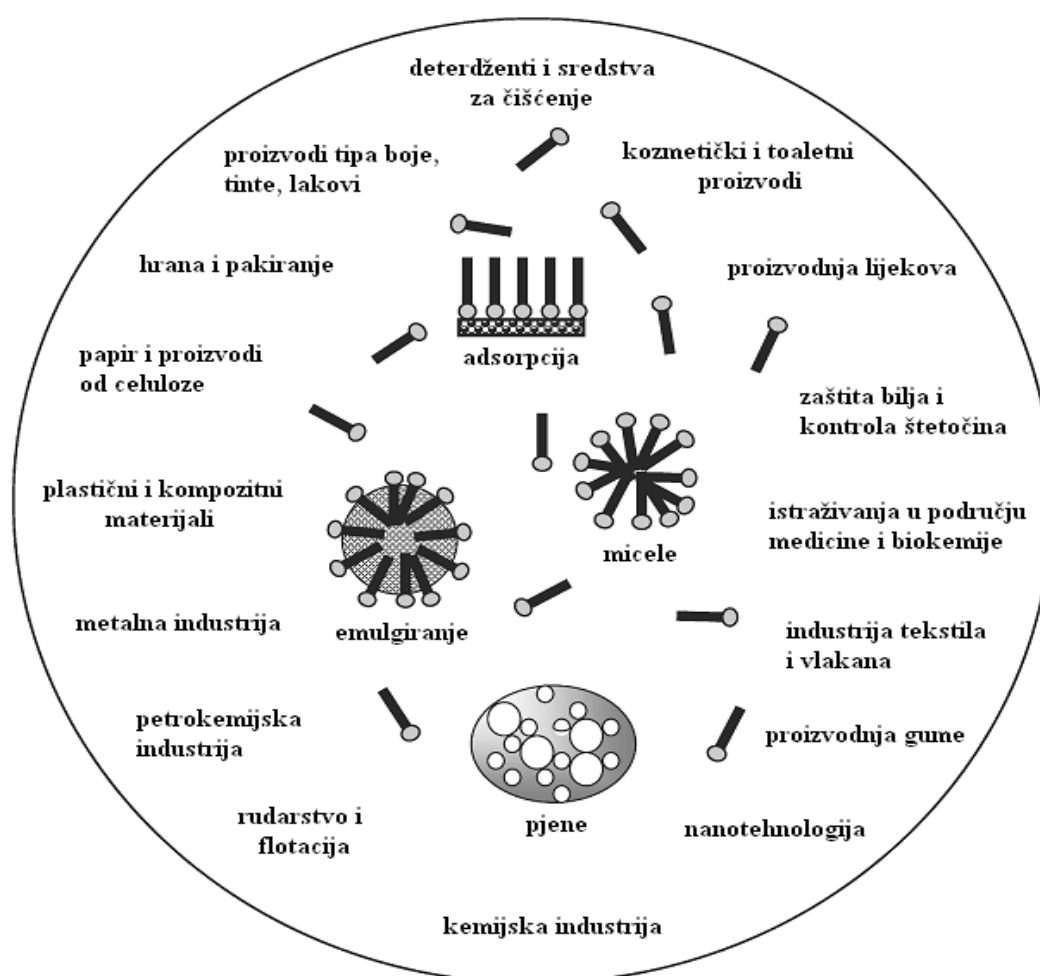
2.1.2. Primjena PAT

PAT su zbog svoje jedinstvene građe, osim što radikalno smanjuju površinsku i međupovršinsku napetost, iznimno korisne u suvremenom svijetu zbog sposobnosti da se adsorbiraju na površine krutih i tekućih čestica, te povisuju topljivost, mobilnost i biodostupnost u vodi netopljivih, hidrofobnih organskih tvari, što ima veliki praktički značaj u procesima koagulacije, flotacije, stabilizacije složenih koloidnih i međupovršinskih sustava, elektroforeze, membranskim procesima itd. Proizvode se u milionima tona godišnje diljem svijeta, a zavisno o kemijskoj strukturi, koncentraciji PAT, kontaktnom vremenu i drugim faktorima, koriste se uglavnom u smjesi kao sredstva za pranje (detergenti), kvašenje i pjenjenje i kozmetičkim proizvodima (emulzije, mikroemulzije, liposomi, stabilizatori).¹⁸ PAT pomažu pri uklanjanju prljavštine, nepoželjnih tvari s krutih i mekih površina, adsorpcijom na međupovršinama i smanjenjem energije potrebne za efekt uklanjanja nepoželjnog materijala. Razna prirodna sredstva bazirana na biljnim pripravcima za tu namjenu spominju se još u kulturama Sumerana, Indijaca, Egipćana, preko Grka i Rimljana, a zamijenili su ih sapuni, soli masnih kiselina, povoljne biorazgradljivosti.

Osim u osobne i kućanske svrhe, sintetske PAT se koriste u čitavom nizu najrazličitijih industrija i procesa (slika 4). Tako je najznačajnija njihova upotreba u prometu (emulzija asfalta), industriji papira, cementa, nafte (održavanje naftovoda, tercijarno crpljenje nafte), petrokemijskoj, metalurškoj (flotacija, sredstva za podmazivanje), agrokemijskoj (proizvodnja herbicida, pesticida, fungicida i insekticida s ciljem olakšanog močenja i penetracije pripravka, ili pak kao aktivna komponenta).¹⁹ Nadalje, koriste se u tekstilnoj industriji za bojanje tkanina kao fiksatori, te kao sredstva za močenje; zatim u prehrambenoj prilikom proizvodnje piva, sladoleda, čokolade, margarina, majoneze, te u konzerviranju mlijeka; u proizvodnji boja i tinti,²⁰ kao organski inhibitori korozije,²¹ u rudarstvu (fluidizacija ugljena i flotacija ruda), u okolišnom managementu (desorpcija kontaminata tla), te u nizu biotehnoloških, biokatalitičkih i bioenzimatskih procesa. U novije vrijeme se razvijaju tzv. "zelene" odnosno manje toksične PAT, kao sredstva za čišćenje u kućanstvu. Njihova bi se prednost trebala ogledati u prirodnom izvoru PAT, tako da razlikujemo oleokemijske, čija su osnovna sirovina biljna ulja i životinjske masnoće, te petrokemijske (sirovina su naftni derivati).²²

Prirodne PAT prisutne su u biljnim i životinjskim organizmima, te sudjeluju u staničnim fiziološkim i metaboličkim procesima. Dijele se na PAT nastale fermentacijom u koje

ubrajamo acilpoliole, glikolipide i acilpeptide, PAT s prirodnom polarnom grupom kao što su šećeri i aminokiseline, te PAT s prirodnim hidrofobnim dijelom, koje su zapravo masne kiseline i steroli. Struktura stanične membrane životinjskog i ljudskog organizma predstavlja tekuće-mozaički model s membranskim dvoslojem fosfolipida, dvosloj presjecaju glikoproteini s kanalom, površinski globularni proteini i glikolipidi penetriraju djelomično ili potpuno u dvosloj, a ugljikohidrati su smješteni na njegovoj hidrofilnoj površini.^{13,23}



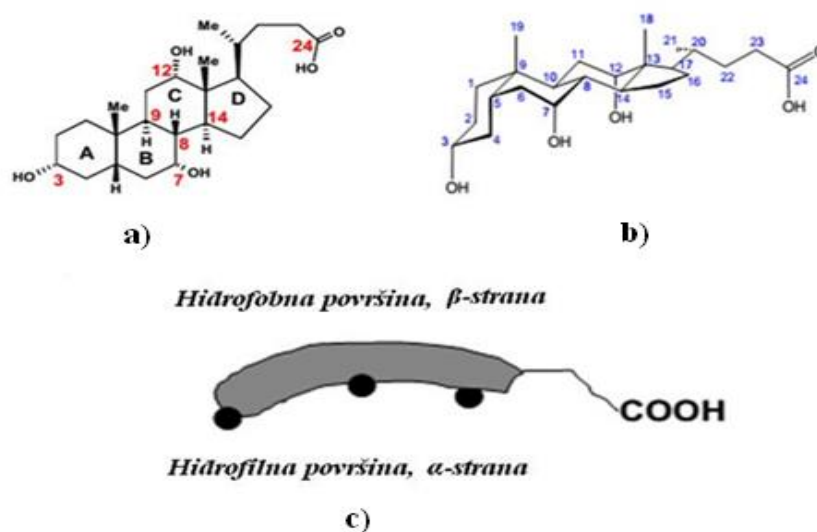
Slika 4. Shematski prikaz raznih područja u kojima PAT imaju praktičnu primjenu.¹⁶

PAT svojim svojstvima omogućuju membranski transport na staničnoj razini, sudjeluju u transportu tvari u krv i druge tjelesne tekućine, važne su za respiraciju i izmjenu plinova između atmosfere i krvi, tako da njihova važnost u istraživanjima biokemijskih procesa stalno raste.²⁴ Kolesterol omogućuje normalno funkcioniranje esencijalnih membranskih enzima i

prekursor je mnogih drugih steroida u životinjskom tkivu, uključujući žučne soli, koje su biološki aktivne anionske PAT, a uloga im je emulgiranje i apsorpcija lipida u probavnom traktu. Poznavajući svojstva i funkcije prirodnih PAT, danas se sve više koriste u farmaciji²⁵ i medicini u obliku lipozoma (lipidne vezikule) kao potencijalni nosioci lijekova ("pametni lijekovi"); antimikrobne, antifungalne i antiviralne tvari, u kemoterapiji kao citostatici, u genskoj terapiji,²⁶ kontrastnim sredstvima, te kao sastojci kontraceptiva.²⁷ Intenzivno se istražuje i primjena PAT u novim tehnologijama kao što je nanotehnologija, s ciljem pripreve nanostrukture (strukturirane grupe od 10^3 do 10^9 atoma, molekulske mase između 10^4 i 10^{10}), novih biokompatibilnih materijala ili supervodiča.¹⁶ Isto tako, sinteza supramolekulskih hibridnih membrana uz pomoć amfifila kao komponenti je jedno od područja kemije na kojem se posebno intenzivno radi na svjetskoj razini, te će kasnije u ovome doktoratu biti detaljnije obrazloženo.

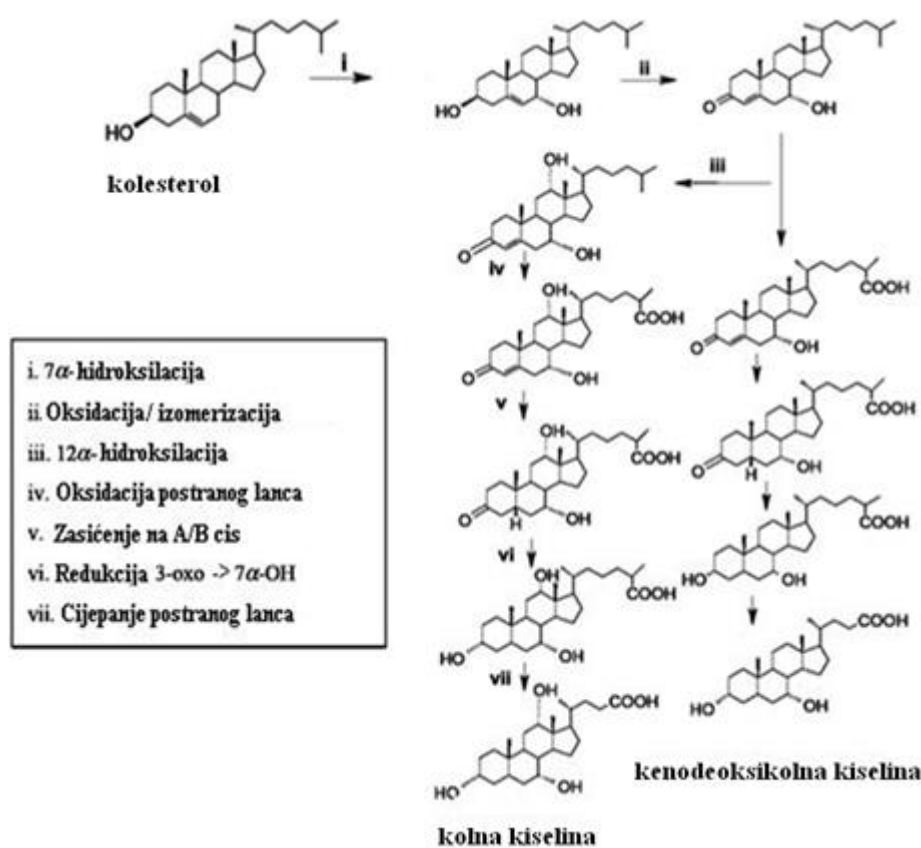
2.1.3. Fiziološka i kemijska svojstva kolne kiseline, žučnih kiselina, derivata i pripadnih soli

Kolna kiselina (3α -, 7α -, 12α -trihidroksi- 5β -kolan-24-ska kiselina, HCh, slika 5 a i b) je tipična anionska biološka PAT, steroidne strukture, kvaziplanarni amfifil s površinama različite polarnosti.²⁸ Prisutna je u organizmima svih sisavaca u okviru brojnih žučnih soli, odnosno kolata.



Slika 5. Molekula kolne kiseline prikazana a) i b) strukturalnom formulom te c) skicom.²⁹

Žuč kao sekretorna i ekskretorna tekućina uz žučne kiseline sadži bilirubin, kolesterol, tokoferole koji sprječavaju oksidativni stres stanica tankog crijeva, teške metale, najčešće bakar i željezo, te visoke koncentracije fosfolipida, u najvećoj mjeri fosfatidilkolina, koji formira miješane micle sa žučnim solima.²⁸ Koncentracija žučnih soli u ljudskom organizmu iznosi 10 – 50 mmol dm⁻³ u žučnim kamencima, 4 – 20 mmol dm⁻³ u crijevima, oko 5 mmol dm⁻³ u jetri, 0,1 mmol dm⁻³ u venskoj krvi, te 5 – 20 mmol dm⁻³ u perifernoj krvi. Stanice jetre stvaraju oko 1,3 mmola soli žučnih kiselina dnevno, u tijeku metabolizma masti, ili pak iz kolesterola što ga uzimamo hranom, preko kolne i kenodeoksikolne kiseline, a zatim gliko- i taurokonjugirane kiseline,³ kao što je prikazano na slici 6.



Slika 6. Sinteza žučnih kiselina, kolne i kenodeoksikolne kiseline iz kolesterola.³

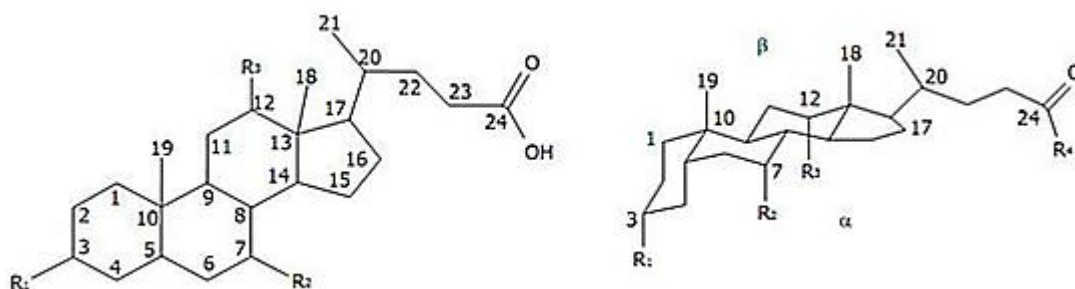
Promatrajući strukturu, sve žučne kiseline sastoje se od dvije povezane jedinice: krute/ rigidne steroidne jezgre (kostur), te kratkog alifatskog postranog lanca (slika 5 b). Steroidna jezgra je tetraciklički ugljikovodični perhidrociklopentanofenantren, a sadrži tri šesteročlana

prstena (A, B, C) i jedan peteročlani prsten (D). Dodatno, prisutne su i metilne skupine na pozicijama C18 i C19.²⁹ Cijela se struktura može podijeliti na dva dijela: α -strana ili konkavna sa polarnim hidroksilnim grupama, te β -strana ili konveksna, s metilnim skupinama (slika 5 c).²⁹ Steroidni kostur izrazito je zastupljen u živoj prirodi, kolesterol je komponenta stanične membrane, a značajnog je i fiziološkog efekta kao metabolit, prekursor i sudionik u građi hormona. Kemijska struktura žučnih kiselina svih kralježnjaka vrlo je slična, svi su derivati tetracikličkih ugljikovodika, a međusobno se razlikuju po broju, tipu, orijentaciji i lokaciji supstituenata, te strukturi postranog lanca.²⁸ U višim kralježnjacima je steroidni kostur savijen, budući da su A i B prsten u *cis* konformaciji, dok je u nižim kralježnjacima ravan, odnosno u ravnini uslijed *trans* konformacije prstenova. Struktura postranog lanca određuje klasu odnosno vrstu derivata kolne kiseline (alkohol, kiselina, sol). Dvije su glavne skupine žučnih kiselina ovisno o duljini postranog lanca: C₂₄ i C₂₇ žučne kiseline, koje mogu postojati i kao konjugirani oblici sa glicinom ili taurinom, te četiri skupine žučnih alkohola: C₂₄, C₂₅, C₂₆ i C₂₇, koji su prisutni u manje razvijenim oblicima života.²⁹ Relativna ravnoteža hidrofilnih i hidrofobnih svojstava žučnih kiselina i soli određena je stupnjem ionizacije, brojem, pozicijom i orijentacijom hidroksilnih grupa, te prisutnosti i prirodi prstenova ili estera postranih lanaca (taurin, sulfat, glicin).²⁸ Ovakva kompleksnost proizlazi iz dva moguća puta; prvi je dakako formiranje žučnih kiselina iz kolesterola u jetri, a drugi je formiranje uz pomoć bakterija u debelom crijevu, što omogućuje stvaranje primarnih odnosno sekundarnih žučnih kiselina (bez hidroksilne grupe na sedmom C atomu).³⁰ U Tablici 2. su prikazane žučne soli najčešće prisutne kod ljudi i sisavaca.

Soli žučne kiseline (Na⁺, K⁺) pohranjene su u žučnoj vrećici te su u normalnim fiziološkim uvjetima odgovorne za uredno funkcioniranje probavnog trakta.^{31,32} Radi svojeg hidrofilno-hidrofobnog karaktera i kolati podliježu svojstvima samoasociranja u micelle, donekle specifičnim primarnim i sekundarnim agregiranjem, kako je prikazano na slici 7 a. Svojstvo samoasociranja u micelle omogućava okruživanje lipofilnih tvari hidrofilnim molekulama žučnih soli, a time i povećanu topljivost te apsorpciju masnih kiselina, monoglicerida, kolesterola i drugih lipida te vitamina topljivih u mastima (A, D, E i K).³ Slijedeća njihova funkcija sastoji se u emulgatorskom djelovanju na čestice masti u hrani, čime smanjuju površinsku napetost čestica i tako omogućuju da se kapljice masti, miješanjem u probavnom traktu, razbiju u sasvim sitne kapljice.³ Osim toga, žučne soli diktiraju sadržaj kolesterola u organizmu (održavajući ga u obliku micela), doprinose intestinalnoj mobilnosti,

potiču holerezu odnosno stimuliraju jetrene stanice (hepatocite) u stvaranju žuči te aktiviraju rad pankreatičke lipaze.⁴ Djeluju i kao baktericidi, uništavajući mnoge mikroorganizme prisutne u hrani, te tako sudjeluju u prevenciji prekomjernog rasta bakterija u tankom crijevu.³³

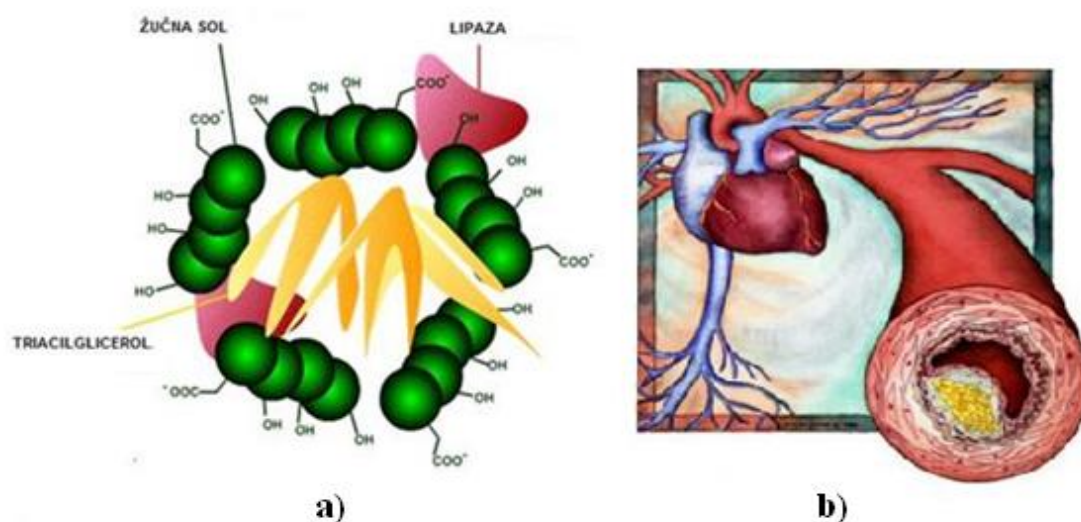
Tablica 2. Strukture najzastupljenijih žučnih kiselina kod ljudi.³⁴



Ime kiseline	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
Kolanska	H	H	H	OH
Kolna	OH	OH	OH	OH
Kenodeoksikolna	OH (α)	OH (α)	H	OH
Deoksikolna	OH	OH	OH	OH
Urskodeoksikolna	OH (α)	OH (β)	H	OH
Litokolna	OH	H	H	OH
Glikokolna	OH	OH	OH	NHCH ₂ COO ⁻
Taurokolna	OH	OH	OH	NHCH ₂ CH ₂ SO ₃ ⁻

Tijekom sinteze i lučenja žučnih soli, u žuč se izlučuje i kolesterol, ali u otprilike deset puta manjoj količini. Nije poznata specifična funkcija kolesterola u žuči, i zato se pretpostavlja da je on naprosto nusproizvod pri stvaranju i lučenju žučnih soli. Međutim, u abnormalnim fiziološkim uvjetima dolazi do poremećaja odnosa žučnih kiselina i kolesterola, a kao posljedica se talože i stvaraju žučni kamenci, ili pak dolazi do ateroskleroze odnosno do začepljenja krvnih žila (slika 7 b).³ Nastanak žučnih kamenaca može se objasniti prekomjernim lučenjem kolesterola u žuč, odnosno smanjenim metabolizmom kolesterola u žučne kiseline i steroidne hormone. Dodatni razlozi stvaranja žučnih kamenaca su i prekomjerna apsorpcija vode iz žuči ili pak žučnih soli i lecitina iz žuči, zatim upalni procesi i infekcije žučnog mjehura.³ S druge strane, žučne kiseline u abnormalno visokim koncentracijama postaju citotoksične, bilo intra- bilo ekstracelularno, što posljedično u većini

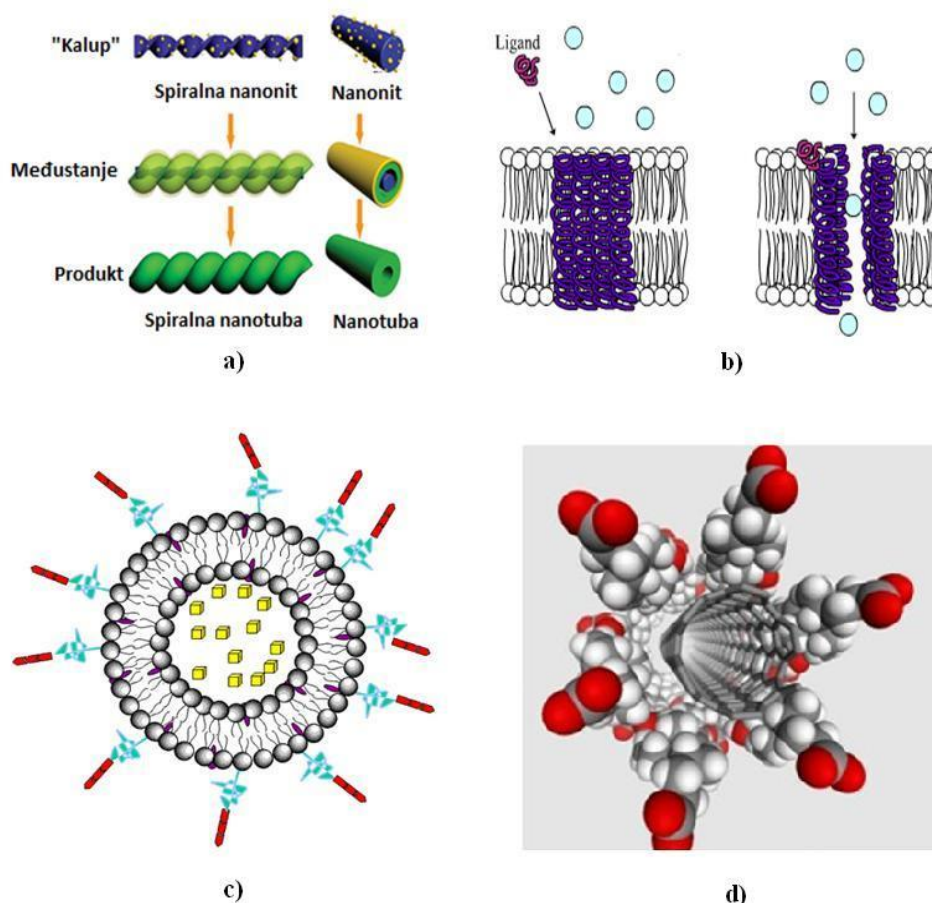
slučajeva uzrokuje smrt.³⁰ Deficijencija sekrecije žučnih kiselina u organizmu može uzrokovati smanjenu topljivost lipida te posljedično, lipidnu malapsorpciju.³⁰



Slika 7. a) Micela sastavljena od žučnih soli, triacilglicerola i pankreatičke lipaze. Prilikom formiranja micela hidrofobni dio molekule žučne soli okreće se prema unutrašnjosti micelle, a hidrofilni dio prema vodi. **b)** Aterosklerotična žila nastaje kao posljedica poremećaja odnosa žučnih kiselina i kolesterola.³

Kao potencijalni građevni elementi kolna kiselina i žučne soli jako su važne u sintetskoj makrocikličkoj kemiji i preparaciji molekula koje mogu prepoznati druge molekule i vezati se s njima u svojim definiranim šupljinama ili na njihovim površinama (biomimetika), pa se često nazivaju "sintetski enzimi", služe u konstrukciji sustava za pohranu informacija na molekulskoj razini, ili u dizajnu i sintezi molekulskih aktivatora, čije molekule podliježu promjenama oblika kao odgovor na vanjske uvjete, odnosno stimulanse. Navedena svojstva novih sintetskih struktura povezana su sa zahtjevima dobro kontrolirane i definirane geometrije molekula, za što je velika i komercijalno lako dostupna steroidna jezgra odličan izbor početnog materijala: rigidna steroidna mreža (*cis* konformacija prstenova) omogućuje formiranje šupljina, hidrofobni i hidrofilni dijelovi molekule jasno su odijeljenji, hidroksilne grupe usmjerene prema centru konkavnog "lica molekule", odnosno hidrofobnog dijela molekule, postrani lanac s karboksilatom može se derivatizirati, a prednost predstavlja i kiralnost molekule. Primjena žučnih soli tako dobiva veliki značaj pri konstrukciji molekulskih sklopova, s naglaskom na dizajnu novih antibiotika,^{21,35} dvodimenzionalnih

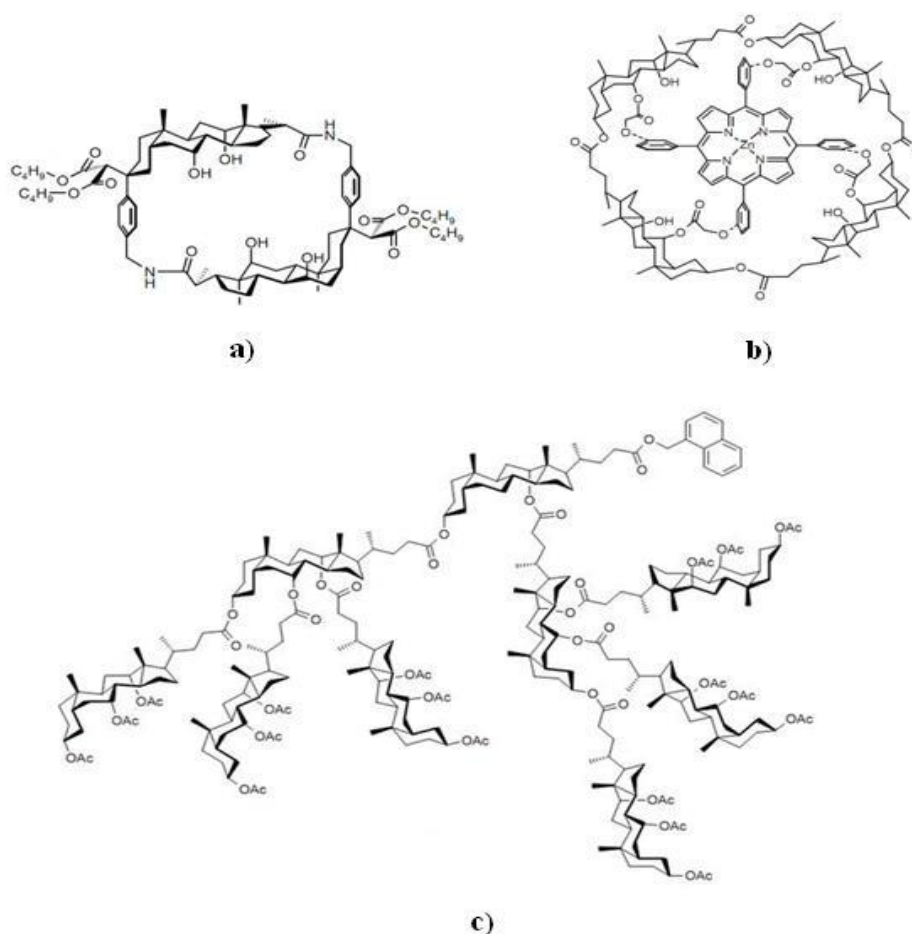
(2D)³⁶ i trodimenzionalnih (3D)^{8,37} kalupa, tzv. template-a i scaffold-a (slika 8 a), kationskih³⁸ i anionskih^{39,40} receptora (slika 8 b), novih materijala,⁹ vezikula za ciljanu isporuku lijeka, tzv. "pametni" lijekovi (slika 8 c),¹⁰ umjetnih ionskih kanala i nanocijevi (slika 8 d),⁴¹ te novih PAT.⁴²



Slika 8. Primjena žučnih soli: **a)** izrada trodimenzionalnih kalupa tzv. scaffold-a; **b)** umjetnih ionskih kanala; **c)** vezikula za ciljanu isporuku lijeka; te **d)** model ugljikove nanocijevi prekrivene slojem natrijevog kolata.^{43,44}

Žučne kiseline i njihove soli služe i kao građevni element supramolekulskih vrsta. Makrociklički spojevi sastavljeni od dvije do četiri jedinice žučnih kiselina, međusobno povezanih različitim grupama, tzv. kolafani (slika 9 a, prema ref.⁴⁵) jednostavniji su primjeri potencijalnih transmembranskih nositelja aniona.⁴⁶ Uz kolafane, ciklokolati odnosno makrociklički poliesteri (dvije do šest steroidnih jedinica povezanih ciklizacijom tipa ionska grupa-lanac), često se koriste u izgradnji gost – domaćin kompleksa i u biomimetičkom/

molekulskom prepoznavanju (slika 9 b, prema ref.⁴⁷). Zbog svojeg oblika i nanometarskih dimenzija, znanstveni interes bude i tzv. kiralni dendroni (slika 9 c) na bazi žučnih kiselina.⁴⁸



Slika 9. Žučne kiseline kao građevni elementi supramolekulskih vrsta: **a)** kolafan;⁴⁵ **b)** porfirin kapsuliran unutar ciklokolata-primjer gost – domaćin kompleksa;⁴⁶ **c)** kiralni dendron na bazi kolne kiseline.⁴⁸

Kolna kiselina kao biološka PAT posjeduje antibakterijska, antifungalna, te antialergijska svojstva. Odgovarajući metaloamfifilni kompleksi posjeduju pojačane antifungalne i antibakterijske aktivnosti zbog sinergističkog efekta i kolne kiseline i metalnih iona.^{49,50} Kolna kiselina pripada rijetkoj skupini molekula važnih u molekulskom prepoznavanju, odnosno biomimeticima, kao gost- i pH- senzitivna tvar, prepoznaje gosta po veličini, obliku, polarnosti i kiralnosti, tj. nositelji je molekulskih informacija, izražavajući te informacije preko svojstava sklopa, a ne preko pojedinačnih molekula, što otvara i bezbrojne putove kristalnog inženjeringa u smislu sinteze raznih inkluzijskih kristala i mogućnosti ugradnje

različitih gostiju. Time je ujedno i omogućeno fino podešavanje i kontrola svojstava molekulskih šupljina, prvenstveno njihovog volumena, veličine i oblika.

2.2. Svojstva PAT u vodenim otopinama

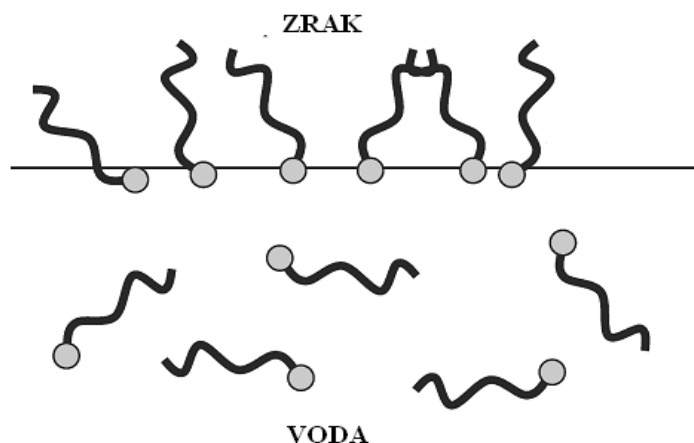
Kao što je u prethodnom poglavlju napomenuto, dvojaka priroda PAT temelji se u njihovoj karakterističnoj građi i posljedično dovodi do selektivnog afiniteta i prema vodi ili prema drugim npr. organskim otapalima. Zbog takve prirode i građe PAT, a ovisno o koncentraciji PAT, vrsti otapala, parametrima kao što su temperatura ili tlak, te prisutnosti različitih vrsta aditiva, stvaraju se energijski povoljni uvjeti za samoorganiziranje i samoagregiranje u supramolekulske vrste: od monomera do micela; lamelnih slagalina planarnih dvoslojeva s jakom tendencijom separacije hidrofilnih od hidrofobnih područja i vezikula, fleksibilnih šupljih ljuski građenih od zaokruženih agregata dvoslojeva; mikroemulzija ili inverznih struktura; sve do tekućih kristala kao fazno stanje između krute i tekuće faze, koje posjeduje svojstva uređenosti kristalne rešetke i pokretljivost izotropne tekućine, dalekosežnog orijentacijskog uređenja.¹

2.2.1. Vrste asocijata PAT i njihove karakteristike

Otapanjem u vodi molekule PAT u otopini nastoje izbjeći energijski nepovoljan kontakt svojeg nepolarnog dijela molekule s vodom te se adsorbiraju na međupovršini otopina/zrak stvarajući monosloj s orijentacijom hidrofilnog dijela molekule prema vodenoj fazi, dok se hidrofobni dio isključuje iz vode i strši u zrak (slika 10). Posljedica ovakvog ponašanja PAT je da već pri malim koncentracijama PAT jako snižavaju površinsku napetost otopine. Pri niskim koncentracijama vodenih otopina PAT molekule egzistiraju kao pojedinačne molekule PAT, odnosno monomeri, koji su u termodinamičkoj ravnoteži s adsorbiranim molekulama PAT na međupovršini otopina/zrak (slika 10).

Porastom koncentracije PAT, kada se popune granice faza, sustav teži smanjenju slobodne energije zbog čega dolazi do spontanog samoorganiziranja molekula PAT u stabilne nakupine koloidnih dimenzija tzv. micide, pri čemu se polarne grupe izlažu površini, a nepolarni dijelovi se iz polarnog otapala nastoje isključiti i lociraju se u centru micide. Situacija je obrnuta u nepolarnim otapalima, kada nastaju tzv. inverzne micide. McBain je prvi put

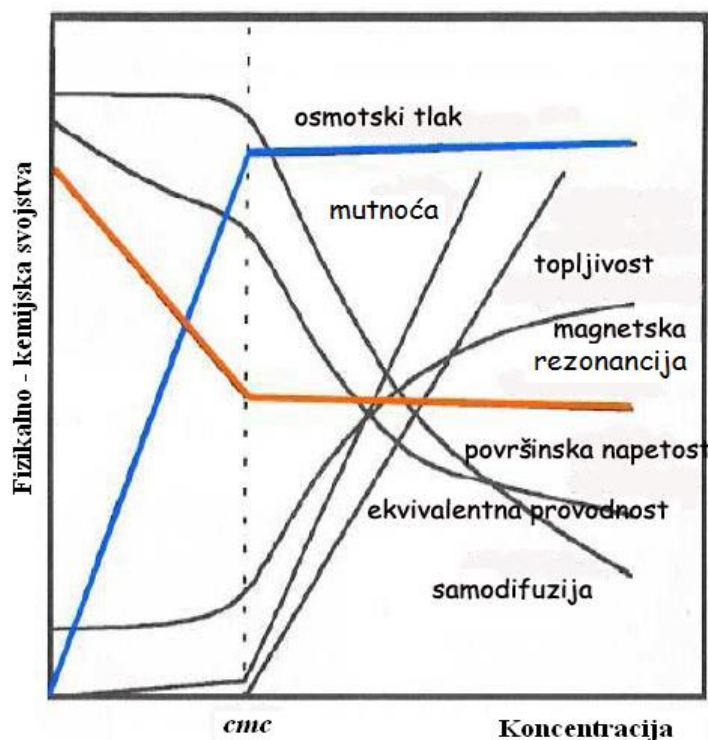
predložio naziv "micela" te ih je definirao 1913. godine kao organske koloidne čestice veličine od 1 mikrona do 1 milimikrona.⁵¹ Općenito, su to dinamične jedinice, sa stalnom i brzom izmjenom pojedinih monomera između micela i otopine.



Slika 10. Pri niskim koncentracijama vodenih otopina, u termodinamičkoj ravnoteži egzistiraju PAT kao pojedinačne molekule - monomeri i adsorbirane molekule PAT na međupovršini otopina/zrak.⁵²

Micelle nastaju pri karakterističnim koncentracijama PAT koja se naziva kritična micelizacijska koncentracija, *cmc*, i specifična je za pojedinu PAT pri određenoj temperaturi. Kritična micelizacijska koncentracija se definira kao minimalna koncentracija pri kojoj su u dinamičkoj ravnoteži micelle i monomeri PAT. Faktori koji utječu na vrijednost *cmc* su kemijska struktura PAT (duljina lanca, tip hidrofilne grupe i protuiona kod ionskih PAT), temperatura, tlak, priroda otapala te dodatak elektrolita ili organskih aditiva. Duljina parafinskog lanca PAT utječe na *cmc* tako da porastom broja ugljikovih atoma vrijednost *cmc* linearno pada.^{52,53} Porastom koncentracije dodanog elektrolita u otopini ionskih PAT *cmc* se linearno snižava, uzrokujući pri tome promjene u strukturi ionske atmosfere oko micelle, smanjujući hidrataciju micela i električne odbojne sile između ionskih grupa na površini. Za istu duljinu lanca PAT, ionske grupe djeluju na *cmc* ovisno o svojoj veličini, naboju, strukturi, udaljenosti od metilne grupe, tako da porastom stupnja hidratacije i polumjera ionske grupe, *cmc* raste.⁵² Pojava micelizacije povezana je s naglom promjenom niza fizikalno-kemijskih svojstava otopine⁵² u uskom koncentracijskom području karakterističnom za svaku pojedinu PAT. Mjerenjem promjena fizikalno-kemijskih svojstava kao što su površinska napetost,

provodnost, osmotski tlak, mutnoća, topljivost, viskoznost i sl. s promjenom koncentracije PAT (slika 11), može se odrediti *cmc*.

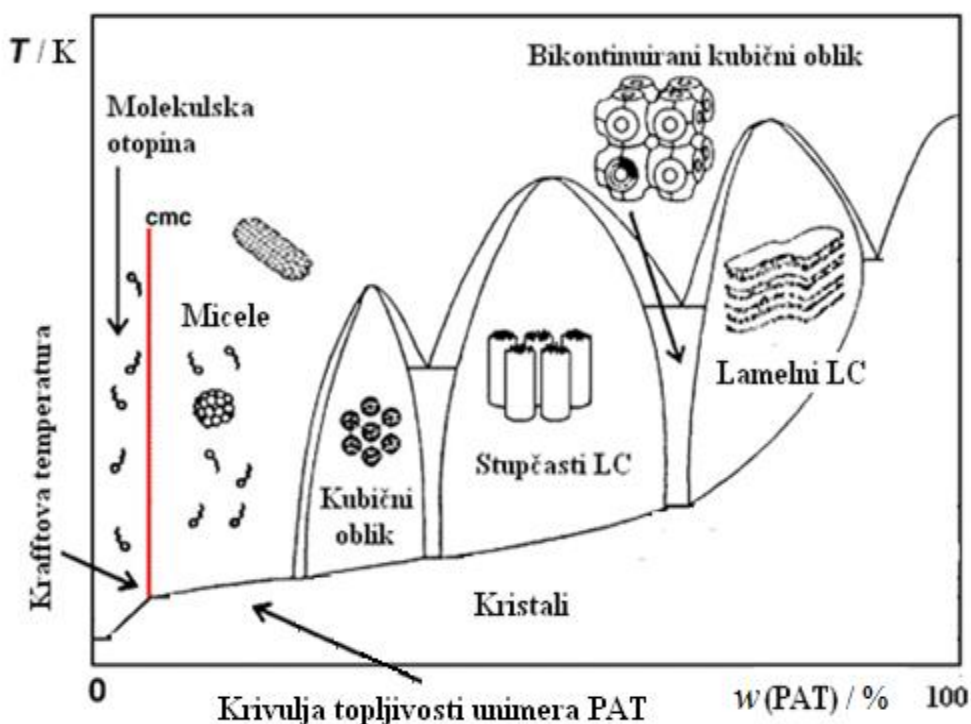


Slika 11. Promjena fizikalno-kemijskih svojstava vodenih otopina PAT u ovisnosti o njihovoj koncentraciji.⁵⁴

Topljivost PAT naglo raste na određenoj i za svaku pojedinu PAT specifičnoj temperaturi, koja se zove Krafftova točka (KT, slika 12). Pri temperaturama nižim od KT topljivost PAT je mala i slabo se mijenja s temperaturom, a koncentracija PAT je nedovoljna da bi se formirale micelle. Iznad KT i iznad *cmc*, u otopini egzistiraju micelle čija je topljivost vrlo velika, pa naglo raste i količina otopljene PAT (slika 12). U samoj KT topljivost neke PAT jednaka je njenoj *cmc*.⁵⁵ KT je trojna točka u kojoj istovremeno postoje monomeri, micelle i kristali PAT. Da bi se neku PAT smatralo dobro topljivom, poželjno je da Krafftova točka dotične PAT bude što niža. KT neke PAT raste s porastom hidrofobnosti (npr. povećanjem duljine lanca) i obratno, KT pada povećavanjem hidrofilnog karaktera molekule.

Oblik i veličina micela određeni su ravnotežom privlačnih sila između hidrofobnih ugljikovodičnih lanaca smještenih u unutrašnjosti micelle i odbojnih sila između hidrofilnih grupa prisutnih na površini micelle, u vodi kao otapalu.⁵² Obično su micelle pri *cmc*

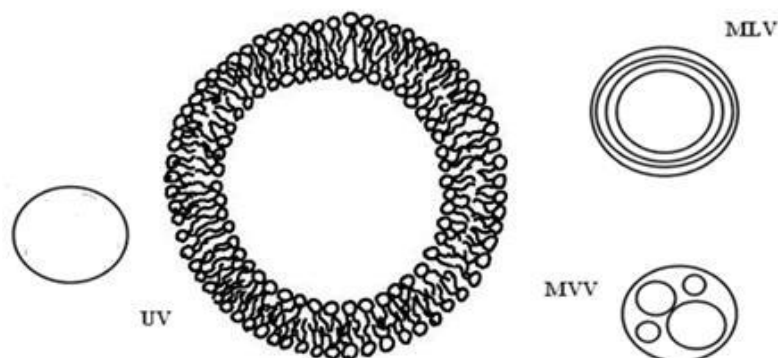
koncentraciji kuglastog ili elipsoidnog oblika,⁵⁶ pa njihova veličina pretežno ovisi o duljini hidrofobnog lanca. U ovim micelama je najčešće agregirano 20 do 100 molekula PAT. Porastom koncentracije PAT iznad *cmc* (slika 12) nastaju kompleksniji micelni agregati, štapićaste odnosno cilindrične i crvolike micelle, diskolike, ili se aranžiraju u kubične faze (agregati aranžirani u kubičnu kristalnu rešetku).⁵⁷



Slika 12. Fazni dijagram PAT u vodi, u ovisnosti o temperaturi i masenom udjelu PAT.⁵⁵

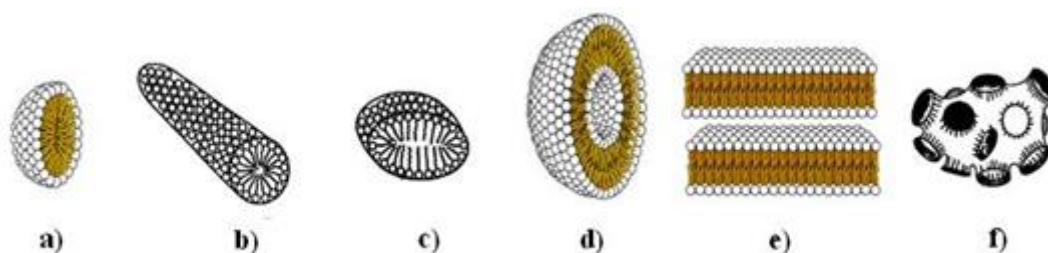
Još jedan tip agregacije PAT u razrijeđenim otopinama predstavljaju vezikule (slika 13). To je školjkasta tvorevina, karakteristična za dvolančane ili katanionske PAT,⁵⁵ koja predstavlja fleksibilni, zatvoreni, sferični dvosloj molekula PAT, u čijoj unutrašnjosti se nalazi otapalo. Tako građene jednostavne unilamelne vezikule mogu biti veličine od 10 do 100 nm, tzv. male (MUV) ili od 0,1 do 1 μm , tzv. velike (LUV), a poznate su i višeslojne, odnosno multilamelne vezikule (MLV), kod kojih su dvoslojevi PAT poredani u koncentričnim krugovima, a između kojih se naizmjenice nalaze slojevi vode, tzv. "onion" struktura, nalik ljuskama luka. Postoje i oligovezikulne vezikule ili multivezikulne (MVV), kod kojih se unutar jedne vezikule nalazi različit broj drugih vezikula, te one cijevastog,

crvolikog oblika, odnosno tubularne vezikule (slika 13). Djelovanje ultrazvuka ili energičnog miješanja razara kompleksne višeslojne u jednostavne vezikule. Iako ne predstavljaju energijski povoljno stanje tvari, jednostavne vezikule su vremenski postojane od nekoliko dana do više mjeseci, nakon čega fuzioniraju u kompleksnije agregatne strukture.^{58,59}



Slika 13. Razne vrste vezikula PAT: UV- unilamelne, MLV- multilamelne i MVV- multivezikulne.

Porastom koncentracije visoko iznad *cmc* nastupa daljnji rast strukturne i organizacijske uređenosti (slika 12), PAT mogu tvoriti heksagonske strukture, koje imaju hidrofobnu unutrašnjost i hidrofilnu površinu, a međusobno ih odvaja voda/otapalo, ili bikontinuiranu kubičnu fazu, građenu od beskrajno malih, periodički ponavljanih, a ukupno ogromnih površina.⁶⁰ Kontinuiranim porastom koncentracije stvaraju se energijski povoljni uvjeti za samoorganiziranje i spontano aranžiranje molekula u dvoslojne, lamelne strukture (slika 14 e), čije su plohe međusobno odvojene tankim slojem vode/otapala, a vrlo su slične lipidnim dvoslojevima u biološkim sustavima.⁶⁰ Unutar svake grupe mogući su normalni i inverzni oblici. Ovakve uređenije strukture nazivamo i liotropnim tekućim kristalima, o kojima će se detaljnije govoriti u poglavlju 2.4.2.3.1.

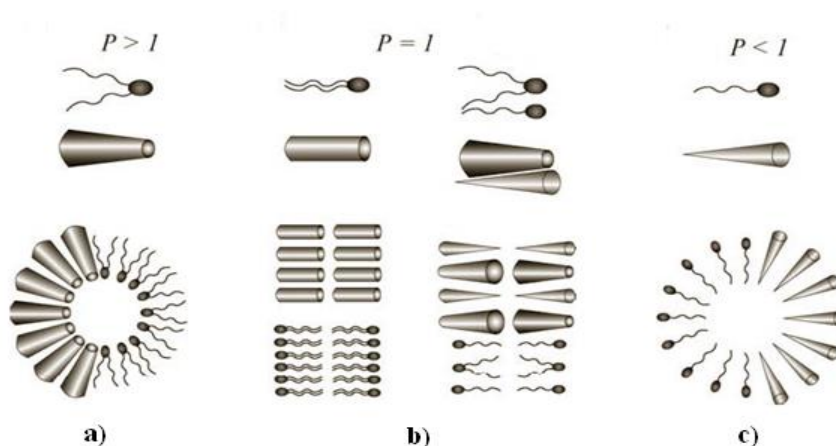


Slika 14. Različiti agregati PAT: **a)** sferična micela; **b)** cilindrična (prolate) micela; **c)** diskolika micela; **d)** vezikula; **e)** lamelna faza i **f)** spužvasta faza.⁶¹

2.2.2. Predviđanje preferiranog oblika asocijata PAT

Preferirani oblik agregata PAT može se predvidjeti i objasniti pomoću kritičnog parametra pakiranja (P) kojeg su razvili Israelachvili i Ninham.⁶² On opisuje utjecaj geometrijskih faktora molekule PAT (slika 15, tablica 3) na strukturu asocijata, i to optimalne/minimalne površine koju zauzima dotična molekula PAT na međupovršini asocijat/otopina (a_0), izvjesnog volumena (v_c), te maksimalne duljine hidrofobnog alkilnog lanca, odnosno polumjer micela (l_c), kako slijedi prema izrazu (1):

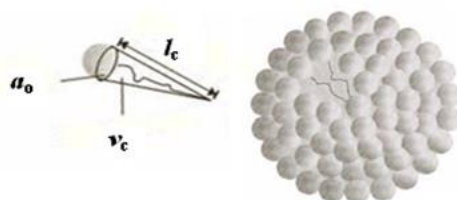
$$P = \frac{v_c}{a_0 l_c} \quad (1).$$



Slika 15. Prikaz geometrijskog tijela na kojeg građa PAT podsjeća, te agregata u skladu s vrijednošću kritičnog parametra pakiranja molekule PAT: **a)** krnji stožac - inverzna micela; **b)** cilindar ili miješani oblik stošca i krnjeg stošca - lamelna slagalina; **c)** oblik stošca - micela.

Veličina površine koju zauzima PAT na međupovršini asocijat/otopina ovisiti će o udjelu hidrofobnog efekta i međudjelovanja hidrofilnih skupina, te će optimalna površina biti ona kod koje je ukupna energija međudjelovanja minimalna.⁶² Volumen i maksimalna duljina alkilnog lanca, te površina koju zauzima PAT na međupovršini asocijat/otopina mogu se izraziti pomoću poznatih matematičkih izraza za volumen i površinu tijela, a ovisno o dimenzijama PAT te obliku agregata koji se očekuje. Vrijednosti parametra pakiranja i pripadajući oblik agregata molekula PAT prikazane su u tablici 3 i na slici 15.

Tablica 3. Očekivani oblik agregata izvjesnih PAT ovisno o vrijednosti parametra pakiranja. Micela s označenim geometrijskim parametrima: a_o je optimalna površina koju zauzima molekula PAT na međupovršini asocijat/otopina, v_c je volumen alkilnog lanca, a l_c je maksimalna duljina alkilnog lanca (prema ref.⁵²).

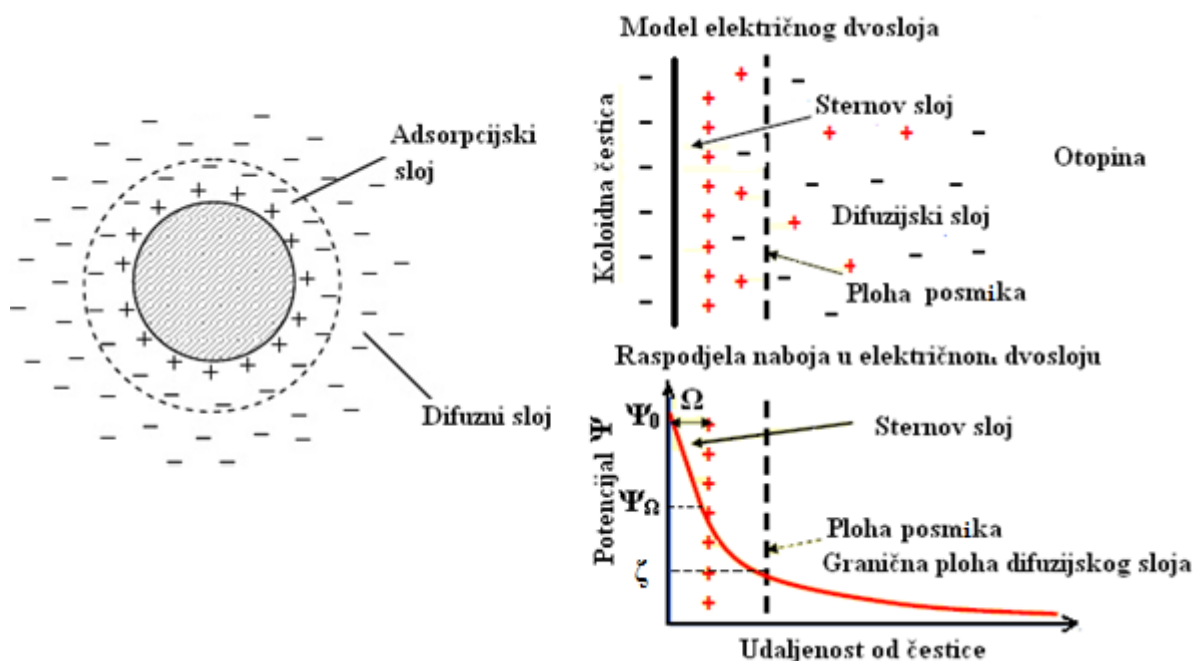


Kritični parametar pakiranja	Tip površinski aktivne tvari	Očekivani tip agregata
< 0,33	Jednolančana PAT s relativno velikom ionskom grupom	Sferične, elipsoidne micelle
0,33 – 0,50	Jednolančana PAT s relativno malom ionskom grupom, ili PAT u prisutnosti velike količine elektrolita	Relativno velike cilindrične, ili štapićaste micelle
0,50 – 1,00	Dvolančana PAT s velikom ionskom grupom	Vezikulne i fleksibilne dvoslojne strukture
1,00	Dvolančana PAT s malom ionskom grupom	Planarne dvoslojne strukture
> 1,00	Dvolančana PAT s velikom ionskom grupom, neionske PAT	Inverzne micelle

2.2.3. Gouy-Chapman-Sternov model električnog dvosloja

Model micela ionskih PAT kao koloidnih čestica s električnim dvoslojem tzv. Sternovim slojem uveo je D. Stigter.⁶³ Kada se čestica giba kroz otopinu, ona sadrži nabijene ionske grupe koje privlače ione suprotnog naboja. Suprotno nabijeni ioni koji su bliže čestici biti će privučeni i vezani na površinu čestice čineći tako Sternov, odnosno kruti sloj, dok oni

udaljeniji protuioni čine tzv. Gouy-Chapmanov, odnosno difuzni sloj (slika 16).⁶³ Unutar difuznog sloja postoji granica tzv. ploha posmika (slika 16), koja dijeli ione na slabije vezane, a koji se ipak gibaju zajedno s česticom, dok izvan te granice ioni su u potpunosti slobodni te ne prate gibanje čestice.⁶³



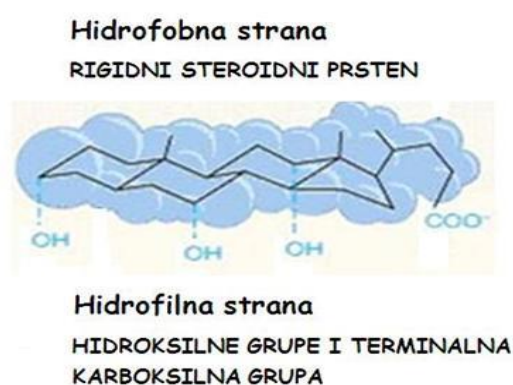
Slika 16. Shematski prikaz električnog međupovršinskog sloja, te Gouy-Chapman-Sternovog modela električnog dvosloja.

Prema ovome modelu, površina čestice posjeduje određeni potencijal, Ψ_0 , a na granici Sternovog i Gouy-Chapmanovog sloja postoji tzv. Sternov potencijal, Ψ_Ω . Pad električnog potencijala unutar krutog sloja je linearan, dok unutar difuznog sloja se mijenja eksponencijalno. Električni potencijal na granici, odnosno plohi posmika povezan je s mobilnošću čestica i predstavlja zeta ili elektrokinetički potencijal, ζ .

2.2.4. Svojstva žučnih kiselina i njihovih soli u otopinama

Molekule žučnih kiselina i njihovih soli specifične su po svojoj strukturi u odnosu na konvencionalne PAT. Već je spomenuto svojstvo kolatne molekule koje se odnosi na njezinu jedinstvenu plošnu, odnosno facijalnu amfifilnost, te posljedično podjela na dvije površine, α i

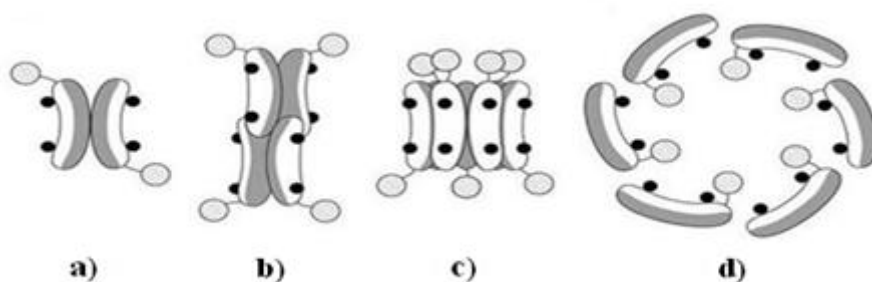
β . Međutim, ukoliko se detaljnije promatra sama građa molekule žučnih soli (slika 17), primjerice natrijevog kolata, hidroksilne grupe leže ispod ravnine steroidnog kostura, geometrija prstenova uključuje *cis* konfiguraciju A i B prstenova, te *trans* konfiguraciju ostalih prstenova. Kraći razgranati alifatski lanac završava izrazito hidrofilnom karboksilnom grupom. Pokretljivost postranog lanca omogućuje polarnoj grupi da leži u istoj ravnini s hidroksilnim grupama, pa molekula poprima hidrofilni karakter i djelomično je topljiva u vodi, a za hidrofobni karakter odgovoran je rigidni steroidni prsten heteroplanarne površine.³⁰



Slika 17. Prikaz facijalne amfifilnosti kolatnog aniona.

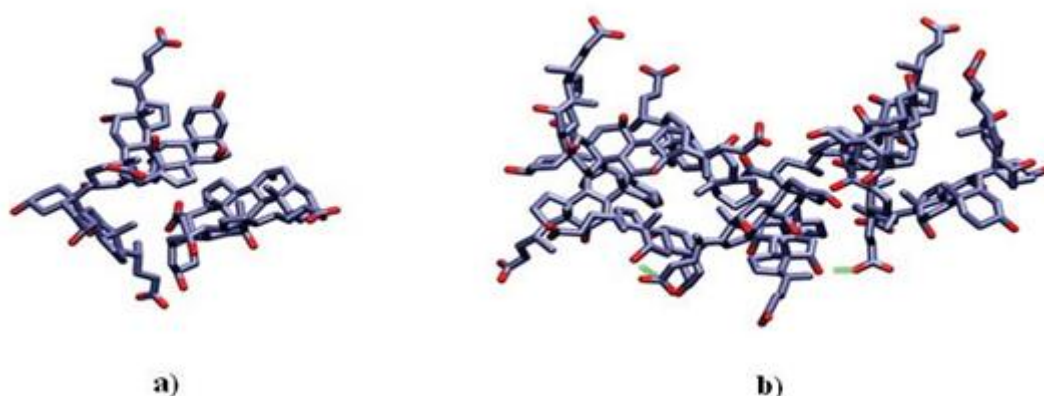
Za razliku od konvencionalnih PAT, ovakva specifična građa molekule omogućava kolnoj kiselini i njenim derivatima svojstvo tzv. facijalne, odnosno plošne asimetričnosti i selektivne amfifilnosti, što nužno utječe na svojstva asocijacije i agregiranja. Asocijacija molekula žučnih soli u micelle odvija se kontinuirano. Već je Ekwall⁶⁴ 50-tih godina prošlog stoljeća utvrdio da kod ovakvih molekula postoje koncentracijske granice pri kojima se uočava diskontinuitet u svojstvima otopina, a odraz je kontinuiranog formiranja sve većih micelnih agregata žučnih kiselina ili njihovih soli. Prve promjene u strukturi vezane uz asocijaciju u male micelle odvijaju se pri koncentraciji $1,3 - 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, slijedeća $4,0 - 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, a treća, koja predstavlja stvaranje najvećih micelnih agregata te je praćena promjenom strukture agregata, u koncentracijskom području između $9,0 \cdot 10^{-2}$ i $12,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$.⁶⁴ Novija saznanja idu u prilog ranije razvijenoj teoriji Smalla,³² a kasnije Mazera i sur.⁶⁵ tzv. "stupnjevite agregacije u micelle", prema kojoj žučne soli u vodi agregiraju kontinuirano u širokom koncentracijskom području stvarajući micelle u dva stupnja. Kako se koncentracija bliži *cmc*, formiraju se dimeri žučnih kiselina ili nešto veći agregati niskog

agregacijskog broja (do 10 monomera). Njihova agregacija u vodenom mediju potaknuta je hidrofobnim asocijacijama apolarnih β -strana steroidnog kostura,²⁹ a energijski najpovoljnije uređenje ovakvih agregata, tzv. primarnih micela, uključuje molekule aniona s hidrofobnim dijelovima okrenutima jedan prema drugom, i odijeljenim od vodenog medija, dok su hidrofilne grupe otkrivene i okrenute prema vodenom mediju (konveksna strana molekule prema unutrašnjosti, konkavna prema mediju). U ovakvom molekulskom uređenju ne dolazi do elektrostatskih odbijanja budući da su nabijene grupe/lanci pozicionirani što dalje jedan od drugoga, primjerice u dimeru praktički dijagonalno nasuprotno.⁶⁵ Prilikom daljnjeg povišenja koncentracije, primarne se micelle slažu u veće agregate, tzv. sekundarne micelle, stabilizirane vodikovim vezama između hidroksilnih grupa intermolekulski, odnosno kod još viših agregata intermicelno.^{32,65}



Slika 18. Shematski prikaz različitih micelnih struktura: **a)** i **b)** strukture primarnih micela; **c)** diskolike micelle; **d)** poprečni presjek helikoidne micelle.³²

Trihidroksi- sol žučne kiseline, primjerice natrijev kolat, u vodi formira manje micelle, agregacijskog broja 2 – 10 (slika 19 a). Agregacijski broj raste s porastom totalne koncentracije kolata,⁶⁶ ali i s porastom koncentracije dodanog elektrolita (NaCl).⁶⁷ Povećanje agregacijskog broja uočljivije je kod dihidroksi- žučnih soli, tipa deoksikolne ili kenodeoksikolne, te raste sa smanjenjem pH otopine. Nadalje, smanjenje broja hidroksilnih skupina na steroidnom prstenu, te produljenje lanaca favorizira micelizaciju, zahvaljujući hidrofobnom efektu kao pokretačkoj sili procesa samoasocijacije.⁶⁸ Literaturni podaci o micelnim svojstvima natrijevog kolata u vodenim otopinama pri sobnoj temperaturi ukazuju na primarnu, $cmc_1 = 0,3 - 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$,⁶⁹⁻⁷⁵ i sekundarnu micelizaciju (slika 19 b), $cmc_2 = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, uz značajan porast veličine agregata.⁷⁶ Povišenje temperature uzrokuje formiranje tzv. "mekanijih" micela natrijevog kolata, sa manje krutom unutrašnjosti.⁷⁷



Slika 19. Prikaz micelnih agregata molekula kolne kiseline dobivenih simulacijama: **a)** tipičnog primarnog, i **b)** sekundarnog agregata.⁷⁸

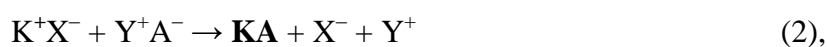
2.3. Katanionske PAT

U vodenim otopinama binarnih smjesa ionskih PAT dolazi do interakcija komponenata, a posljedično i do promjene niza fizikalno-kemijskih svojstava otopine u odnosu na isto svojstvo pojedinačne PAT,^{79,80} najizrazitije jest sniženje *cmc* vrijednosti.⁸¹ Ovisno o prirodi, naboju i veličini polarne grupe, te molekulskej strukturi hidrofobnog lanca individualnih PAT, međudjelovanje može biti sinergističko kao kod smjesa anionskih i kationskih PAT, ili antagonističko, kao kod primjerice smjese ugljikovodičnih i fluoriranih PAT.⁵⁵

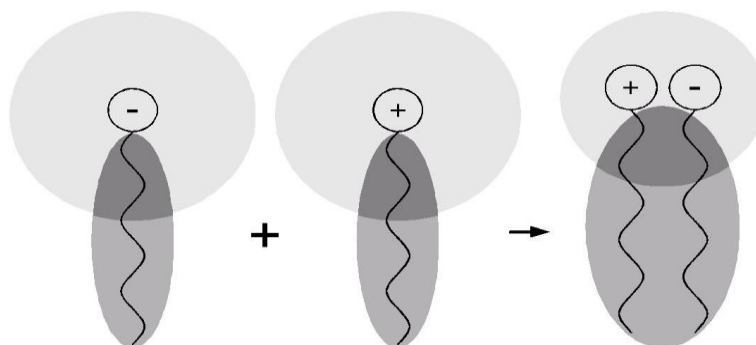
2.3.1. Pojam katanionske PAT

Katanionske smjese su tek u zadnjih 30-tak godina privukle veliku pozornost znanstvenika. Naziv katanionski se prvi puta pojavio u radu Jokele i sur.,⁸² kada je prvi put u smjesama suprotno nabijenih PAT detektiran precipitat i okarakteriziran kao lamelna slagalina. Kaler i sur.⁸³ bilježe spontano formiranje vezikula u vodenim otopinama cetiltrimetilamonijevog *p*-toluenesulfonata i natrijevog dodecilbenzensulfonata.

Krute katanionske PAT su amfilni spojevi koji nastaju međudjelovanjem kationske i anionske amfilne komponente u ekvimolnim udjelima pri konstantnoj temperaturi i tlaku, uz uklonjene anorganske protuione prema jednadžbi (2):

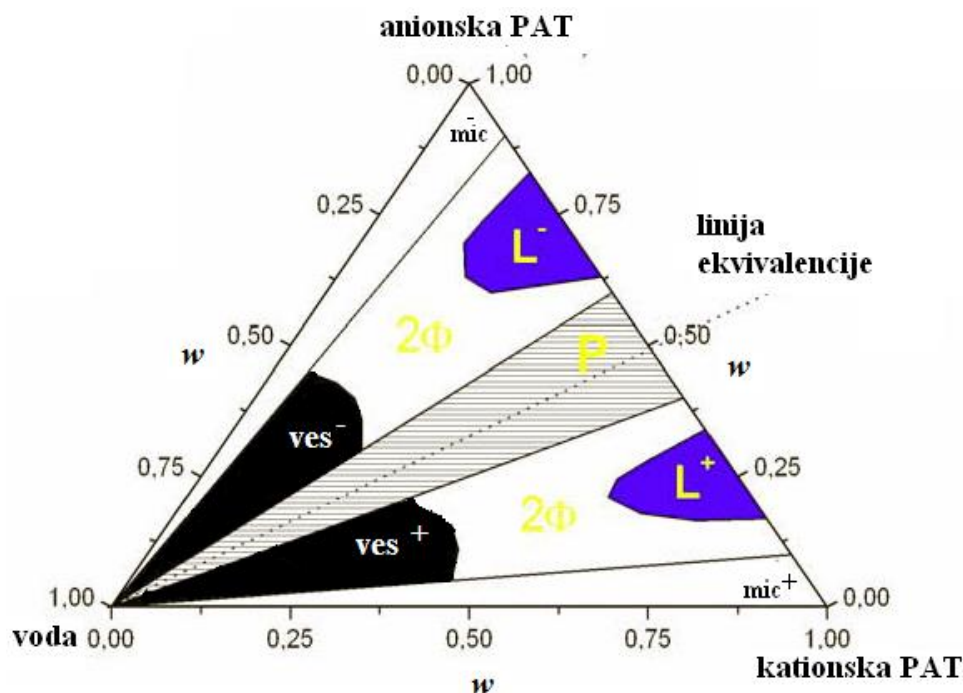


gdje su \mathbf{K}^+ i \mathbf{A}^- odgovarajući organski amfilili kationske odnosno anionske prirode, \mathbf{X}^- i \mathbf{Y}^+ odgovarajući anorganski protuioni, a \mathbf{KA} označava fazno separiranu rezultantnu katanionsku PAT (slika 20) Formiranje ovakvih agregata PAT temelji se primarno na izrazitom elektrostatskom privlačenju različito nabijenih ionskih grupa te hidrofobnim interakcijama i vodikovim vezama. U slučaju jednolančanih ishodnih komponenata, katanionska PAT se smatra dvolančanom PAT "zwitterionskog" karaktera.



Slika 20. Interakcija kationske i anionske PAT rezultira stvaranjem katanionske PAT.

Fenomen taloženja smjese anionske i kationske PAT u vodenim otopinama intenzivno su istraživali Scamehorn i suradnici,⁸⁴ pokušavajući razviti općeniti model za najrazličitije katanionske smjese. Taj model uključuje dvije osnovne ravnoteže: ravnotežu monomer/micela i ravnotežu monomer/precipitat, u ovisnosti o množinskom udjelu pojedine anionske i kationske PAT, o totalnoj koncentraciji PAT i o vremenu starenja sustava.⁵⁵ Trofazni dijagram (slika 21) prikazuje nastajanje katanionske PAT, tj. ionskog amfifilnog para ili Coulombovog kompleksa oko linije ekvivalencije, u obliku krutog taloga, odnosno precipitata (P). U faznom dijagramu postoji područje spontanog stvaranja relativno stabilnih katanionskih vezikula tzv. katansoma,⁸⁵ u smislu odvajanja faza tekuće/tekuće. Ovo područje, karakteristično za niže koncentracije PAT, opkoljuje liniju ekvivalencije, a vezikule nose naboj identičan naboju PAT u blagom suvišku (na slici 21 označeno kao ves^- ili ves^+). Pri višim koncentracijama PAT pojavljuju se šira područja karakteristične lamelne faze (na slici 21 označeno kao L^+ ili L^-) predstavljajući smjese katanionskih PAT i komponente u suvišku. Udaljavajući se od linije ekvivalencije prema velikom suvišku jedne od PAT, u prijelaznom području unutar dijagrama koegzistiraju smjese kristala katanionske PAT i katansoma, te domene koegzistirajućih katanionskih vezikula i miješanih micela (višefazno područje, 2Φ).



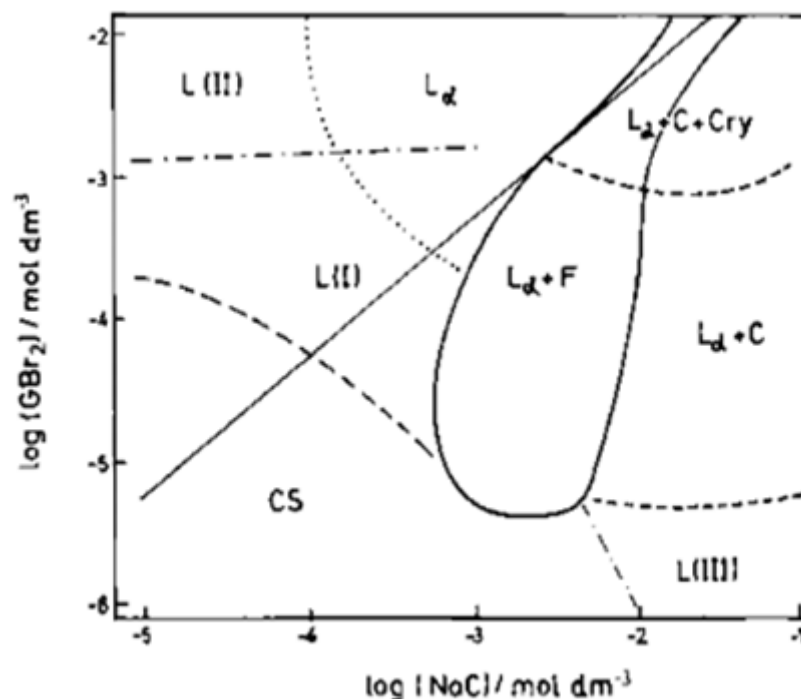
Slika 21. Shematski fazni dijagram smjese vodenih otopina tipičnih PAT suprotnih naboja (P - precipitat, 2Φ smjesa pojedinih faza, L - lamelna faza, mic - micelle, ves - vezikule s nabojem identičnom onom komponente u suvišku).⁸⁶

U velikom suvišku jedne od komponenti nastaju miješane micelle različitih oblika i veličina, naboja identičnom naboju komponente u suvišku (mic^- ili mic^+).⁸⁷ Svi prijelazi su kontinuirani i moguća je koegzistencija više faza istodobno. Raznovrsnost nastalih struktura posljedica je kompeticije raznih molekulskih međudjelovanja: van der Waalsovih sila, hidrofobnih, elektrostatskih, hidratacijskih sila itd.⁸¹ Smjese suprotno nabijenih PAT se trebaju smatrati višekomponentnim sustavom, u kojem su komponente pojedinačne PAT sa svojim protuionima (Y^+ , Y^-), katanionski kompleks, sol koju čine protuioni te voda.⁸⁰

2.3.2. Micelizacija i vezikulacija u sustavima s kolnom kiselinom i njenim solima

U miješanim sustavima, u kojima je natrijev kolat, NaCh, komponenta, formiraju se miješane micelle, primjerice, u interakcijama s kationskom PAT, najčešće kvaternim amonijevim solima. Neki od primjera su sustav NaCh i dioktadecildimetilamonijev klorid,⁸⁸ zatim smjesa NaCh i bis(kvaternog amonijevog bromida)⁸⁹ s tri detektirane morfološki različite regije formiranja micela (slika 22): a) regija cilindričnih miješanih micela, L(I); b)

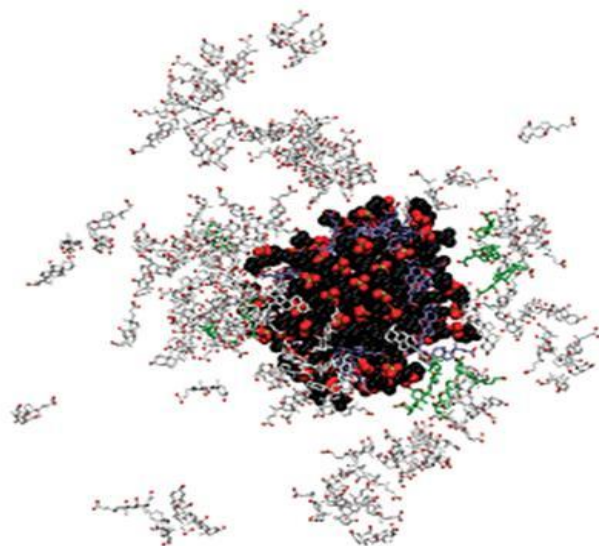
regija malih sferičnih micela formiranih u suvišku kationske, L(II); te c) te regija većih, fleksibilnih micela u suvišku anionske komponente L(III).⁸⁹



Slika 22. Fazni dijagram bis(kvaterni amonijev bromid)/NaCh/H₂O staren 24 h na 303 K. Puna ravna linija predstavlja stehiometrijsku, tj. liniju ekvivalencije, puna zakrivljena linija dijeli bistro i mutno područje, a iscrtkane linije su granice različitih mikrostrukturnih regija: CS - monomeri, kompleks, L(I), L(II), L(III) - miješane micelle, L_α - vezikule, F - flokule, C - koacervat, Cry - kruta kristalna faza.⁸⁹

Alkiltrimetilamonijevi bromidi s rastućom duljinom lanca u kombinaciji s NaCh formiraju micelle pri čemu s povećanjem duljine lanca kationske komponente,⁹⁰ te dodatkom elektrolita⁹¹ raste i sinergizam između komponenti zbog pojačanih hidrofobnih interakcija.^{90,91} Jak sinergistički efekt koji se javlja između dviju suprotno nabijenih PAT u otopinama općenito uzrokuje i opadanje *cmc* smjese.⁹⁰⁻⁹² Dodatno, *cmc* opada s rastućom duljinom poveznika kod oligomernih kvaternih amonijevih soli.⁹² Molekule dodecilsfosfokolina i HCh formiraju polidisperzne prolatne micelle, s HCh uklještenom između dodecilsfosfokolina, te slabim vodikovim vezama između primarnih agregata kolata (slika 23).⁷⁸ Sustav NaCh – lecitin spontano stvara cilindrične micelle hidrofobnim interakcijama steroidnog kostura kolata s dugim lancima lecitina formirajući tako dvosloj unutar micela (slika 24).^{65,93} Pri višim

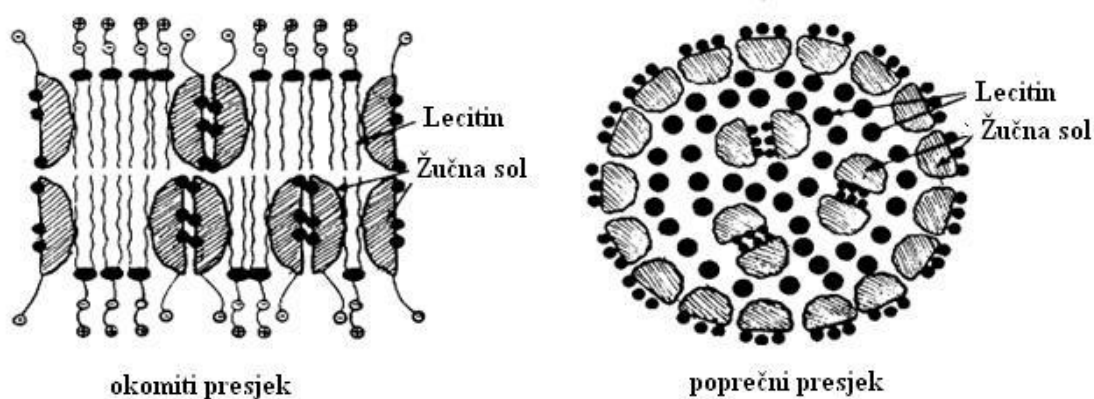
koncentracijama komponenti moguće je slaganje NaCh u spiralne nakupine s molekulama lecitina i kolesterola unutar hidrofobnih pukotina.⁹⁴ Pri višim koncentracijama NaCh i kationskih^{89,95} ili neionskih⁹⁶ PAT, formiraju se regije velikih unilamelnih i oligovezikulnih vezikula te lamelnih faza (pod mikroskopom uočljivi kao tzv. Malteški križevi),^{89,95,96} zatim heksagonske faze,⁹⁷ područje precipitirajućih flokula,⁸⁹ koacervata⁸⁹ i krutih igličastih kristalnih faza,^{89,95} tubula, savijenih vrpca⁹¹ koje egzistiraju samostalno ili koegzistiraju s drugim fazama.^{82,88,89} Elektrostatska privlačenja, ograničenja u pakiranju molekula te raspodjela hidrofилnih i hidrofobnih regija tri su dominantna faktora prilikom ovakvih interakcija. U binarnoj smjesi NaCh i derivata fosfatidilkolina, registrirana je temperaturno inducirana transformacija micelne u lamelnu fazu, uz pojavu unilamelnih i multilamelnih vezikula.⁹⁷



Slika 23. Simulacija formiranja micelnog agregata interakcijom dodecilfosfokolina i kolne kiseline: globularna micela dodecilfosfokolina i kolne kiseline okružena manjim agregatima kolne kiseline.⁷⁸

Poznato je i da metali formiraju komplekse s nižim agregatima kolata, te da afinitet žučnih soli za vezanje metalnih iona raste kada su u formi micela.^{98–100} Zadnje studije temeljene na polarografskim tehnikama ukazuju da u sustavima žučna sol/metal/voda nastupa precipitacija i formiranje slabo topljivog kompleksa. S druge strane, kod interakcije sa hidrofилnijim žučnim kiselinama/solima postoji i mogućnost formiranja kompleksa dobro topljivih u vodi, pri čemu je osiromašenje otopine metalnim ionima manje izraženo, a popraćeno je

formiranjem većih agregata.^{101,102} Primjerice, u otopinama s konstantnom koncentracijom Cu^{2+} , Cd^{2+} ili Pb^{2+} iona, povišenje koncentracije natrijevog kolata uzrokuje kvantitativne promjene; pri niskim koncentracijama NaCh (cca. $1 \cdot 10^{-3}$ mol dm^{-3} i nižim) nije detektirana interakcija s metalnim ionom, dok se povišenjem koncentracije (između $1 \cdot 10^{-3}$ i $2 \cdot 10^{-2}$ mol dm^{-3}) formiraju topljivi i netopljivi kompleksi nastali interakcijom metalnih iona i manjih agregata kolata, sve do područja najviših koncentracija kolata (višim od $2 \cdot 10^{-2}$ mol dm^{-3}) u kojima nastaju puno veći agregati bolje topljivosti radi većeg broja hidrofilnih grupa u takvim agregatima.^{101,102}



Slika 24. Predložena struktura micele NaCh – lectin – kolesterol. Hidrofobnim interakcijama steroidnog kostura sa dugim lancima lecitina formira se dvosloj unutar micela, pri čemu su i parovi NaCh prisutni u unutrašnjosti micela.⁶⁵

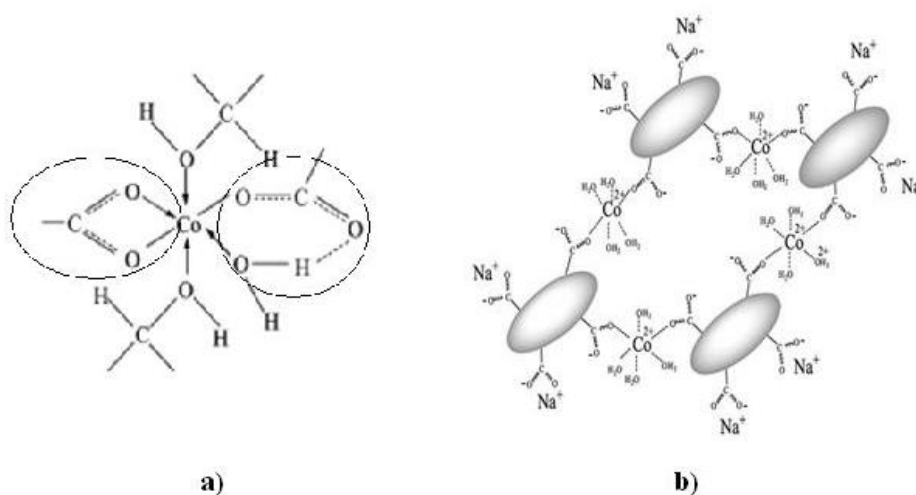
2.3.3. Geliranje u sustavima s kolnom kiselinom i njenim solima

Smatra se da su žučne kiseline, derivati i njihove soli podoban materijal za pripremu gelova, od hidrogelova zbog polarnih grupa koji omogućuju ionskim vrstama geliranje vodenih otopina kao npr. kod metaloamfifla, do neutralnih derivata žučnih soli s alkilnim grupama koji tvore organogelove.¹⁰³ Kao primjeri organogelatora navode se amino derivati žučnih soli s aminokiselinama,^{103–105} te razni amido alkoholi na bazi žučnih kiselina,¹⁰⁶ pri čemu se, ovisno o samom spoju i otapalu, gelovi morfološki razlikuju praveći nitaste tvorevine ili porozne strukture sa sferičnim agregatima. Gelovi su transparentni, stabilni i termoreverzibilni.^{103–106} Lipinski¹⁰⁷ je uveo pravilo broja 5 (eng. *Rule of five* (RO5)) kojim se nekom kemijskom spoju s farmakološkom i biološkom aktivnosti određuju svojstva za primjenu u oralnoj terapiji kod ljudi. Sintetizirani organogelatori¹⁰³ ne posjeduju više od 5

(posjeduju 1 – 4) proton donora, odnosno atoma dušika ili kisika s jednim ili više atoma vodika, ne posjeduju više od 10 (posjeduju 3 – 5) proton akceptora, molekulska masa manja je od 500 Da (435 – 461 Da), a particijski koeficijent oktanol – voda ($\log P$) nije veći od 5,^{103,107} što ih praktički čini i potencijalnim terapeutima.

Hidrogelovi su tvari nalik na krutine koje mogu zarobiti velike količine vode, te se često koriste u ekologiji za pročišćavanje i za pripravu tzv. "pametnih" lijekova, zahvaljujući izrazitoj biokompatibilnosti i biorazgradivosti. Super hidrogelovi su interesantni obzirom na poželjnu mogućnost geliranja komponenti pri vrlo niskim koncentracijama (ispod $w_t = 0,1$ %). Metaloamfifili kolne kiseline i njenih derivata su često istraživani upravo zbog takvih svojstva.^{44,75,108–110} Svojstvo žučnih kiselina, naročito kolne kiseline i njihovih soli, da stvaraju koordinacijske veze, najčešće preko karboksilne grupe, omogućava interakciju s metalima, i formiranje raznih metalomfifilnih kompleksa, pa tako i otvara put ka pripravi hidrogelova. Poznato je da alkalijski metali imaju nezamjenjivu ulogu u biološkim procesima, primjerice kao elektroliti koji stabiliziraju nabijene površine proteina i nukleinskih kiselina,¹¹¹ u biološkim sustavima omogućuju ulazak glukoze i ostalih hranjivih supstanci u stanice, reguliraju rad srčanog mišića, dok tzv. natrij – kalij pumpa utječe na apsorpciju hranjivih tvari iz crijeva.^{112,113} S druge strane, zemnoalkalijski elementi su isto tako od velikog biološkog značaja, primjerice kalcij je fiziološki prisutan u organizmu, u visokim koncentracijama u izvanstaničnim tekućinama i tkivima. Esencijalni je mineral i neophodan regulator fizioloških funkcija stanice i organizma (direktno utječe na izgradnju kostiju i zubi, rad srca, kontrakcija mišića itd). Ioni kalcija u patološkom smislu formiraju netopljive soli sa žučnim kiselinama, stvarajući fini precipitat odnosno mulj, žučne kamence. Hidrogelovi dobiveni kompleksiranjem kolata i lantana već pronalaze razne aplikacije, primjerice u kulturama stanica, zatim inženjeringu tkiva kao kalupovi, te znanosti o materijalima.¹¹⁴

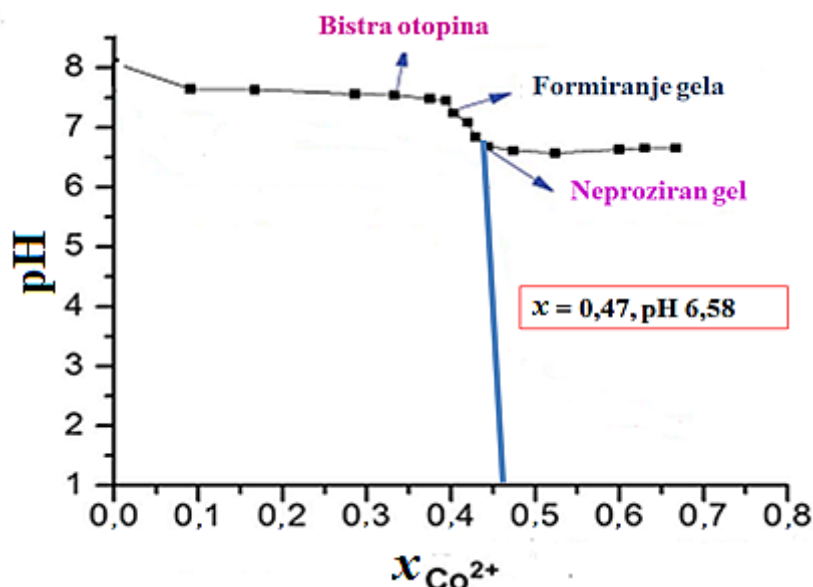
Sustav natrijevog NaCl i CaCl_2 detaljno je istraživao u smislu formiranja različitih supramolekulskih agregata, precipitacije i formiranja gelova.⁷⁵ Naime, interakcije su vrlo kompleksne zbog topljivosti, formiranja micela i višestrukog broja *cmc* kolata, Krafftove temperature ali i pH, jer karboksilna grupa kolata može biti u protoniranom ($\text{pH} < 6,5$) ili deprotoniranom obliku.⁷⁵ Pri niskim koncentracijama komponenata otopina je izotropna, a porastom njihove koncentracije formiraju se kompleksi s različitim odnosima kation : anion i različitim morfologijama agregata.⁷⁵



Slika 25. Model interakcije Co^{2+} i NaCh : **a)** koordinacija Co^{2+} unutar kristala s monomerima NaDCh u kelatnom i pseudokelatnom modu; te **b)** interakcija Co^{2+} iona unutar gela sa micelama NaDCh (b).¹⁰⁹

Kobaltov deoksikolat je istraživana pri različitim koncentracijama kobaltovog klorida i konstantnoj koncentraciji natrijevog deoksikolata (NaDCh), u smislu dobivanja gela ili kristalnog praha.¹⁰⁹ Difrakcijskom analizom pri malim kutovima i spektroskopijom infracrvenog zračenja je ustanovljena znatna razlika u strukturi i koordinaciji uzoraka. Kristalni kompleksi formirani su interakcijom Co^{2+} iona i monomera NaDCh s odnosom $\text{Co} : \text{Ch} = 1 : 2$. U kompleksu jedna karboksilna grupa koordinira Co^{2+} ion u kelatnom modu, a druga u pseudokelatnom modu preko molekule vode (slika 25 a). Uz promijenjive koordinacije OH skupine i Co^{2+} iona, u gelovima je detektiran i promjenjiv udio kationske i anionske komponente. Nastala mreža je posljedica interakcije NaDCh micela i Co^{2+} iona, te koordinacije Co^{2+} iona s COO^- deoksikolata i molekulama vode (slika 25 b).¹⁰⁹

Na stabilnost gelova kolata, derivata i njihovih soli bitno utječe pH vrijednost sustava. U kiselom području taloži kolna kiselina, čije prisustvo u većim količinama dovodi do razaranja gela i formiranja precipitata (slika 26).¹¹⁰ U otopinama metaloamfifila postoji delikatna ravnoteža kolne kiseline i natrijevog kolata koja međudjelovanje komponenti vodi ili smjeru agregacije ili geliranja.¹¹⁰ Starenje sustava utječe na morfologiju gelova i veličinu niti.⁴³ U studiji Qiao i sur.⁴³ spiralne nanoniti preko savijenih vrpca prelaze u ravne, a prosječni promjer niti raste s vremenom inkubacije. Sličan efekt raznih morfologija gelova je zabilježen i variranjem anorganskih protuiona (od cijevčica do nanospirala).¹¹⁰ Kod metaloamfifilnih spojeva porastom koncentracije komponentata raste i sposobnost geliranja.⁷⁵



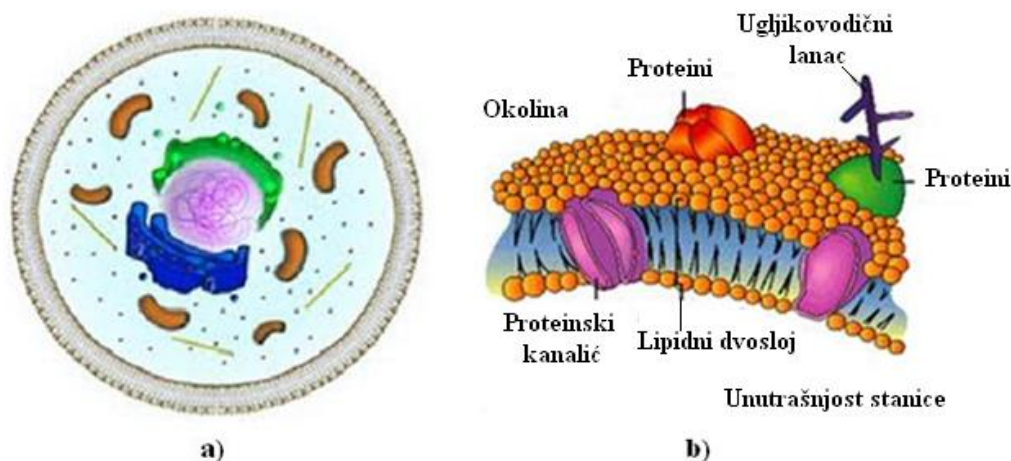
Slika 26. Promjena pH sustava s množinskim udjelom titranta, te utjecaj na stabilnost hidrogela titracijom $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCh}$ s $4,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \text{ Co(NO}_3)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$.¹¹⁰

Na morfologiju gela utječe i temperatura. Gel lantanovog kolata, na sobnoj temperaturi sadrži savijene nanovrpce i veće, nesavijene vrpce. Oni zajedno čine 3D mrežu u koju mogu ući molekule vode. Hlađenjem morfologija gela se mijenja, detektirane su šuplje cjevčice, dok se zagrijavanjem gela formiraju dugačke deblje, ravne niti, čija debljina raste s daljnjim povišenjem temperature.¹¹⁴ Sinteza lantan kolata iz otopina LaCl_3 i NaCh stvara superhidrogelove pri različitim koncentracijama. Zamjena deoksikolatom uzrokuje izrazito brzu precipitaciju zbog slabije hidrofilnosti samog aniona, što ujedno ukazuje na važnost hidrofilno-hidrofobne ravnoteže i stabilizaciju mrežom vodikovih veza.¹¹⁴ Interakcije nekih metalnih hidroksida ili oksida s kolnom kiselinom u smislu reakcije neutralizacije rezultiraju formiranjem praha rezultatnog metaloamfifila.¹¹⁵

Supramolekulski sustavi metal – žučna sol se u zadnje vrijeme intenzivno istražuju, posebice zbog toga što su nanovrpce i njihove morfološke varijacije potencijalni kalupi za dizajn anorganskih materijala i cjevčica. Nadalje, istraživanja geliranja, morfoloških te fizikalno kemijskih svojstava gelova i hidrogelova u sustavima metal – žučna sol dobar su pristup u sintezi supramolekulskih struktura ciljane veličine, topologije, oblike, stereokemije i stupnja hijerarhijske organizacije, neophodnih za razne suvremene medicinske aplikacije te studije o kompleksnijim procesima u biološkim sustavima, primjerice kamenaca.

2.3.4. Supramolekulske membrane

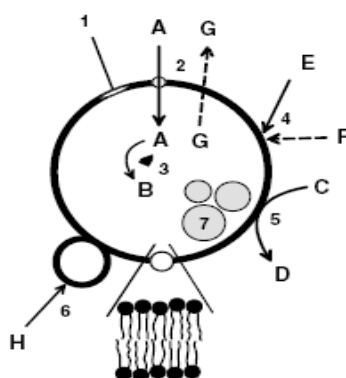
Stanica je osnovna strukturna i funkcionalna jedinica svih živih organizama, te se naziva "građevnom jedinicom života". Ono što stanicu štiti od vanjskih uvjeta i sila je biološka membrana, koja je po svojoj prirodi dinamička struktura, selektivno permeabilna za ione i organske molekule, te na taj način separira unutrašnjost stanice koja ima određena kemijska i biološka svojstva, od okoline. Biološke ili biomembrane su građene od amfifilnih, konkretno lipidnih, odnosno fosfolipidnih slojeva, koji se spontano organiziraju, s hidrofobnim regijama izoliranim od polarne okoline, uzrokujući orijentaciju i asocijaciju hidrofilnih grupa s intra- i ekstracelularnim dijelom dvosloja (slika 27). Po danas prihvaćenoj hipotezi, spontana transformacija nežive tvari u žive subjekte rezultat je kontinuiranih evolucijskih predbioloških procesa, povezanih s porastom molekulske i supramolekulske organizacije.¹¹⁶ Agregati površinski aktivnih tvari imaju bitnu ulogu u formiranju takvih prvih živih sistema. Postoji mogućnost da su bili uključeni u razne fizičke i kemijske procese koji su rezultirali transformacijom nežive tvari u živu, odnosno u prve stanične forme života. Ova hipoteza se bazira na više činjenica, zahvaljujući sposobnosti samoasociranja i agregacije PAT u vezikule, koje su praktički po nizu fizikalno-kemijskih svojstava slične živoj stanici.



Slika 27. a) Prikaz stanice kao osnovne strukturne i funkcionalne jedinice svih organizama, te **b)** dinamičke, selektivno permeabilne biološke membrane.

Agregati PAT omogućuju stvaranje lokalnih uvjeta znatno različitih od otopine u okolini, što dovodi do dramatičnih promjena u brzini kemijske reakcije i distribuciji produkta reakcije. Ujedno, zatvorena struktura štiti unutrašnjost od vanjskih utjecaja.¹¹⁶ Širok spektar svojstva

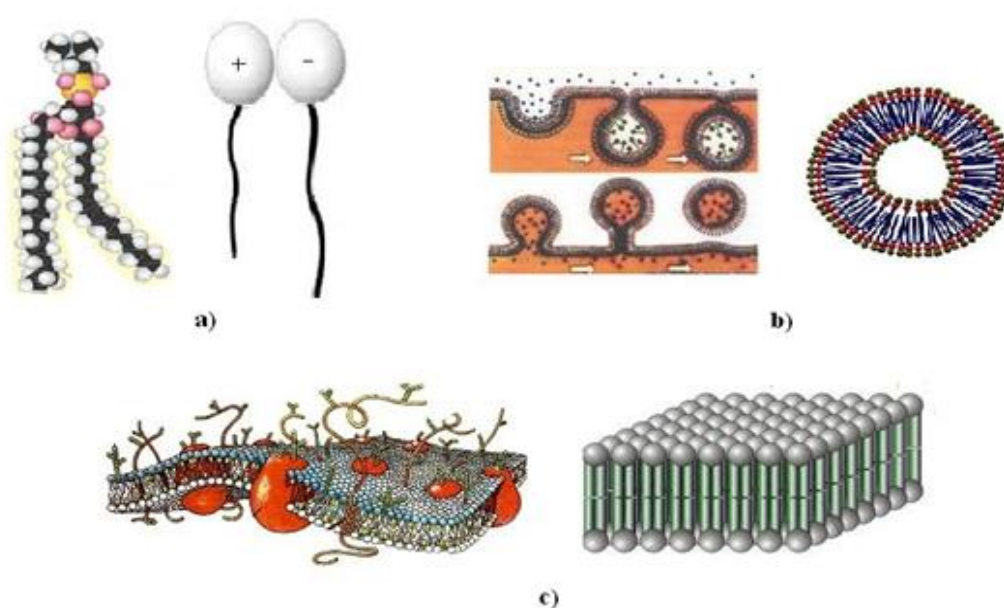
takvih agregata, obzirom na agregatno stanje, nabijenost, elastičnost, kemijsku strukturu i gustoću pakiranja, prisutnost drugih molekula i uvjete okoline odraz je strukturnih različitosti PAT, što omogućuje kontrolu kemijskih reakcija na površinama (slika 28).¹¹⁶ Osim uloge agregata PAT vezanih uz porijeklo života, danas je nezaobilazna njihova primjena u istraživanjima postojećih živih sistema, u nanotehnologiji i razvoju "pametnih" lijekova. Područje supramolekulske kemije, u koje pripada i samoasociranje amfifilnih molekula, snažno doprinosi razvoju istraživanja i primjenama na području medicine, biologije i kemije, kao i znanstvenom razumijevanju života, zdravlja, dijagnostike i terapije.



Slika 28. Shematski prikaz hipotetskog funkcioniranja vezikule. **1:** Membrana je građena od smjese PAT, što omogućuje formiranje domena sa kruto uređenim i tekuće neuređenim karakteristikama unutar membrane. **2:** Selektivna permeabilnost membrane očituje se u propusnosti tvari A, te nepropusnosti za tvar G. **3:** Mogućnost katalize promjene tvari A u B uz pomoć zarobljenih čestica koji su u pravom smislu katalizatori ili kalupovi (proteina, polipeptida, nukleinskih kiselina i anorganskih nanočestica). **4:** Selektivna adsorpcija eksternih molekula ovisno o fluidnosti, hidrofobnosti, naboju ili savijenosti membrane (u ovom slučaju za tvar E bolja od tvari F). **5:** Povećanje brzine kemijske transformacije tvari C u D, tzv. vezikulna kataliza. **6:** Kemijski procesi koji rezultiraju promjenom veličine i morfologije vezikule (pupanje, fuzija). **7:** Nakupine (kapljice ulja, vezikule) kao skladišta za ciljano otpuštanje njihovog sadržaja u unutrašnjost vezikule.¹¹⁶

Modelno ponašanje bioloških membrana živih stanica može se direktno uspoređivati i ispitivati na primjeru lamelnih planarnih slaganina katanionskih amfifila. Usporedbe građe pojedinačnih molekula prirodnih fosfolipida i sintetskih katanionskih amfifila (slika 29) ukazuju na njihovu izrazitu sličnost, tj. postojanje hidrofilnih polarnih skupina i hidrofobnih lanaca. Ta sličnost se također ogleda pri usporedbi njihovih liotropnih svojstava, tj. sposobnosti spontanog nastajanja fleksibilnih zaokruženih struktura dvoslojeva (lipozoma kod

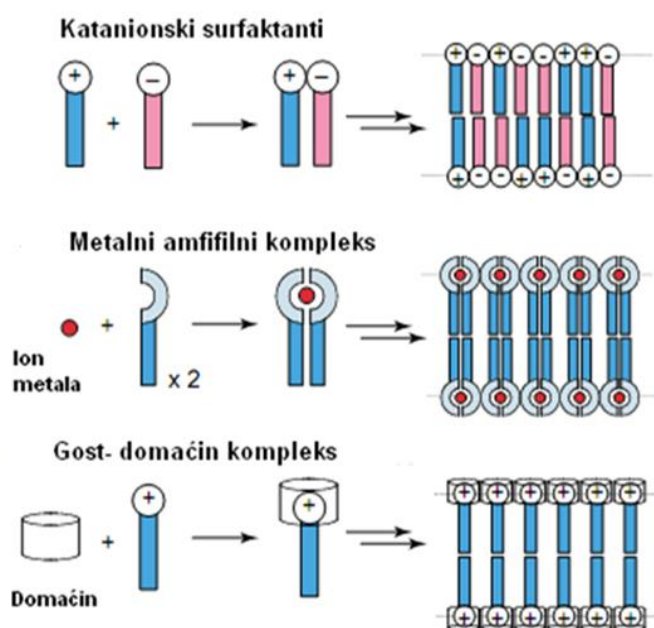
fosfolipida, a oligovezikulnih, multilamelnih i unilamelnih katanionskih vezikula kod katanionika). Vezikulne dinamičke sustave karakterizira reverzibilna veza konstituenta zavisna o vanjskim stimulansima ili faktorima okoliša, poput transportnih procesa, provođenja signala i energije, selektivne permeabilnosti, adsorpcije, katalize, raznih kemijskih procesa koji rezultiraju promjenom njihove veličine i morfologije, uključujući fuziju i agregiranje,^{117,118} kao i izvjesna osjetljivost na procesiranje informacija (slika 28). Sve ih to direktno povezuje s primitivnim staničnim organiziranjem, funkcioniranjem najjednostavnijih stanica i njihovom replikacijom.^{116,118,119}



Slika 29. Usporedba građe **a)** pojedinačnih molekula prirodnih fosfolipida (lijevo) i sintetskih katanionskih amfifila (desno) ukazuje na njihovu izrazitu sličnost u fizikalno-kemijskoj arhitekturi; **b)** pri spontanom nastajanju vezikula tijekom procesa endocitoze i egzocitoze (lijevo), te katansom (desno) sintetskog amfifila; **c)** i građi složenije membrane žive stanice (lijevo) i katanionskog dvosloja (lamela, desno).

Iako je građa membrane žive stanice složenija od slagalina izduženih ploha dvoslojeva katanionskih amfifila, jer uključuje glikolipide, oligosaharidne postrane lance i globularne proteine, njihove su građe isto tako izrazito slične (slika 29). Prikazana je shema različitih načina samoorganizacije tzv. hibridnih amfifila u supramolekulske membrane (slika 30). Glavne pokretačke sile supramolekulske organizacije jesu entropijski faktori i razne interakcije; od elektrostatskih, van der Waals-ovih, hidrofobnih, do vodikovih veza. U svim

navedenim slučajevima nastale produkte u pravilu karakterizira prisutnost amfotropnih svojstava, tj. pokazuju i liotropna i termotropna mezomorfna stanja (poglavlje 2.4.2.3.1.). Stvaranje sintetskih hibridnih supramolekulskih membrana opširno je opisano u literaturi kod katanionskih amfifila (slika 30, gore),² vrlo često kod kombinacije kvaternih amonijevih soli i kolata,^{103,104} benzensulfonata,¹²⁰ pikrata,¹²¹ sulfata,^{122–124} aerosola-OT,¹²⁵ itd. Metalne amfifilne komplekse, odnosno metaloamfifile (slika 30, sredina)² karakterizira interakcija metala i dugolančanih liganada: rutenij – bpiridinij kompleksi,¹²⁶ kalcijev i barijev oleat,¹²⁷ cinkov tetradecildimetilaminoksid¹²⁸ i mnogi drugi. Treću skupinu spojeva koji samoorganiziraju u hibridne membrane predstavljaju adicijski kompleksi amfifilnog gosta sa specifičnim tipom domaćina (slika 30, dolje):² kompleksi s kaliksarenima,¹²⁹ derivatima ciklodekstrina s kationskim,¹³⁰ anionskim,¹³¹ i oligo(etilenglikol) supstituentima,¹³² te derivatima krunastih etera.^{133–136}



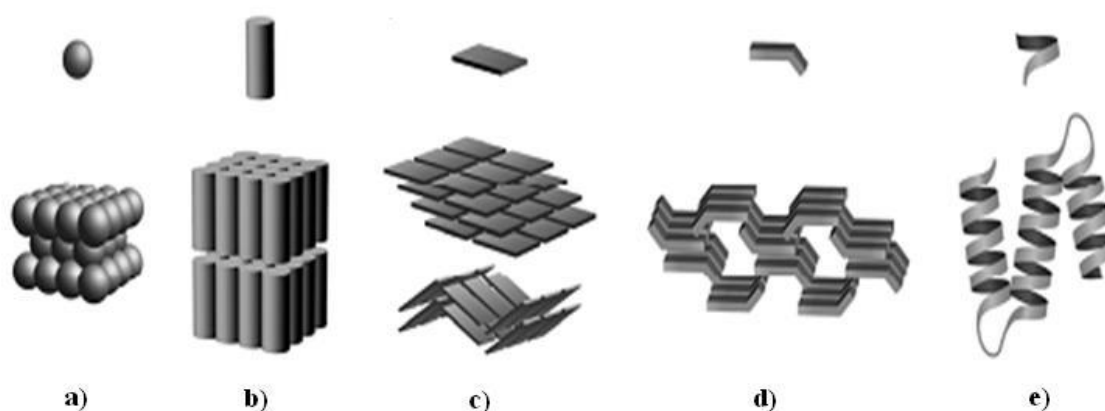
Slika 30. Shema različitih načina samoorganizacije tzv. hibridnih amfifila u supramolekulske membrane. Prvi slučaj se odnosi na nastajanje katanionskih amfifila, drugi na formiranje metal – amfifil kompleksa, treći predstavlja kompleksiranje tipa gost – domaćin.²

Područje istraživanja amfifilnih tvari koji samoasociraju u supramolekulske sustave željenih fizikalno-kemijskih svojstava trenutno je u vrhu znanstvenih interesa, s ciljem dizajniranja i sinteze novih funkcionalnih materijala jer omogućuju elegantan i efektan put

izvrsne razine kontrole prirode i lokacije specifičnih reakcija. Iz tog razloga sistematska analiza fizikalno-kemijskih svojstava niza različitih katanionskih PAT, metaloamfifilnih i gost – domaćin kompleksa doprinosi novim saznanjima u povezivanju njihovih svojstava i kemijske strukture, omogućavajući tako brži, jednostavniji i pouzdaniji put sinteze materijala ciljanih svojstava.

2.3.4.1. Strukturne karakteristike kolne kiseline i pripadnih soli

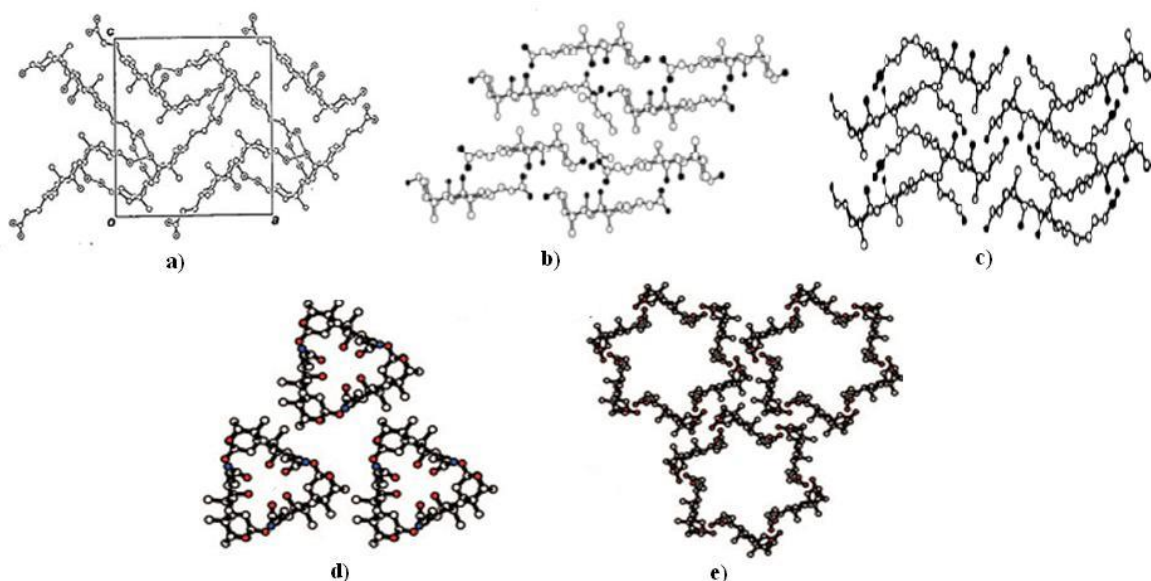
Poznato je da kuglaste (slika 31 a), valjkaste (slika 31 b) i plošne (plosnate, slika 31 c) molekule stvaraju centrirane slagaline (slika 31 a), slojevite strukture (slika 31 b), te cik-cak ili gusto pakirano uređenje (slika 31 c), dok su biopolimeri i proteini skloni stvaranju zavojitih hijerarhijskih struktura (slika 31 e).¹²⁷ U usporedbi s ovim molekulama, kolna kiselina i pripadne soli, posjeduju tzv. zasvođeni kostur (slika 31 d), s 11 kiralnih centara, i mogućnošću stvaranja 2^{11} stereoizomera i 2046 dijastereoizomera, te hidrofilne grupe sklone stvaranju mreže vodikovih veza. Hidrofilne i hidrofobne strane takvih molekula mogu se slagati na različite načine, tipa ionska grupa-lanac ili ionska grupa-ionska grupa, u paralelnim ili antiparalelnim kombinacijama, a ovakvi osnovni strukturni obrasci skloni su daljnjoj organizaciji u hijerarhijske strukture, vrlo slične onima kod proteina (slika 31 e).¹³⁷ Ovakve strukturne karakteristike, uz facijalnu amfifilnost i facijalnu asimetričnost, omogućavaju stvaranje najrazličitijih multimolekulskih agregata sa supramolekulskim svojstvima, tj. formiranje gost – domaćin kompleksa inkluzijskih kristalnih svojstva i kiralnost sklopova, izuzetno prikladnih za procese molekulskog prepoznavanja i prijenos informacija.¹³⁸



Slika 31. Povezanost molekulske i kristalne strukture: **a)** kuglasta; **b)** valjkasta; **c)** plošna; **d)** zasvođena; i **e)** lančana molekula.¹³⁷

2.3.4.1.1. Osnovni tipovi kristalnih struktura žučnih kiselina i derivata bez/s gostom

Stabilna kristalna struktura kolne kiseline bez gosta već je dugo poznata,¹³⁸ karakterizira ju facijalna amfifilnost, definirana geometrija tipa "glava-rep", s mrežom vodikovih veza.¹³⁸ Struktura je definirana kao ukrštena (slika 32 a), te u svojim kavezastim šupljinama može "udomiti" molekule gosta, a kristalizira u rompskom sustavu, prostornoj grupi $P2_12_12_1$ ($a = 16,477(4) \text{ \AA}$, $b = 8,394(3) \text{ \AA}$, $c = 16,993(3) \text{ \AA}$).¹³⁸ S druge strane, natrijev kolat monohidrat kristalizira u monoklinskom sustavu, prostornoj grupi $P2_1$ ($a = 12,197(7) \text{ \AA}$, $b = 8,214(4) \text{ \AA}$, $c = 12,559(7) \text{ \AA}$), mreža vodikovih veza između aniona omogućava formiranje spiralnih jedinica, a time i tzv. slojevite strukture tipa "sendviča".¹³⁹ Do sada su kao osnovni obrasci slaganja molekula žučnih kiselina i derivata bez gosta otkrivene i razne slojevite strukture s molekulskim šupljinama kod 3-epikolne kiseline¹³⁷ i bishomokolne³⁴ (slika 32 b i c), (rompski sustav, $P2_12_12_1$),¹³⁷ zatim trokutaste prizme (slika 32 d), kod amino derivata kolne kiseline,¹²⁷ te tzv. zvjezdaste strukture (nalik saćama) s heksagonskim kanalićima (heksagonski sustav, $P6_5$), kod molekule kenodeoksikolne kiseline (slika 32 e)¹³⁷ ili hiokolne kiseline.¹⁴⁰



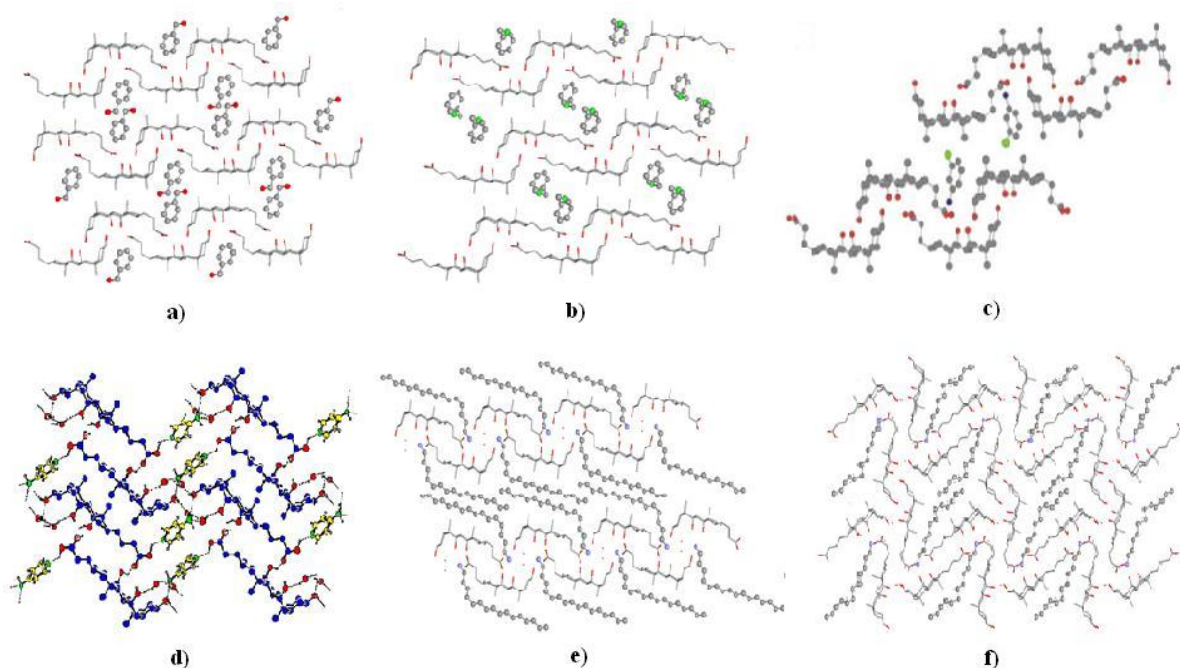
Slika 32. Osnovni obrasci slaganja molekula žučnih kiselina i derivata bez gosta: **a)** ukrštena struktura;¹³⁸ **b)** i **c)** slojevite strukture;¹²⁷ **d)** trokutaste prizme;¹⁴¹ **e)** zvjezdaste strukture.¹⁴¹

Produživanje ili skraćivanje postranog lanca za jednu metilensku jedinicu uzrokuje promjenu orijentacije karboksilne grupe u kristalnoj strukturi i deformaciju vodikovih veza, što posljedično mijenja konstrukciju kostura i volumen šupljine.¹⁴² Produljenje postranog

lanca za dvije metilenske jedinice (bishomokolna kiselina¹⁴²) uzrokuje stvaranje dva razna tipa slagalina; dvoslojni i ukršteni, koji u odnosu na osnovni tip slagaline kolne kiseline, izazivaju proširenje šupljina u smjeru slojeva ili proširenje samo u području hidrofobnih dijelova molekula.¹⁴²

Kolna kiselina, ostale žučne kiseline i derivati posjeduju svojstvo "gost-ovisnog" polimorfizma, naime, tip slagaline se mijenja inkluzijom organskog gosta, ovisno o steričkim dimenzijama i konformacijama gosta, pH vrijednosti, temperaturi, vremenu starenja sustava, te međudjelovanjem s drugim vrstama kationa ili metalnih iona.¹³⁸ U slučaju male molekule gosta npr. mono- i disupstituiranih derivata benzena (slika 33 a i b),^{143,144} hidroksibenzoata (parabena),¹⁴⁵ nitrobenzena¹⁴⁶, anilina te mono- i difluoriniranih anilina^{147,148} nastaje dvoslojna, tzv. "bilayer-like" struktura sa 1D molekulskim šupljinama (kanalićima), koja se opisuje i kao 2D plošna struktura. Ona se sastoji od izmjenjujućih hidrofobnih i hidrofilnih slojeva, pri čemu polarne grupe čine 2D mrežu vodikovih veza.^{143,144} Strukture su α ili β tipa zavisno o uklopljenosti jedinica unutar hidrofobnih regija, *trans* ili *gauche* konformaciji zavisno o položaju lanca na peteročlanom prstenu, te različitih omjera komponenata (slika 33 a i b).^{143,144} Kolna kiselina s *para*- i *meta*- supstituiranim benzenom formira 1 : 1 komplekse antiparalelne strukture u oba sloja, te α -*gauche* odnosno β -*trans* konformacije. S *orto*-supstituiranim benzenom formiraju se dva temperaturno ovisna polimorfa, oba s domaćin : gost stehiometrijom 2 : 1 i α -*trans* tipom strukture, antiparalelnim razmještajem u hidrofobnom, i paralelnim u hidrofilnom sloju.¹⁴⁴

Također, za kompleks kolne kiseline i *m*-kloroanilina otkrivena je slojevita struktura s klizećim slojevima (slika 33 c), koja ne sadrži uklještene dijelove, odnosno grupe, primjerice C18 i C19 metilne grupe gornjeg sloja s istima u donjem sloju kako je uobičajeno kod strukture α -tipa. Kao posljedica, takva slojevita struktura je otvorenog tipa i ne sadrži kanaliće u koje ulaze molekule gosta već dva manja "kaveza" umjesto jednog kanalića.¹⁴⁸ S druge strane, inkluzijski kompleks kolne kiseline i 4-aminopiridinija formira potpuno drugačiji tip strukture tzv. kvazihelikoidnu mrežu (slika 33 d), pri čemu vodikove veze preko aminopiridinijevog prstena, njegove amino grupe i molekula vode služe kao poveznici međusobno paralelnih molekula kolne kiseline, te dodatno stabiliziraju kristalnu rešetku.¹⁴⁹

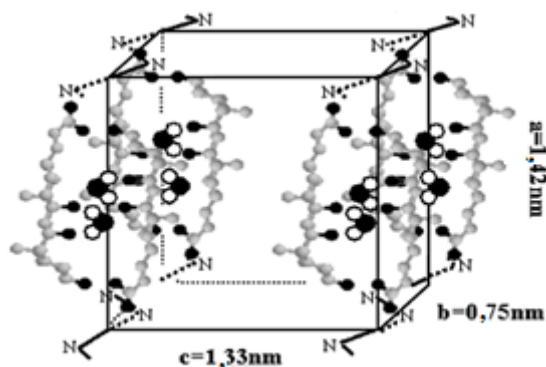


Slika 33. Osnovni obrasci slaganja molekula žučnih kiselina i derivata sa malim molekulama kao gostima (**a**, **b**, **c** i **d**) te većim molekulama gosta (**e** i **f**): **a**) i **b**) slojevita struktura s 1D molekulskim šupljinama/kanalima;¹⁴⁴ **c**) slojevita struktura sa klizećim slojevima bez uklještenih dijelova;¹⁴⁸ **d**) kvizihelikoidna mreža bez uklještenih dijelova;¹⁴⁹ **e**) dvoslojni tip "sendviča"⁵; **f**) ukršteni tip slagaline.¹⁴⁹

Međudjelovanja s većim molekulama, kao npr. s alkilamonijevim spojevima varirane duljine lanca od 10 do 16 C atoma, karakteriziraju sasvim nove kristalne strukture, dimenzije ćelije, način rearanžiranja mreže intermolekulskih vodikovih veza, izomerizacije molekula domaćina i reorijentacije kolatnih iona u tip "glava-glava", tzv. "bilayer-like" strukture, odnosno atipične dvoslojeve koji kristaliziraju u monoklinskom sustavu, prostornoj grupi $P2_1$. Prvi je tip "sendviča" u kojem se kolati organiziraju u dvoslojeve koji su međusobno paralelni, a gost (decilni, tetradecilni i heksadecilni ugljikovodični lanac) je većim dijelom uključen u hidrofobne zone između tih slojeva, s amino skupinom okrenutom prema hidrofilnom dijelu kolata, radeći vodikove veze s njegovim hidroksilnim grupama, pri čemu je odnos kation : anion = 1 : 1 (slika 33 e).⁵ Drugi tip vrijedi za odnos kation : anion = 1 : 2, a predstavlja tzv. ukršteni tip slagaline ("crossing type"), s dvoslojevima koji nisu međusobno paralelni već se sijeku pod nekim kutom. Na ovaj način vodikove veze između molekula pripadaju dvoslojevima a ne samo jednom sloju, te se formiraju 1D kanalići u koje ulaze molekule alkilamonija (slika 33 f).⁵ Produljenje lanca alkilamonijevog kationa uzrokuje i

elongaciju kristalografske osi c zbog proširenja prostora između dvoslojeva. Ustanovljeno je da pH vrijednost vodenih otopina alkilamonijevih halogenida i natrijevog kolata utječe na stehiometrijski sastav precipitata i morfologiju. Morfološki gledano, sniženjem pH iz tankih igličastih kristala formiraju se nježne igličaste teksture nalik peru, zatim prelaze u duguljaste ploče, vretenaste kristale, koji rastu u veće heksagonske prizme karakteristične za kolnu kiselinu pri pH 2.⁶ U neutralnom i slabo kiselom mediju preferirano nastaju spojevi tipa 1 : 1.

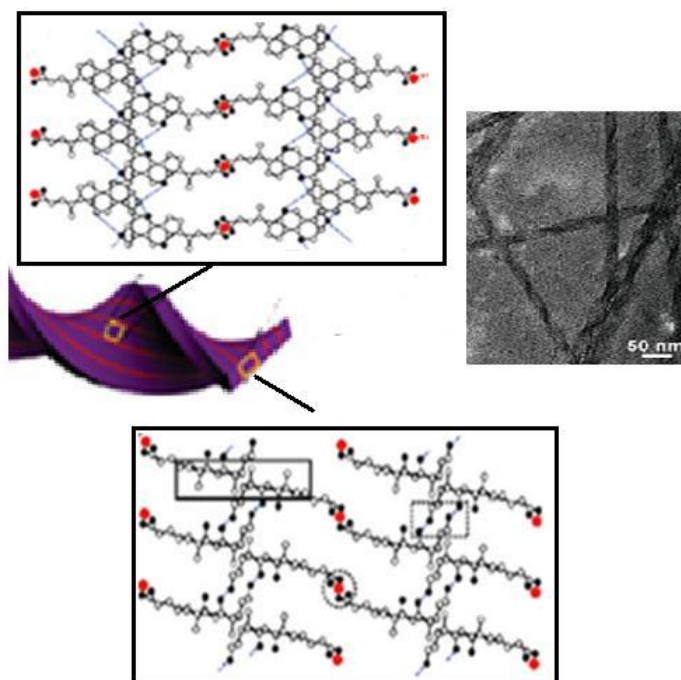
Za razliku od prethodnih rezultata, kristalne strukture N,N -di- n -nonil- N,N -dimetil amonijevog i N,N -di- n -oktil- N,N -dimetil amonijevog kolata ukazuju na koegzistenciju dviju polimorfnihi formi hidrata (mono- i dihidrata).¹⁵⁰ Igličasti kristali nastali interakcijom kolne kiseline i polikationa N',N' -dimetilamino- n -alkil dibromida kristaliziraju u rompskom sustavu, s po dva kationa i aniona u ćeliji. Okarakterizirani su slojevitim slaganjem orijentacije "glava-rep", s ukošenim kolatnim anionom unutar sloja i/ili namotanim alkilnim lancem, budući da dimenzije molekule premašuju dimenzije stranica ćelije, a lanci polikationa su u interakciji sa COO^- kao što je prikazano na slici 34.¹⁵¹ Slojevita struktura pronađena je i kod metilnih estera (2,2'-bipiridin-4,4'-dikarboksi) kolne kiseline¹⁵² te raznih amino estera kolne kiseline.^{103,104}



Slika 34. Struktura igličastih kristala nastalih interakcijom kolne kiseline i polikationa N',N' -dimetilamino- n -alkil dibromida.¹⁵¹

Nanospirala kalcijevog kolata temelji se na dvoslojevima (slika 35), koji tvore zavojitu "glava-glava" strukturu formiranu vodikovim vezama između hidroksilnih grupa na poziciji C3 jednog aniona kolata (Ch) i dvije hidroksilne grupe na C7 i C12 poziciji drugog aniona kolata, bidentantnim koordinacijama iona Ca^{2+} i COO^- , s odnosom $\text{Ca} : \text{Ch} = 1 : 2$, te hidrofobnim interakcijama nepolarnih, rigidnih steroidnih kostura.⁴⁴ Slično kao i u slučaju s kalcijevim kolatom, struktura lantanovog kolata, dobivenog iz otopina lantanovog klorida i

natrijevog kolata raznih koncentracija, okarakterizirana je hidrofobno-hidrofilnom ravnotežom, vodikovim vezama te koordinacijom La^{3+} ion – COO^- kolata u bidentantnom modu, pri čemu je omjer kation : anion = 1 : 3.¹¹⁴

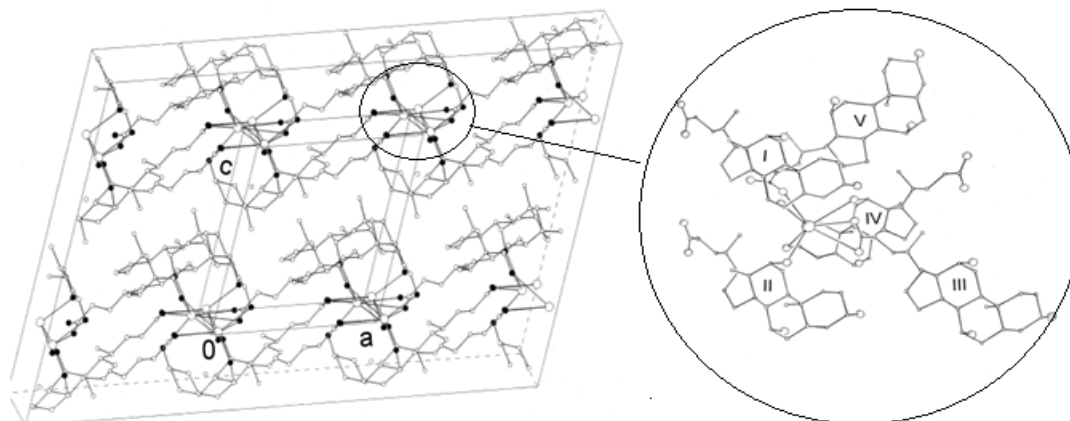


Slika 35. Shema strukture unutar nanospirale kalcijevog kolata sa TEM mikrografijom nanospirale.⁴⁴

Još jedan primjer atipične dvoslojne "sendvič" strukture je kalcijev kolat klorid heptahidrat, s hidrofobnim dijelovima molekula smještenim između slojeva polarnih grupa koje su u interakciji s ionima kalcija i molekulama vode te "glava-rep" orijentacijom molekula. Kalcijev ion i ovdje koordinira bidentantno, i to s molekulama vode i neprotoniranom karboksilnom grupom kolata formirajući pentagonsku bipiramidu.¹⁵³ Otkriven je i tzv. klinasti dvosloj, sastavljen od deoksikolata povezanih u nakupine trimera, a u šupljine ulaze molekule vode i kalcijevi ioni.¹⁵⁴

Sinteza stroncijevih spojeva sa HCh i dehidrokolnom kiselinom ekvimolno je rezultirala kompleksom $\text{Sr} : \text{Ch} = 1 : 2$.¹⁵⁵ Cezijev kolat kristalizira u monoklinskom sustavu (prostorna grupa $P2_1$), pri čemu svaka ćelija sadrži dva kolatna aniona. Kristal predstavlja slojevitou strukturu s "glava-rep" orijentacijom, te alternacijom polarnih i nepolarnih slojeva. Cezijevi

ioni u polarnom dijelu su u interakciji sa karboksilnim i hidroksilnim grupama, formirajući poliherdon tako da jedan Cs^+ ion koordinira s pet Ch^- iona (slika 36).¹¹⁵

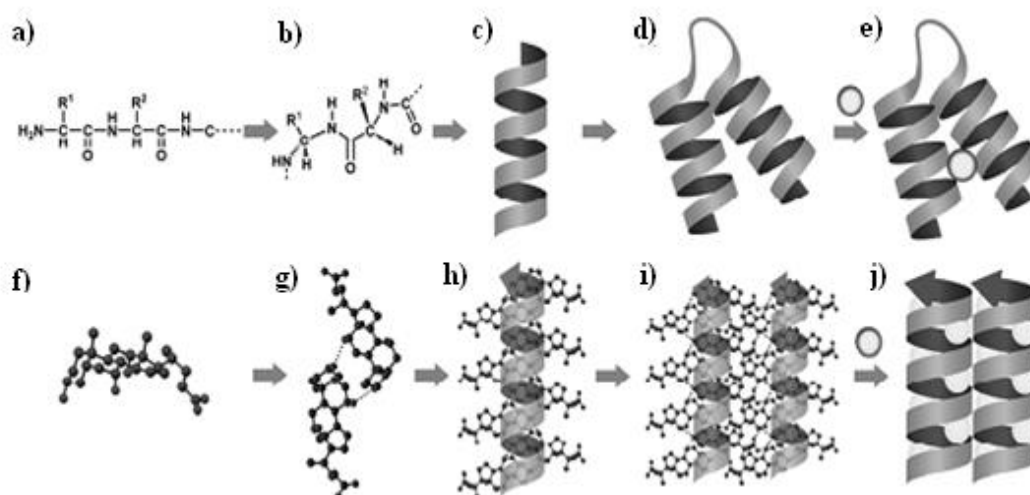


Slika 36. Prikaz strukture cezijeveg kolata uzduž osi *b*: cezijevi atomi označeni kao O; ugljik kao o; kisik kao ●.¹¹⁵

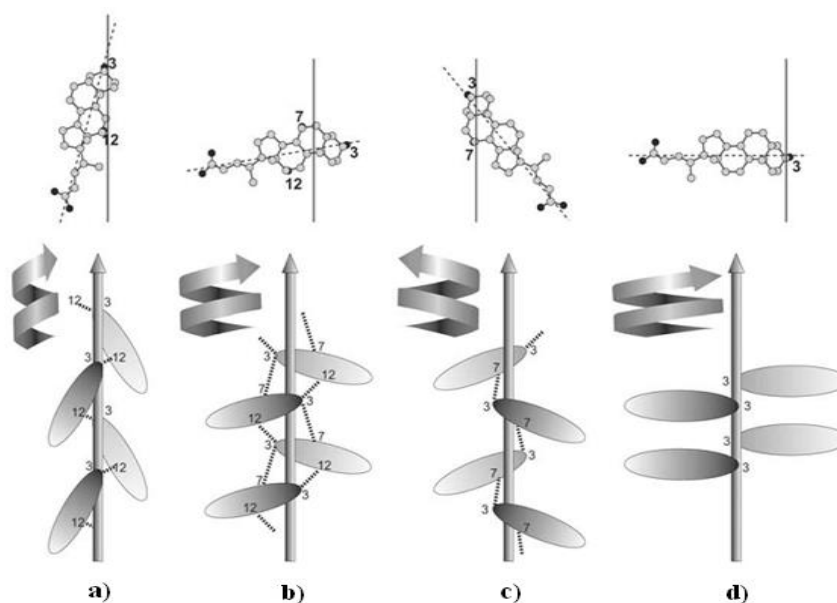
2.3.4.1.2. Hijerarhijske strukture molekula žučnih kiselina i derivata

Općenito, poznato je više od 13 tipova gost – domaćin struktura sa kolatima, te je riješeno više od 400 kristalnih struktura, koje se razlikuju ovisno o volumenu, obliku, polarnosti i kiralnosti gosta. Ovakva raznolikost vrsta kolatnih struktura je ujedno i posljedica ne samo asimetrije steroidnog kostura, facijalne amfifilnosti domaćina ili varijacije mreže vodikovih veza, već i sklonosti kolata da uz osnovni tip slagaline (poglavlje 2.3.4.1.1), formira znatno složenije strukture.

Proteini izražavaju svoju molekulsku informaciju kroz nekovalentne veze preko hijerarhijskih struktura; sekvencijski lanci kao primarne strukture (slika 37 a i b), helikoidne/spiralne stereostrukture kao sekundarne (slika 37 c), sklopovi helikoidnih u tercijarne strukture (slika 37 d) i kvaterne (slika 37 e). U novije vrijeme se sklonost stvaranju hijerarhijskih struktura primjenjuje i kod steroida, a temelji se na vrlo sličnom principu kao kod proteina. Naime, sama steroidna molekula predstavlja tzv. primarnu strukturu (slika 37 f).¹⁵⁶ Takva molekula sklona je stvaranju hijerarhijskih struktura unutar kristalnih formi, asocirajući po dvije molekule u bimolekulski sklop (slika 37 g, slika 38), pa u helikoidni/spiralni sklop putem vodikovih veza, što su ujedno i tzv. sekundarne strukture (slika 37 h).



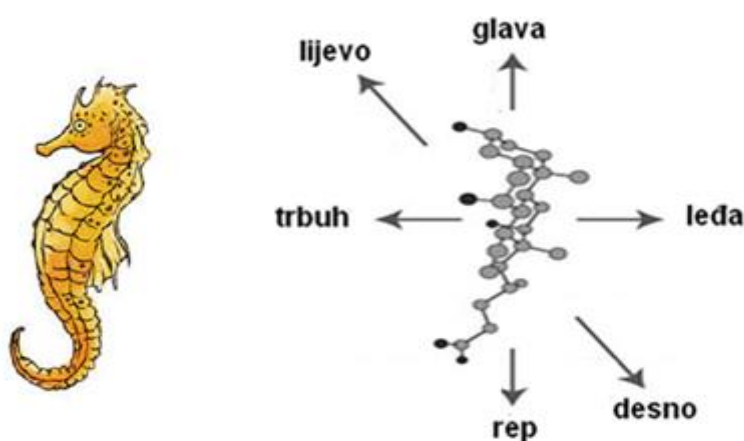
Slika 37. Hijerarhijske strukture proteina i steroida. **a)** Peptidni lanac se **b)** savija ovisno o položajima funkcionalnih grupa u **c)** spiralni lanac te u **d)** sklop spiralnih lanaca, nakon čega **e)** molekula gosta ulazi u šupljine. S druge strane, **f)** steroidi asociraju u **g)** bimolekulski sklop te se povezuju u **h)** spiralni sklop, a zatim u **i)** sklopove spiralnih lanaca, nakon čega slijedi **j)** gost – domaćin kompleksiranje.¹³⁷



Slika 38. Shematski prikaz izgradnje spiralnog sklopa žučnih kiselina: **a)** deoksikolna; **b)** kolna; **c)** kenodeoksikolna; **d)** litokolna kiselina.¹⁵⁶

Slika 38 prikazuje slaganje molekula žučnih kiselina u sekundarne strukture. U slučaju kolne kiseline, karboksilna grupa molekule kolne kiseline je okomita na kristalografsku os spirale, te čini cilkičku mrežu vodikovih veza s hidroksilnim grupama druge molekule kolne kiseline na pozicijama C7 – C3 – C12. Kao rezultat paralelnih kombinacija molekula u ovakvom sklopu javlja se struktura s hidrofilnom unutrašnjosti, dok je hidrofobnost izražena izvana.¹⁵⁶ Spiralni sklopovi se dalje povezuju u veće snopove takvih spiralnih lanaca kao tercijarne strukture (slika 37 i), a kada u svojim šupljinama udome molekulu gosta, govorimo o kvaternim kolatnim strukturama (slika 37 j).¹³⁷

Zahvaljujući facijalnoj asimetričnosti molekula kolne kiseline, njena struktura se uspoređuje s građom morskog konjica (slika 39). Kao što je prikazano na slici 39 tri se osi molekule (smjera) dadu razaznati iz građe; prva dijeli steroidni hidrofobni kostur na hidrofilni i hidrofobni dio, tj. trbuh i leđa; druga dijeli veliki kostur i mali postrani lanac na glavu i rep; treća preko hidroksilnih grupa na poziciji C12 i C7 (trbuh) dijeli molekulu na lijevi i desni dio.



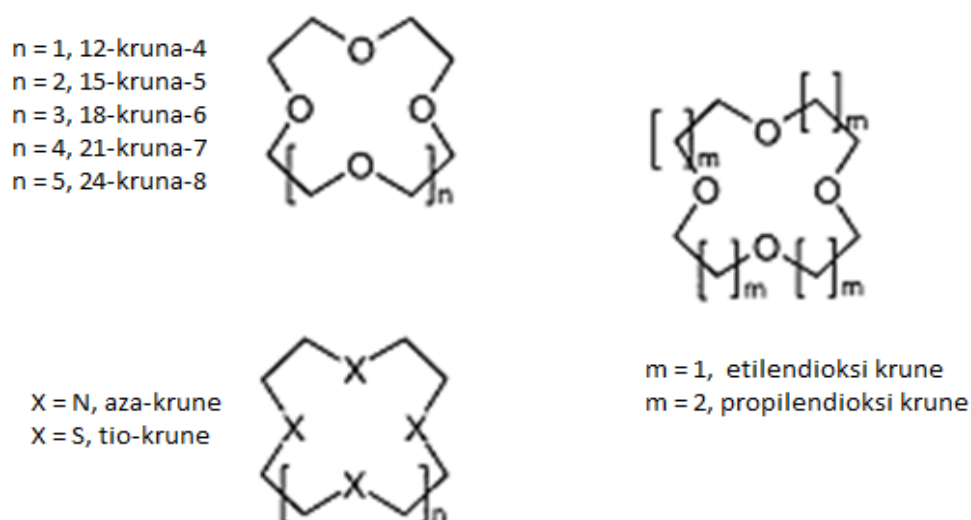
Slika 39. Facijalna asimetričnost i kiralnost molekule kolne kiseline uspoređene s građom morskog konjica. Iz građe se razaznaju tri osi molekule; prva dijeli steroidni hidrofobni kostur na trbuh i leđa; druga dijeli veliki kostur i mali postrani lanac na glavu i rep; treća preko hidroksilnih grupa na poziciji 12 i 7 dijeli molekulu na lijevi i desni dio.

Dodatno, molekula kolne kiseline je asimetrična i zbog metilnih grupa i postranog lanca koji su smješteni samo na desnoj strani, što ju ujedno čini i desno orijentiranom kiralnom molekulom.¹³⁷ Osim molekulske kiralnosti jedne molekule, spiralni sklopovi posjeduju visok stupanj supramolekulske trodimenzionalne kiralnosti kao posljedicu: a) "ukošene" kiralnosti

bimolekulskog sklopa, te b) spiralne kiralnosti, nastale zbog varirajuće asocijacije dijelova molekula, kombinacije lijevo ili desno orijentiranih molekula, zatim c) kiralnosti snopa kao posljedice lijevo ili desno orijentiranih zavojnica, što dodatno može mijenjati prisutnost molekule gosta, te paralelnih i antiparalelnih slaganja zavojnica unutar sloja, i d) kiralnost krutine određene prostorne grupe.¹³⁷

2.3.4.2. Svojstva i strukturne karakteristike krunastih etera

Krunasti eteri (slika 40), poznati kao makrociklički polieteri, vrijedan su alat u organskoj sintezi zbog svojstva otapanja alkalijskih, zemnoalkalijskih, prijelaznih metala i amonijevih kationa.^{157,158} Kompleksi krunskih etera i molekula gosta su koordinacijski spojevi, adicijski kompleksi, bazirani na elektrostatskim interakcijama ion-dipolnih privlačnih sila.

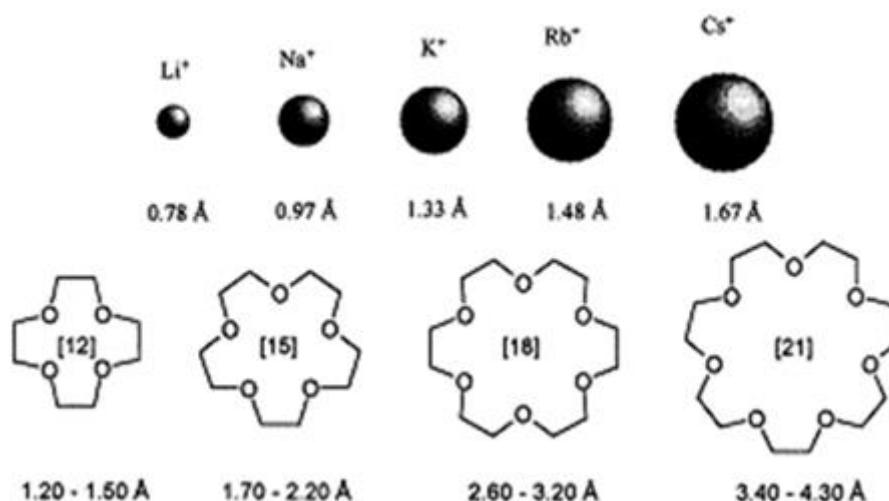


Slika 40. Primjeri makrocikličkih polietera.¹⁵⁷

Selektivnost krunastih etera kao neutralnog kompleksirajućeg spoja rezultira iz veličine same šupljine etera koja ima svojstvo primanja kationa određenog radijusa, te sposobnosti cikličkog kostura da gradi koordinacijsku šupljinu, te tako optimizira interakciju sa kationom. Također, veliki utjecaj ima i broj i tip donorskih atoma u kruni, reorganizacija, konformacijska fleksibilnost molekule da se koordinira i prilagodi gostu, veličini i formi/obliku gosta (kationa i aniona), gustoća naboja, i efekt otapala.^{11,12,159–163} Sve ovo

doprinosi mogućnostima korištenja krunastih etera u raznim aplikacijama; od selektivnog kompleksiranja i transporta raznih vrsta,¹⁶⁴⁻¹⁶⁷ ekoloških aplikacija,^{159,168} ili pak medicinskih,^{169,170} zatim u analitičkim separacijama, studijama molekulskog prepoznavanja, u upotrebi u katalizatorima ili kao aktivna mjesta na ion-selektivnim elektrodama.¹⁷¹

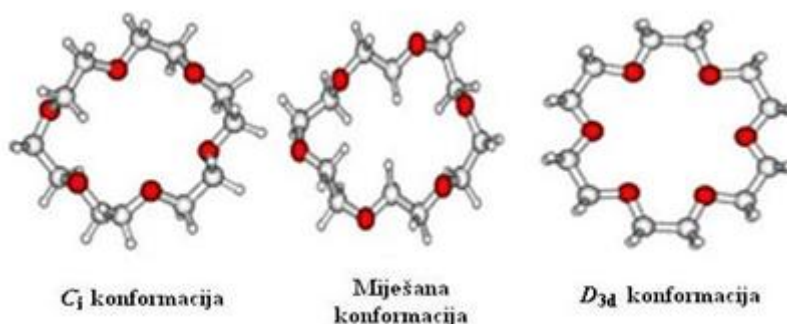
Jedan od najpoznatijih krunastih etera je 18-kruna-6 (18C6) eter koja sadrži ciklički kostur od šest atoma kisika, što omogućuje visoku selektivnost pri vezanju kationa. Prema Hanschovoj skali lipofilnosti ova kruna ima koeficijent jednak nuli (mjereno koeficijentom interakcije oktanol – voda), što označava savršenu ravnotežu između hidrofilnosti i lipofilnosti, svojstvo koje je rezultat sposobnosti liganda da izloži bilo hidrofilne kisikove atome, ili lipofilne etilenske grupe odgovarajućem mediju.¹⁶⁰ Prema pravilu ionskog radijusa i veličini šupljine (slika 41), ovoj kruni najviše odgovaraju natrijevi ili kalijeve ioni kao gosti s kojima grade izrazito stabilne komplekse. Kalijev ion najbolje interkalira u šupljinu 18C6 etera, pri čemu takvo vezanje opisujemo kao po principu ključ – brava, dok je vezanje s natrijem omogućeno ne samo zbog odnosa veličina šupljine – veličina kationa, već i zbog konformacijske prilagodbe samog domaćina (18C6).¹⁶⁰



Slika 41. Usporedba ionskih radijusa alkalijskih metala sa veličinom šupljine krunastog etera.¹⁵⁷

18C6 eter bez gosta kristalizira u rompskom kristalnom sustavu, prostornoj grupi *Pbca* ($a = 8,295(4)$ Å, $b = 20,230(10)$ Å, $c = 8,490(4)$ Å), te konformacije simetrije C_i .¹⁷² Isto tako, kvantnokemijski računi u otopini ukazuju na tri moguće strukture minimalne energije 18C6

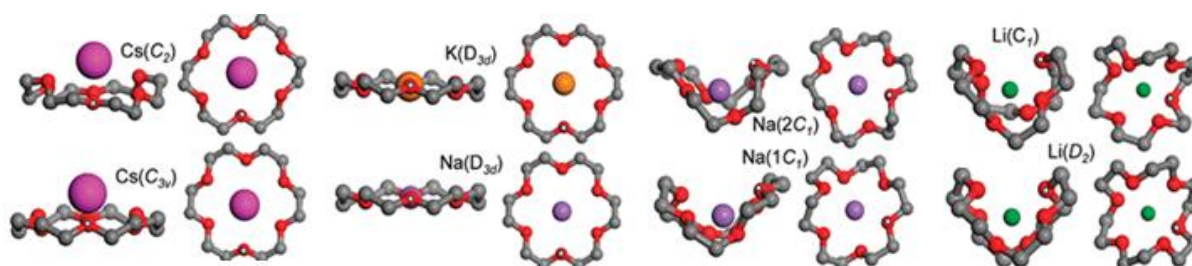
etera bez gosta (slika 42), među kojima je jedna od konformacija simetrije D_{3d} , koja je ujedno i najnestabilnija.¹⁷³



Slika 42. DFT optimizirane strukture minimalne energije 18-kruna-6 etera bez gosta.¹⁷³

Najstabilnija je konformacija simetrije C_1 , u kojoj postoji intramolekulska interakcija $\text{CH}\cdots\text{O}$, koja nije prisutna u druga dva konformera, a doprinosi stabilnosti čitave strukture.¹⁷³

Kvantokemijskim računima i spektroskopski utvrđeno je da je energijski najstabilnija forma kompleksa $18\text{C}6$ i K^+ ona u kvaziplanarnoj simetričnoj D_{3d} konformaciji. Kompleksiranje s Na kationom, uz konformaciju simetrije D_{3d} , uzrokuje stvaranje i tzv. uvijenih konformacija $18\text{C}6$ etera, od kojih su samo dvije stabilne: simetrična i asimetrična C_1 konformacija (slika 43)^{161,173}



Slika 43. Prikaz geometrije kompleksa $18\text{C}6\cdot\text{M}^+$ prema kvantnokemijskim računima DFT B3LYP.¹⁶¹

Strukturne karakteristike kompleksa krunastih etera su često istraživane u smislu supramolekulskih motiva, pri čemu postoji mogućnost nastanka tri tipa kompleksa različite strukture (slika 44):¹⁶⁰

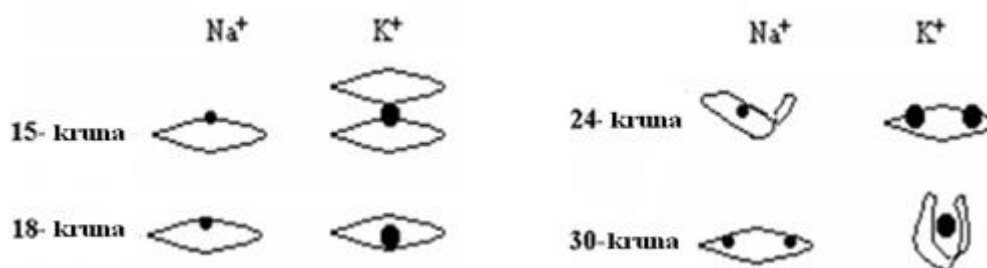
a) kompleksi kod kojih je kation u centru šupljine - veličina kationa i veličina šupljine

približno su jednake;

b) kompleksi s kationom većim od veličine šupljine, struktura je slojevita, tip "sendviča";

c) kompleksi kod kojih je kation manji od veličine šupljine, a ligand se konformacijski prilagođava gostu kako bi formirao stabilan kompleks.¹⁷⁴

Međutim, veliki utjecaj na kompletni strukturni obrazac može imati i sam anion gosta,^{172,175–181} kao i heteroatomni supstituenti na osnovnoj centralnoj jezgri krunastog etera.^{182,183} U većini kompleksa 18C6 sa metilsulfonatima, 18C6 poprima D_{3d} konformaciju, a molekula gosta je koordinirana iznad i ispod krune, formirajući tako kompleks u odnosu kruna : gost = 1 : 2.¹⁷⁷ Sličan tip strukture s cik-cak slaganjem (slika 45 a) je viđen i kod kompleksa $[18C6\cdot NH_4]_2[SiF_6] \cdot 4H_2O$,¹⁵⁷ i alkalijskim i amonijevim tiocijanatima.^{172,176} Iznimno, kompleksiranje s nižim alifatskim sulfonatima rezultira 1 : 1 kompleksima, uz tzv. polimernu asocijaciju (slika 45 b), pri čemu je sulfonat obostrano u interakciji s 18C6 eterima, odnosno ponaša se kao bifunkcionalan gost i na taj način radi beskonačne lance.¹⁷⁷

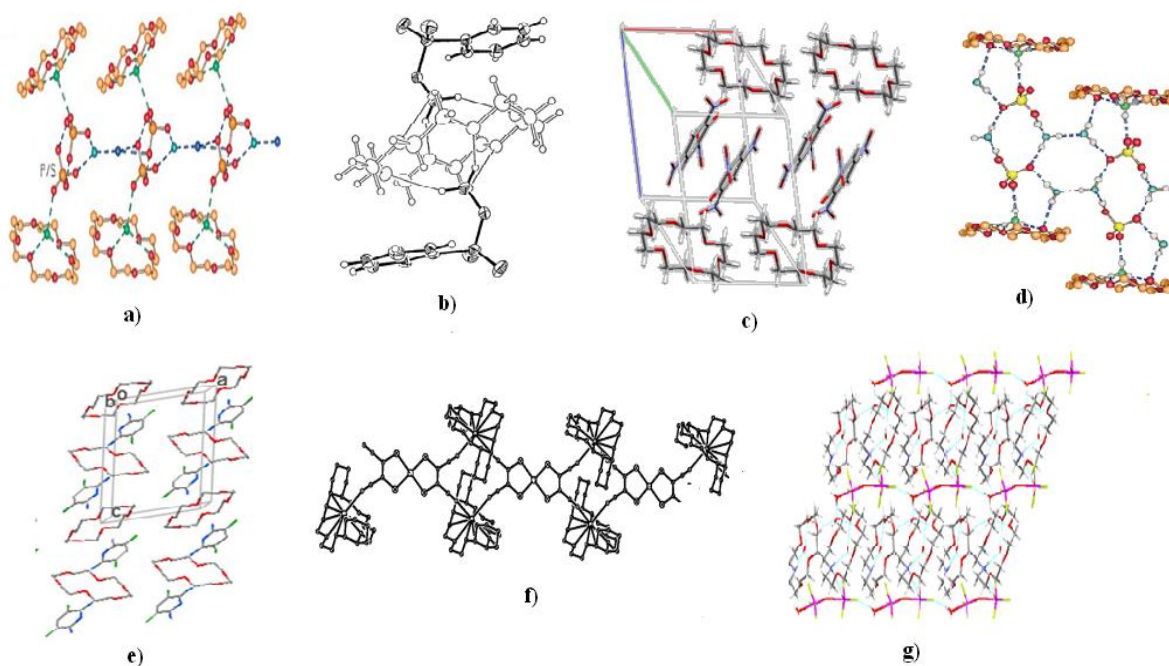


Slika 44. Strukturne prilagodbe molekula krunastih etera ovisno o veličini kationa s kojim stupa u interakciju.¹⁶⁰

Kompleks 18C6 s kalijevim pikratom (18C6·KP) kristalizira u triklinskom sustavu, s tzv. "bilayer-like" slaganjem jedinica 18C6 i KP, tj. strukturom nalik na dvosloj (slika 45 c).¹⁷⁵ Atipična dvoslojna struktura je pronađena i kod kompleksa 18C6 s alkalijskim dihidrogenfosfat-hidrogensulfat trihidratima,¹⁸⁰ te amonijevim hidrogensulfatom dihidratom (slika 45 d).¹⁸¹ Kompleksi 18C6 i raznih polihalogeniranih diaminopiridina (slika 45 e) i *meta*- arilendiamina¹⁷⁸ grade tzv. kolone ili redove s alternacijama krune i gosta, koji se vežu jakim vodikovim vezama, te su u cik-cak slaganju duž osi takvih 1D agregata, a redovi/kolone koje grade kristalnu rešetku su međusobno paralelne.¹⁷⁸ Slično lančano pakiranje, tzv. "chain-like" detektirano je i kod kompleksa $18C6\cdot Pb(HSO_4)_2$, pri čemu je Pb^{2+} ion koordiniran sa šest

kisikovih atoma jednog etera, i dva atoma kisika HSO_4^- jedinica, dok te iste jedinice formiraju dimere preko vodikovih veza, tako da je praktički svaka 18C6 okružena dvjema HSO_4^- jedinicama.¹⁸¹ 18C6 – dicikloheksil kompleks s maleonitriltilolatima sastoji se od dvije molekule domaćina i jedne molekule gosta, pri čemu isto tako grade "beskonačne" lance (slika 45 f).¹⁸³

Strukture kompleksa aza-18C6 etera i anorganskih oksida predstavljaju supramolekulske strukture građene od 2D ploha s alternacijama anorganskih lanaca i organskih redova/kolona etera međusobno povezanih različitim brojem molekula vode. Pri tome, ovisno o kompleksu, asimetrična jedinica sadrži jedan ligand, ili dva koegzistirajuća makrociklička liganda, jedan kao protonirani monokation a drugi kao neutralnu molekulu (slika 45 h).¹⁸² Kompleksi dibenzo-18C6 i natrijevih polioksometalata formiraju tzv. organsko-anorganske strukture tipa "sendviča", pri čemu je monoklinska kristalna struktura stabilizirana koordinacijom Na^+ iona s terminalnim atomima kisika u kompleksu, vodikovim vezama te van der Waalsovima interakcijama.¹⁸⁴



Slika 45. Molekulska struktura kompleksa krunastih etera i raznih molekula gosta: **a)** cik-cak slaganje;¹⁸⁰ **b)** polimerna asocijacija;¹⁷⁷ **c)** i **d)** atipični dvoslojevi;^{175,181} **e)** 1D agregati;¹⁷⁸ **f)** lančano pakiranje;¹⁸³ **g)** atipični dvosloj.¹⁸²

2.4. Termička svojstva krutih katanionskih PAT

2.4.1. Općenito o faznim prijelazima

Tvari se, ovisno o vezama koje atomi međusobno ostvaruju, pojavljuju u nekoliko različitih stanja, te pod utjecajem temperature mogu formirati različite faze. Termodinamička faza ili faza tvari je skup stanja makroskopskog termodinamičkog sustava s homogenim kemijskim sastavom i fizičkim svojstvima. Općenito, faza ima određenu strukturu ili atomski raspored, približno isti kemijski sastav i svojstva, te je odijeljena određenom granicom od okolnih faza.

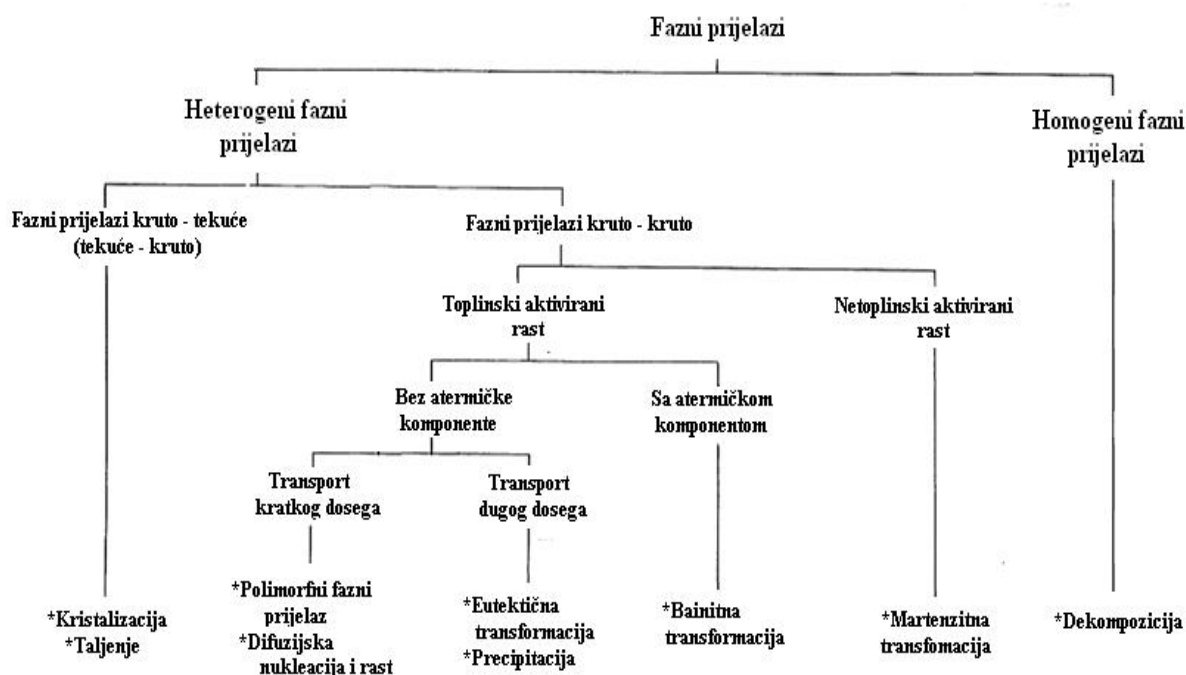
Kruta faza je stabilna dok god su volumen, tlak i temperatura konstantni, te energija minimalna. Promjena slobodne energije dovodi do strukturnih promjena faze, tj. nastupa fazna transformacija (fazna tranzicija, prijelaz). Ovisno o termodinamičkim uvjetima, uvijek postoji nova faza/struktura minimalne energije.^{185,186} Tako fazni prijelaz unutar jednog termodinamičkog sustava predstavlja transformaciju jednog agregatnog stanja i makroskopskog uređenja u drugo, npr. transferom topline, a manifestira se naglom promjenom jedne ili više fizikalno-kemijskih osobina, u ovisnosti o promjeni neke funkcije stanja.^{185,186}

Klasična termodinamika daje makroskopsku osnovu za razumijevanje faznih prijelaza.⁶⁰ Ono što karakterizira katanionske krutine jesu fazni prijelazi prvog reda, s definiranim temperaturama tranzicije u nekom užem temperaturnom području.¹⁷ Takvi fazni prijelazi okarakterizirani su promjenom entropije i volumena u periodu u kojem sustav prima ili otpušta određenu količinu energije/topline, pri čemu temperatura ostaje konstantna (taljenje, isparavanje, sublimacija itd.).¹⁸⁷ Reverzibilna fazna transformacija je često povezana sa histerezom. Tijekom transformacije sustav može prijeći u metastabilno stanje koje se ireverzibilno transformira u stabilno.¹⁷ Fazne temperaturne tranzicije katanionskih PAT izazivaju pojavu niskotemperaturnih faza bolje uređenosti i visokotemperaturnih faza slabije uređenosti. Općenito, stvaranje nove faze iz početne može se opisati mehanizmom rekonstrukcije, u kojem se početna struktura u potpunosti raspada, a nova se sastavlja, kidanjem veza i stvaranjem novih,¹⁸⁸ mehanizmom distorzije kao kontinuiranom deformacijom "roditeljske" faze bez pucanja postojećih veza, ili pak mehanizmom dilatacije s pomacima pozicije i promjene koordinacijskog broja, malih i brzih strukturnih promjena. Literaturno je opisan mehanizam rotacije, u kojem grupa čvrsto vezanih atoma u strukturi rotira, kao i mehanizam supstitucije.¹⁸⁹ Mnoge organske molekule prolaze kroz fazne

tranzicije najčešće preko mehanizma rekonstrukcije.¹⁸⁸ Fazne tranzicije su općenito praćene kooperativnim naletom jednog ili više tipova molekulskih gibanja. Svaki pomak molekule iz njene ravnotežne konformacije, pozicije ili orijentacije unutar kristala rezultira lančanim prijenosom promjene dotičnog svojstva na susjedne molekule.¹⁷

2.4.2. Klasifikacija faznih prijelaza

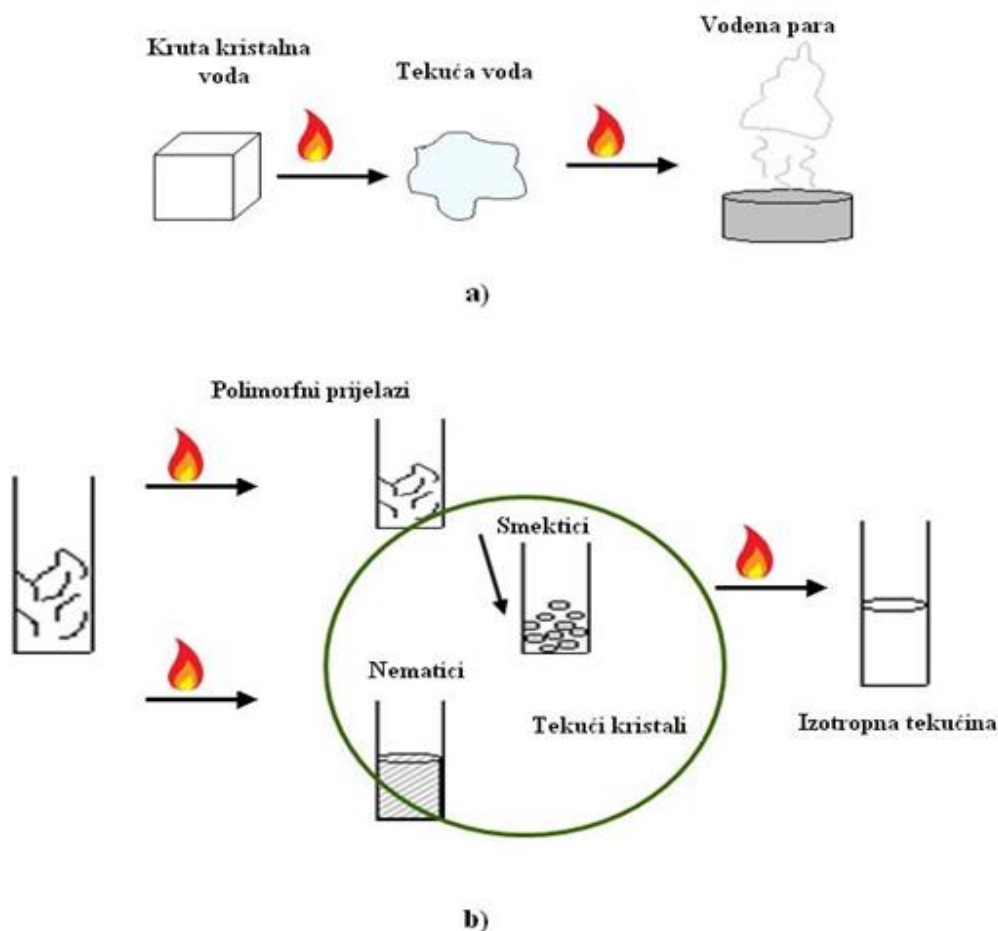
Postoje dvije glavne vrste faznih prijelaza; homogeni i heterogeni. Homogeni fazni prijelazi odvijaju se simultano po cijelom volumenu sustava, dok heterogeni pogađaju samo specifična mjesta sustava (shema 1).¹⁹⁰ Heterogene transformacije prati nukleacija i rast faze produkta. Kristalizacija i taljenje su tipični primjeri takvih faznih prijelaza.



Shema 1. Klasifikacija faznih prijelaza.¹⁹⁰

Povišenjem temperature krutih PAT povećava se termičko gibanje molekula prvenstveno rotacijskog karaktera i pojačano gibanje lanaca, termičko širenje kristala uslijed vibracija rešetke, uglavnom kod faznih prijelaza tipa kruto → kruto.¹⁸⁸ Mnoge PAT, poput ostalih kristalnih struktura koje sadrže ugljikovodične lance, prolaze kroz razne polimorfne promjene i taljenje, ali ono po čemu su karakteristične jest da prije nego što dosegnu izotropnu fazu

prolaze kroz međufazna stanja.¹⁹¹ Absorpcijom termičke energije transformirana faza posjeduje višu unutrašnju energiju, veze između susjednih atoma i molekula su sve slabije, smanjuje se uređenost prvo u sloju alkilnih lanaca, što rezultira najčešće višestrukim faznim prijelazima i pojavom većeg broja mezofaza prije taljenja (slika 46). Tijekom taljenja dolazi do različitih intramolekulskih konformacijskih promjena i razaranja sloja ionskih grupa, te raspada kristalne rešetke.¹⁹²



Slika 46. Za razliku od **a)** vode koja grijanjem prolazi kroz taljenje i isparavanje, te **b)** tipičnih organskih tvari kod kojih grijanjem nastupa prijelaz taljenjem iz kristalnog stanja u izotropnu tekućinu, PAT prolaze kroz jednu ili više termotropnih mezofaza (zaokruženo na slici **b)**).

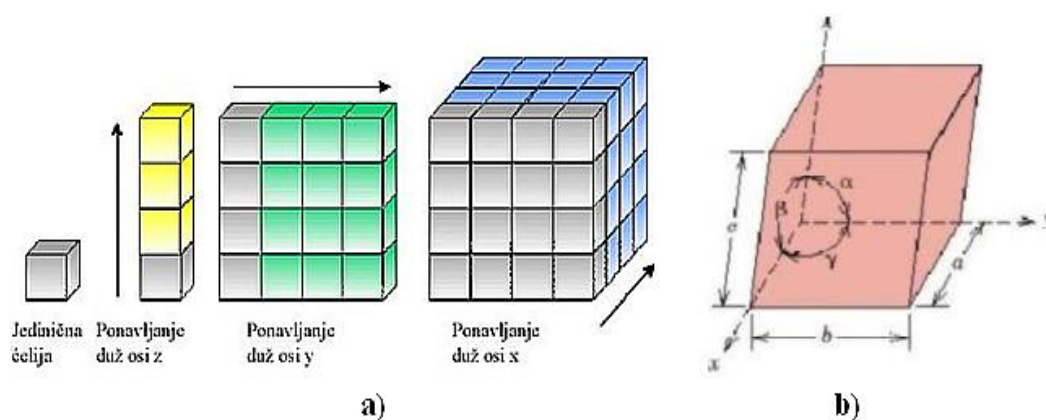
Općenito, poznavajući strukturne karakteristike svih spomenutih faza, termodinamički redoslijed pojavljivanja pojedinih faza može se prikazati kao:



pri čemu SC_1 i SC_x označavaju kristale, odnosno kristalne polimorfe koji se pojavljuju na nižim i višim temperaturama, LC_1 i LC_x , tekuće kristale, odnosno polimorfe tekućih kristala koji se pojavljuju pri određenim temperaturama, dok je IL izotropna tekućina, odnosno talina.

2.4.2.1. Polimorfni prijelazi PAT

Kristal (grč. *krystallos*, čisti led) je krutina čiji su konstituenti atomi, molekule ili ioni pravilno raspoređeni po određenom uzorku koji se ponavlja u svim trima dimenzijama, te je takvo uređenje dugog dometa, što je makroskopski vidljivo po njihovom vanjskom obliku, odrazu njihove strukture.



Slika 47. a) Kristalna rešetka, prikazana kao rezultat periodičkog ponavljanja jediničnih ćelija duž osi x , y i z . **b)** Jedinična ćelija definirana je određenom vrijednosti stranice a , b i c , kutova α , β i γ , te smjerom kristalografskih osi x , y i z .

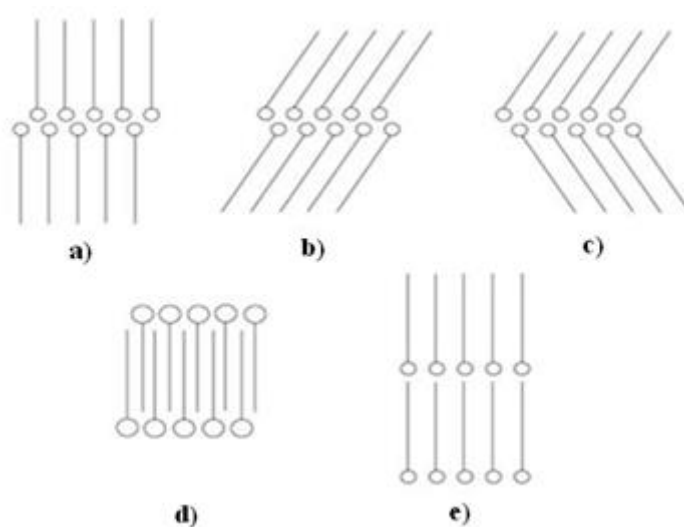
Kristalna rešetka kristala se sastoji od periodički ponavljanih dijelova koje se nazivaju jedinične ćelije (slika 47 a). Svaka jedinična ćelija definirana je parametrima/konstantama ćelije: stranicama a , b , c , te kutovima α , β , γ . Kristalne osi kristalnog sustava poklapaju se sa stranicama jedinične ćelije (slika 47 b). Prema odnosu veličina stranica i kutova sve kristalne strukture se dijele na četrnaest vrsta jediničnih ćelija razvrstanih u sedam vrsta kristalnih rešetki (tablica 4) odn. šest kristalografskih sustava.¹⁹³ Općenito, razlikujemo ionske kristale čiji građevni elementi su elektrostatski povezani ioni; atomske kristale s kovalentno vezanim atomima unutar kristala; molekulske kristale, gdje su molekule unutar kristala međusobno vezane nekovalentnim interakcijama (van der Waalsovima silama i vodikovim vezama); te kristale metala kod kojih su ioni i izdvojeni elektroni građevne jedinice.

Tablica 4. Parametri jedinične ćelije i odgovarajuće kristalne rešetke.¹⁹⁴

Kristalna rešetka	Parametri ćelije
<u>Kubična</u>	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
<u>Tetragonska</u>	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
<u>Heksagonska</u>	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
<u>Rompska</u>	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
<u>Romboedarska</u>	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
<u>Monoklinska</u>	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$
<u>Triklinska</u>	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

U krutom stanju većina PAT kristalizira u obliku molekulskih kristala relativno niskih tališta i slabijeg kristaliteta, jer je uredno pakiranje ugljikovodičnih lanaca otežano velikim brojem mogućih konfiguracija.¹⁷ Na strukturu kristala PAT utječe kombinacija jakih sila unutar molekula i slabih, kratkodometnih međumolekulskih, u kombinaciji s jakim elektrostatskim silama između ionskih grupa u strukturnom sloju i slabih Londonovih/van der Waalsovih sila u sloju alkilnih lanaca.¹⁷ Upravo te kombinacije jakih i slabih sila uzrok su razlika u ponašanju molekulskih kristala PAT i ionskih kristala, u kojima dominiraju samo jake Coulombove sile velikog dometa. Izrazito polarne PAT kristaliziraju kao stehiometrijski ili nestehiometrijski hidrati, pri čemu molekule vode onemogućavaju gusto pakiranje.^{17,192} Općenito, alkilni lanci PAT pakiraju se u *trans* konfiguraciji, a mogu biti međusobno paralelni, okomiti ili se mogu križati. Glavne tipove organiziranja alifatskih lanaca u strukture kratkog doseg uključuje 3D konformacije parafinskih lanaca, često ukošene u odnosu na ravninu, ili neukošene, za planarne molekule u dvoslojevima; fleksibilnije lance, pri čemu još

uvijek prevladava uređenost u strukturi; zatim u potpunosti krute i ispružene lance pakirane u heksagonskom rasporedu; te neke intermedijarne slučajeve u kojima konformacija lanaca varira sa duljinom lanaca. Organizacija PAT u strukture dugog doseg uključuje periodičko ponavljanje strukture u jednoj dimenziji što uključuje lamelne strukture (dvoslojevi makroskopskih dimenzija u smjeru osi x , y , a molekulskih dimenzija u smjeru osi z , slika 48); u dvije dimenzije što uključuje rešetku kao u heksagonskoj slagalini;¹⁹⁵ ili pak u tri dimenzije kod kristala, najčešće u triklinskom, monoklinskom ili rompskom sustavu.^{17,192} Unutar dvosloja moguće je pakiranje amfifilnih jedinica tipa "glava-glava", s ispruženim (slika 48 a) ili ukošenim lancima (slika 48 b i c), ili tipa "glava-rep", pri čemu se lanci mogu uklopiti (slika 48 d) ili biti pod nekim kutom, ili se molekule organiziraju u monosloj (slika 48 e). Bitna varijabla u ovakvim strukturama jest kut nagiba ili ukošenosti molekulskog para u odnosu na x - y ravninu dvosloja, te rotacijska orijentacija molekula oko z -osi.¹⁹⁵



Slika 48. Prikaz pakiranja PAT unutar slojevitih struktura: pakiranje amfifilnih jedinica **a)**, **b)** i **c)** u tipu "glava-glava" s **a)** ispruženim, ili **b)** i **c)** ukošenim lancima; ili **d)** i **e)** pakiranje tipa "glava-rep", pri čemu se lanci mogu **d)** uklopiti, ili biti pod nekim kutom, ili se molekule organiziraju u **e)** monosloj.¹⁷

Kako alkilni lanci grade sređenu strukturu sa slabim intermolekulskim silama, fazni prijelazi PAT pri nižim temperaturama uključuju *trans* u *gauche* konfiguracijsku promjenu za svaku C-C vezu tj. promjenu niskotemperaturne faze, u kojoj se ugljikovodični lanci, koji su paralelni i u *trans* konfiguraciji, savijaju u *gauche* stanje, rotacijom C-C veza. Gibanja unutar lanaca povećavaju se postepeno s povišenjem temperature sve dok, pri karakterističnoj

temperaturi, ne nastupi značajnije povećanje molekulskog gibanja i formiranja raznih krutih polimorfa.^{192,196,197}

Polimorfni kristali se opisuju kao kristali koji se formiraju iz iste molekule i imaju istu kemijski sastav ali drugačiju kristalnu strukturu, dok se pojam polimorfnog prijelaza podrazumijeva prijelaz iz jedne u drugu kristalnu strukturu. Polimorfni prijelazi se mogu opisati kontaktnim mehanizmom, koji uključuje formiranje nukleusa nove faze i usporedivo je s rastom kristala iz otopina.¹⁹⁸ Dvije su vrste polimorfa: ravnotežni i metastabilni.¹⁹⁹ Forma koja je u određenom temperaturnom rasponu stabilna u odnosu na druge naziva se ravnotežni polimorf i prolazi kroz termodinamički reverzibilne izotermne fazne prijelaze. Metastabilni polimorfi se mogu transformirati u ravnotežne, pri čemu je sam proces ireverzibilan.^{188,191,200}

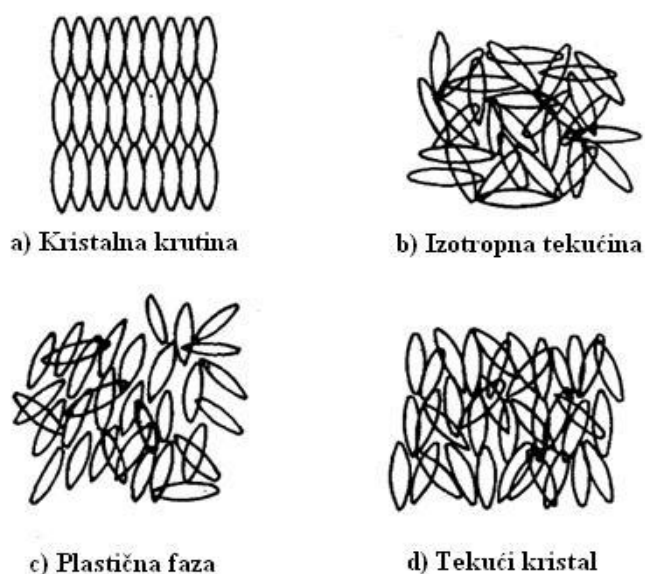
2.4.2.2. Taljenje PAT

Termičko gibanje molekula unutar kristalne rešetke povećava se sa grijanjem. Kada vibracije molekula postanu toliko jake da narušavaju poredak molekula unutar rešetke, pri čemu nastupaju intramolekulske konformacijske promjene i translacijska difuzija, nastupa promjena ionskih slojeva iz kristalne u tekuće kristalnu organizaciju, a zatim se gubi orijentacijska i pozicijska uređenost, te se formira taljenjem izotropna tekućina.¹⁹⁶ Temperatura pri kojoj se ovakve promjene dešavaju je temperatura taljenja, odnosno izotropizacije, T_i , a u slučaju mezomorfni tvari to se odnosi na fazni prijelaz tipa tekući kristal (eng. *liquid crystal*, LC) \rightarrow IL.²⁰¹ Za većinu tvari prilikom taljenja dolazi do povećanja volumena, a promjene toplinskog kapaciteta su male. Pojava kada se prilikom hlađenja kristalizacija PAT odvija pri temperaturama nižim od T_i , zbog vremena potrebnog da se molekule slože u uređene strukture, naziva se superhlađenje.²⁰¹

Temperature taljenja anorganskih kristala su obično vrlo visoke, najčešće iznad 773 K zbog jakih interionskih sila koje je teško premostiti. Organski spojevi obično se tale ispod 423 K zbog slabijih intermolekulskih sila. Temperature taljenja kristalnih PAT često premašuju 623 K, jer polarne grupe PAT doprinose stabilnosti molekula. Taljenje PAT nije nužno reverzibilno, što može otežati istraživanje njihovih termičkih svojstava.¹⁹²

2.4.2.3. *Pojava tekućih kristala*

Najbitnije svojstvo koje krutine razlikuje od tekućina jest svojstvo tečenja; kod krutine čestice samo titraju oko središnjeg položaja ne napuštajući početni geometrijski oblik, odnosno posjeduju pozicijsku i orijentacijsku uređenost, dok kod tekućina čestice se relativno slobodno gibaju, te ona poprima oblik posude u kojoj se nalazi. Međusobno se razlikuju i u optičkim svojstvima: krutine zakreću ravninu polarizirane svjetlosti i posjeduju svojstvo anizotropije, dok su tekućine izotropne (fizikalna svojstva identična su u svim smjerovima).



Slika 49. Prikaz mogućih faza tijekom termičkog tretmana krutine.²⁰²

Općenito, kada se neki kruti materijal termički tretira, postoje više mogućnosti koje se odvijaju taljenjem kako je prikazano slici 49. Većina tipičnih organskih tvari podliježe taljenju u pravom smislu riječi, odnosno simultanom nestanku pozicijske i orijentacijske uređenosti (slika 49 b); u drugom slučaju nestaje orijentacijska uređenost, a nastala faza je tzv. plastična faza s pozicijskom uređenosti i molekulama koje rotiraju slobodno oko svojih molekulskih osi, imajući pri tome centar mase fiksiran u kristalnoj rešetci (slika 49 c). Najzanimljivija mogućnost kod PAT je djelomični ili potpuni nestanak pozicijske uređenosti, s određenim stupnjem orijentacijske uređenosti među molekulama, a bez direktnog prijelaza u izotropnu tekućinu taljenjem, nego preko pojave jedne ili više temperaturno definiranih termotropnih mezofaza (slika 49 d), u karakterističnom temperaturnom intervalu. Takva se faza naziva tekući kristal, LC.²⁰² Otkriće tekućih kristala pripisuje se austrijskom botaničaru

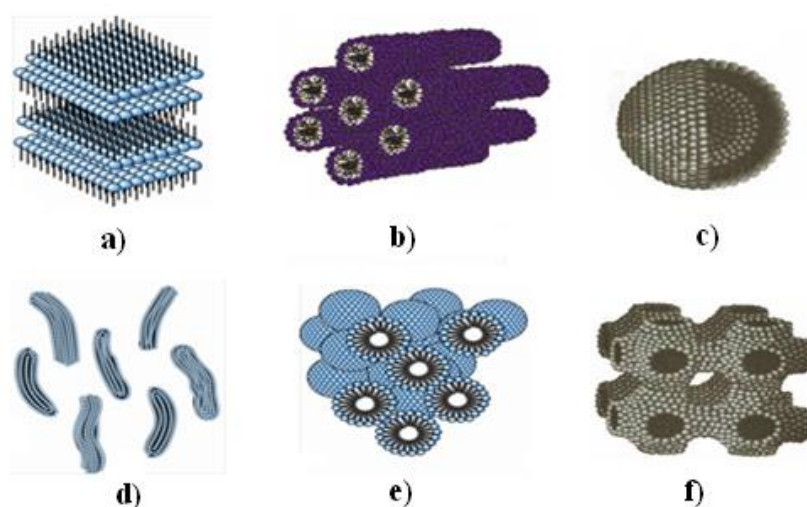
Friedrichu Reinitzeru, koji je 1888. g. ispitivao fizikalno-kemijska svojstva raznih derivata kolesterola.²⁰³

Općenito, mezofaza, mezomorfno stanje ili tekuće kristalno stanje je definirano kao stanje u kojem je stupanj molekulske sredečnosti između idealne trodimenzijske sredečnosti, pozicijske i orijentacijske sredečnosti dugog dosega kakvu susrećemo kod krutih kristala i molekulske nesredečnosti svojstvene izotropnim kapljevinama, plinovima i amorfim krutinama.²⁰⁴ Tekući kristali posjeduju istovremeno svojstva uređenosti te višestruke anizotropije kristalne rešetke, ali i mobilnost izotropne otopine, stoga ih često zovemo anizotropne tekućine.²⁰¹ Tipične strukture tekućih kristala susreću se kod kolesterolnih estera, fenil benzoata, površinski aktivnih tvari, parafina, glikolipida i derivata celuloze. Specifično dvojno svojstvo je direktno odgovorno za njihovu tehnološku primjenu npr. u proizvodnji LCD displeja za monitore, televizore, mobitele, elektrooptičkih prekidača, fotonaponskih ćelija itd. Tekući kristali koriste se i za dobivanje vlakana visoke čvrstoće (npr. kevlara), koja su danas nezaobilazan sastojak brojnih modernih sportskih rekvizita kao što su skije, teniski reketi ili razne vrste sportske obuće. Napokon, kao sastavna komponenta staničnih membrana bioloških sustava, tekući kristali su i nezamjenjiv čimbenik u izgradnji živog svijeta.

2.4.2.3.1. Podjela tekućih kristala

Osnovna podjela tekućih kristala uključuje liotropne, termotropne, amfotropne te metalotropne tekuće kristale. PAT su sklone formiranju i liotropnih i termotropnih LC, te u nekim slučajevima su amfotropne. U slučaju liotropna najvažnija fizikalna varijabla koja potiče pojavu LC jest prisustvo otapala i koncentracija PAT, kod termotropna je to dovođenje ili odvođenje topline, dok amfotropne LC karakterizira činjenica da su i liotropnih i termotropnih svojstava.²⁰⁴ Najzastupljenije liotropne faze su: lamelna, kubična, heksagonska, nematička, kolesterička faza (slika 50). Oblik agregata PAT prije nastajanja mezofaze određuje strukturu liotropnih LC: kuglaste micelle prelaze u kubičnu fazu; vrlo dugačke štapičaste micelle kružnog, kvadratnog, pravokutnog ili heksagonskog presjeka oblikuju heksagonsku fazu; micelle u obliku diska i kratkih štapića stvaraju nematike ili lamelnu fazu.²⁰⁵ Lamelnu fazu (slika 50 a) tvori planarni dvosloj molekula PAT sa strogo separiranim hidrofilnim i hidrofobnim planarnim područjima, pri čemu su dvoslojevi međusobno odijeljeni vodenim međuslojem ili međuslojem nekog drugog polarnog otapala. U kubičnoj fazi (slika 50 e i f)

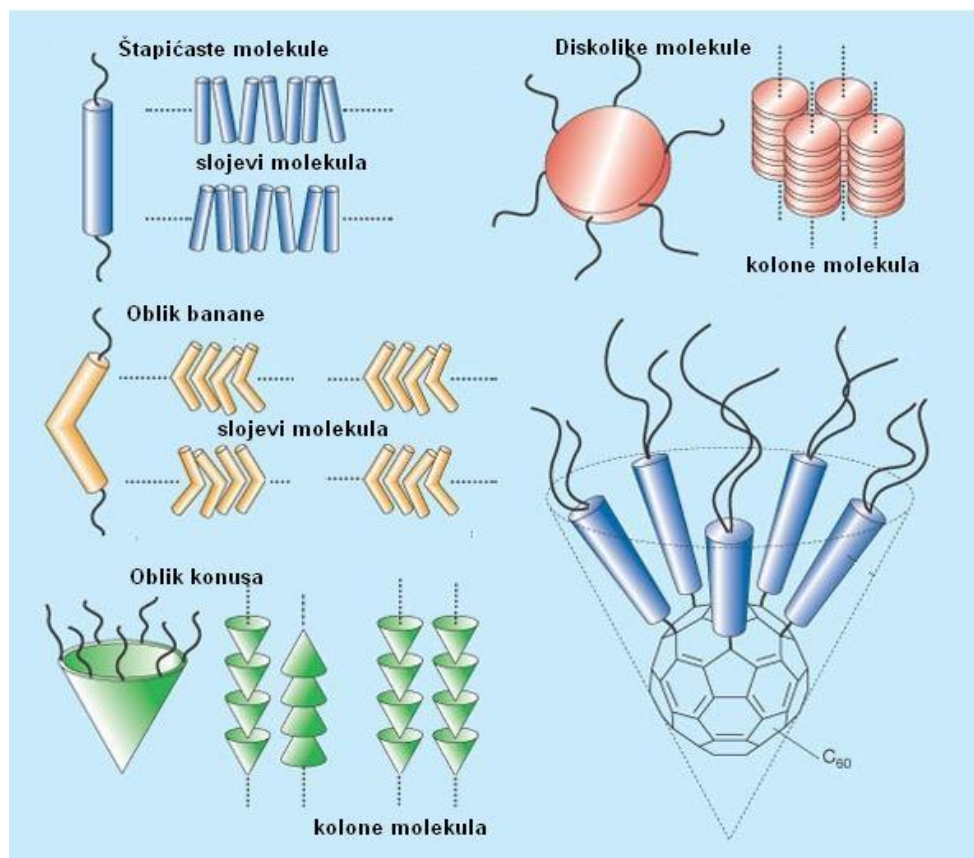
slojevi su savinuti i formiraju različito kombinirane sferne jedinice, dok kod heksagonskih faza (slika 50 b) slojevi grade cilindre s presjekom u obliku šesterokuta. U hidrofobno-dominantnim kompozicijama, koje su stabilne u nepolarnim sredinama, formiraju se inverzne strukture PAT, s hidrofobnim lancima usmjerenima prema hidrofobnom mediju.²⁰⁶ Osim PAT, česti primjeri amfotropnih LC su i kalijevi alkanoati, lecitin, neki poliizocijanati te derivati celuloze s dugim bočnim lancima.²⁰⁴ Metalotropni tekući kristali građeni su od organskih i anorganskih molekula, a njihovo stvaranje ne ovisi samo o temperaturi i koncentraciji, već i o omjeru koncentracija anorganskih i organskih molekula.²⁰⁶



Slika 50. Prikaz vrsta liotropnih mezofaza: **a)** ispružena lamelna; **b)** heksagonska; **c)** sferna lamelna (vezikula); **d)** nematička; **e)** kubična; **f)** bikontinuirana kubična.²⁰⁶

2.4.2.3.2. Termotropni tekući kristali

Mezofaza koja nastaje zagrijavanjem krutine i/ili hlađenjem izotropne kapljevine naziva se termotropna mezofaza, odnosno termotropni tekući kristal.²⁰⁴ Tvari kod kojih se termotropna mezofaza pojavljuje i u procesu grijanja i hlađenja, nazivaju se enantiotropi. Ovisno o geometrijskom obliku molekula, najčešće štapić, disk, konus i štapić savinut u obliku banane razlikuju se kalamitni i diskotični termotropni tekući kristali pri čemu svaka vrsta tvori specifične nakupine, specifičnih svojstava (slika 51).^{62,207}



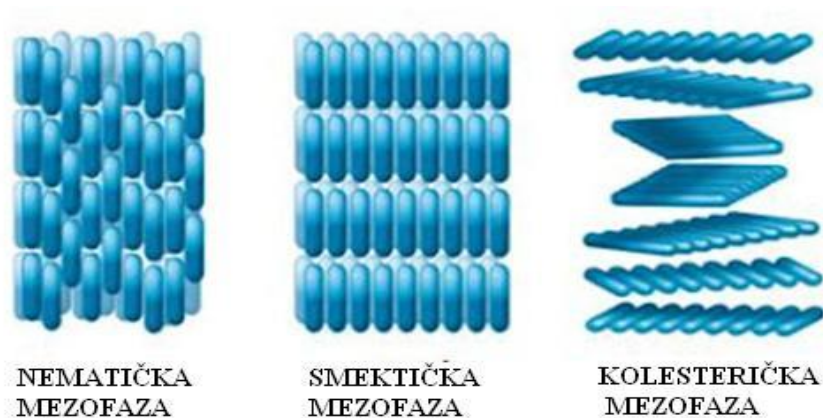
Slika 51. Podjela tekućih kristala prema građi molekule.

2.4.2.3.2.1. Kalamitni tekući kristali

Molekule čija je geometrijska struktura nalik štapiću ili "oblika banane" sklone su stvarati kalamitne (lat. *calamus*, olovka) tj. štapičaste tekuće kristale (slika 52), u koje ubrajamo nematike, smektike te kolesterike (kiralne nematike).^{62,207}

Nematička mezofaza (N , N_u)²⁰⁴ je jedna od najmanje uređenih tipova mezofazi, ali i najstabilnija pri visokim temperaturama te obično i koegzistira sa izotropnom tekućom fazom.²⁰¹ Sam naziv dolazi od grčke riječi *nematos* što znači "konac", a posljedica je topoloških defekata. U ovoj mezofazi molekule nemaju pozicijsku uređenost²⁰⁴ tj. stalno teku i nasumično su distribuirane kao u tekućini, iako je funkcija raspodjele nužno anizotropna, te molekule zadržavaju međusobno paralelni položaj. Molekule posjeduju orijentacijsku uređenost, međutim ona nije konstantna jer molekule stalno mijenjaju smjer kretanja, tako da se os pretežne orijentacije (tzv. direktor, vektor smjera, n) definira kao prosječna orijentiranost molekula (slika 53 a). Ovakve karakteristike nematika omogućava njihovo

usmjeravanje vanjskim magnetskim i električnim poljem, pa takvi LC imaju optička svojstva uniaksijalnih kristala što ih čini korisnim u LCD monitorima.²⁰⁸

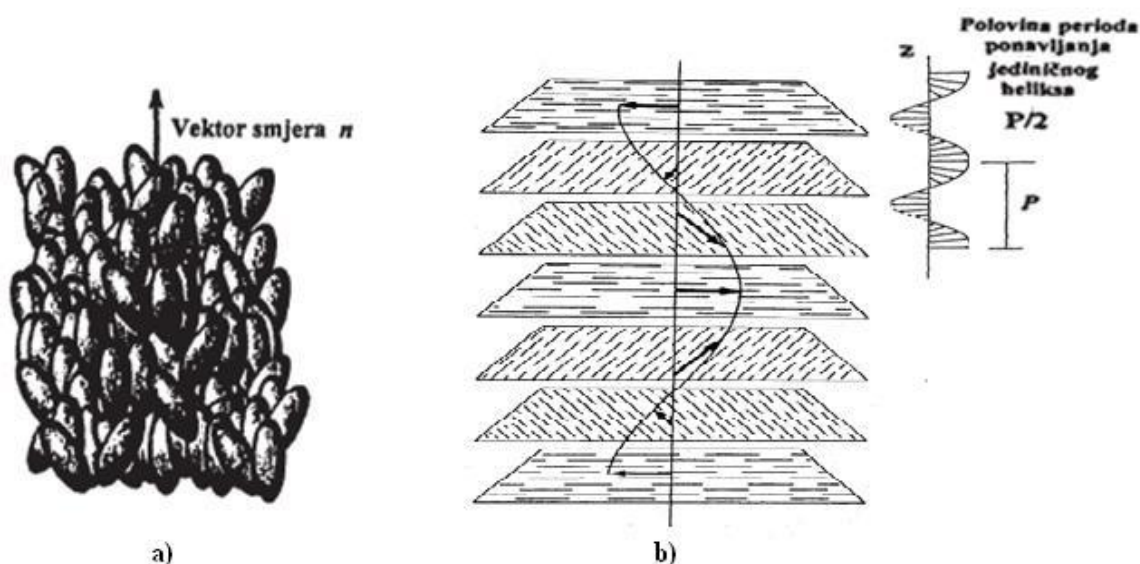


Slika 52. Kalamitni tekući kristali.

Kiralna nematička faza (N^*)²⁰⁴ se još naziva i kolesterička faza, prvi put je uočena u derivatima kolesterola. Tvore ju kiralne kalamitne ili diskolike molekule,²⁰⁴ u diskotičnoj mezofazi su molekule poredane u stupce, a nastaje uvijanjem molekula u smjeru okomitom na direktor n s molekulskim osima paralelnima na direktor, te se sastoji od niza nematičkih ravnina čiji vektori smjera opisuju spiralu.²⁰⁴ Posljedično tome, ova mezofaza posjeduje spiralnu i kvazikristalnu orijentacijsku uređenost. Period ponavljanja je udaljenost kroz koju LC molekula prolazi uvijanje za punih 360° (zavoj lokalnog vektora za 360°). Uzduž osi z dolazi do periodičkog ponavljanja zavojite strukture (slika 53 b), ali je u ovom slučaju perioda ponavljanja $P/2$, budući da su u ovoj fazi direktori pri 0° i 180° ekvivalentni.²⁰⁴ Ovakvo spiralno uređenje molekula u mezofazi omogućuje kolestericima specifična optička svojstva, poput Braggovog raspršenja cirkularno polariziranog svjetla,²⁰⁸ te snagu optičke rotacije tisuću puta veću u odnosu na druge optički aktivne tvari.²⁰²

Od kalamitnih tekućih kristala se u literaturi spominju i smektičke faze (Sm),²⁰⁴ definirane kao slojevite strukture u kojima molekule pokazuju pozicijsku, orijentacijsku i konformacijsku uređenost. Ovakav tip mezofaze nastaje kad su lateralne intramolekulske sile privlačenja jače od terminalnih, pa tijekom grijanja terminalne sile pucaju.²⁰¹ Sam naziv dolazi od grčke riječi *smectos* što znači "sapun", jer slojevi ove faze klize jedan preko drugoga, kao posljedica slabijih privlačenja među slojevima u odnosu na privlačne sile među

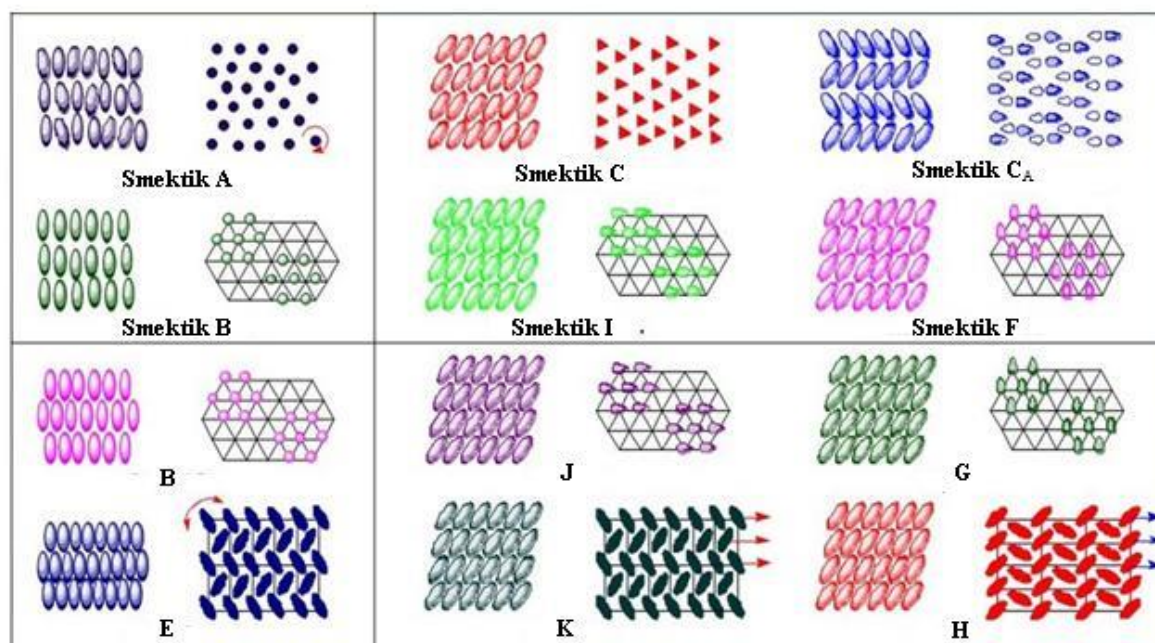
molekulama.²⁰⁴ Ovo svojstvo čini takav sustav viskoznijim od nematika.²⁰² Molekule su raspoređene po slojevima dobro definiranog slojnog razmaka tj. periodičnosti,²⁰⁴ lanci su gusto pakirani, međusobno paralelno orijentirani, a konformacijski gledano su svi lanci ispruženi i u *trans* položaju.



Slika 53. a) Nematicka faza sa označenim vektorom smjera n ;²⁰⁴ te b) prikaz helikoidne strukture kiralne nematicke faze. Os uzduž koje dolazi do periodičkog ponavljanja zavojite strukture označena je kao os z .²⁰⁶

Lamelna priroda smektičkih mezofaza omogućuje različite kombinacije i orijentacije molekula, između i unutar slojeva. Poznato je puno različitih vrsta smektika koji se razlikuju prema stupnju uređenosti unutar slojeva, te različitim nagibima ravnine slojeva prema direktoru.²⁰⁴ Najjednostavnija je smektička faza A (SmA, slika 54), s paralelnim razmještajem molekula unutar slojeva u kojima uzdužne osi molekula teže okomitosti na slojne ravnine (a paralelne su na normalu sloja z).²⁰⁴ Unutar svakog sloja centri mase molekula nemaju pozicijsku središnjost dugog doseg, što znači da molekule posjeduju određenu slobodu translacije i rotacije oko osi.²⁰² Liotropni ekvivalent SmA je lamelna mezofaza.²⁰⁴ Analog SmA faze koji uključuje približno paralelan poredak molekula unutar slojeva u kojima je vektor smjera pod kutom θ nižim od 90° u odnosu na ravninu slojeva je smektička faza C, SmC (slika 54).²⁰⁴ Neke od smektičkih faza imaju 2D orijentacijsku uređenost kratkog doseg, i to tako da slaganje molekula unutar sloja poprima oblik šesterokuta. Takve

mezofaze su heksatične smektičke mezofaze s uspravnim (SmB) ili ukošenim (SmF, SmI) uređenjem molekula.²⁰¹ U SmB fazi molekule su, kao i u SmA, okomite u odnosu na ravninu slojeva, dok su u SmF i SmI ukošene.²⁰⁴

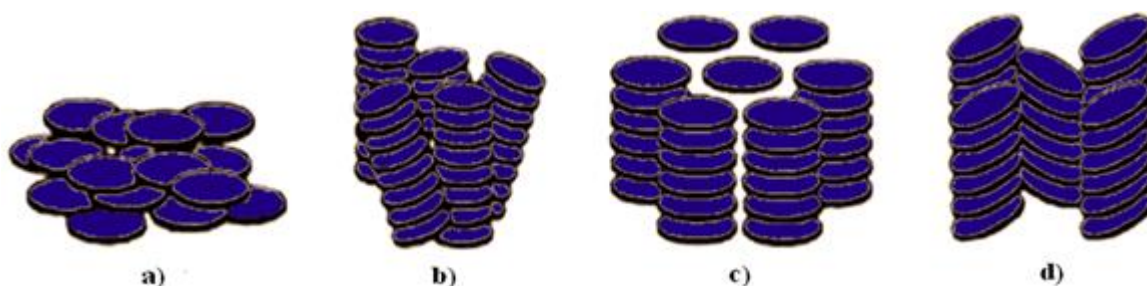


Slika 54. Neke smektičke faze (gore) i tzv. kristalni smektici (dolje).^{202,209}

Osim navedenih, tzv. pravih tekućih kristalnih faza postoje i mezofaze višeg reda koje su se prije nazivale smektičkim na osnovi njihove optičke teksture ili na osnovi maksimuma u difraktogramima, a koji su upućivali na slojevitost strukture.²⁰⁶ Danas se nazivaju kristalnim smekticima, kristalnim mezofazama ili mekim kristalima. U ovim fazama 2D pozicijska uređenost postoji od jednog sloja do drugog, obzirom na orijentaciju i poziciju kristalne rešetke,²⁰⁶ karakterizira ih niska granica plastičnosti,²⁰² slojevitost strukture, te 3D pozicijska uređenost dugog dosega.²⁰⁴ Kao i kod SmA i SmC, postoje oblici s uspravnim i ukošenim molekulama u sloju (slika 54). Tako su kod kristalnih mezofaza B i E molekulske uzdužne osi paralelne s okomicama slojnih ravnina, dok su u kristalnim mezofazama G, H, J, K ukošene.²⁰⁴

2.4.2.3.2.2. Diskotični tekući kristali

Diskoliko mezogene molekule i one oblika stožaca grade najčešće diskotične LC.²⁰² Kada je kristalni red izgubljen u jednom smjeru, moguće je formiranje nakupina diskova u kolone, koje tada imaju translacijsku periodičnost u dvije dimenzije, s mogućim redom ili neredom dugog dosega među molekulama. Najjednostavnija diskotična mezofaza je diskotična nematička (N_D) (slika 55 a), u kojoj se diskolike molekule nastoje poredati tako da su njihove osi međusobno paralelne i paralelne na direktor n , a prostorna raspodjela centara masa je nasumična, odnosno ne postoji pozicijska uređenost dugog dosega.²⁰⁴ Za razliku od optički pozitivnih dijamagnetičkih kalamitnih nematika, diskotički nematoci su optički negativni.



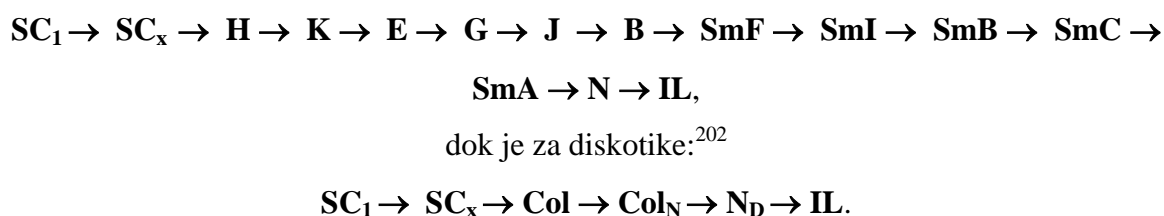
Slika 55. Pregled diskotičnih faza: **a)** diskotični nematik; **b)** nematička; **c)** heksagonska; te **d)** pravokutna stupčasta mezofaza.²⁰²

Stupčaste faze (Col) karakterizira grupiranje molekula diskolikog oblika u kolone koje se paralelno slažu bez pozicijskog suodnosa dugog dosega uzduž kolona, ali s orijentacijskom uređenosti.²⁰⁴ Ovisno o stupnju središtenosti i slaganju molekula u kolone te simetriji 2D rešetke, mezofaze oblika kolone mogu biti nematičke (slika 55 b), heksagonske, Col_h (slika 55 c), tetragonske Col_r (slika 55 d) ili kosokutne/kose, Col_{ob} .^{202,204} Kod ovih tipova diskotika moguć je red i nered dugog dosega među molekulama. Heksagonska stupčasta faza je karakterizirana kao faza sa slaganjem molekulskih kolona u obliku šesterokuta s malim razlikama između uređenih i neuređenih oblika, te jednakom udaljenosti molekula od prvog susjeda u oba smjera. Kod tetragonskih mezofaza kolone tvore pravokutnu ili kvadratnu slagalinu, no kao neuređeni oblici, pri čemu su kratke osi molekula u nagibu u odnosu na os kolone, a udaljenost od prvog susjeda ovisi o usmjerenju. Nematička stupčasta faza, Col_N je faza u kojoj su diskolike molekule složene u kolone, koje su nasumično raspoređene u 2D

rešetki, a u kosim mezofazama molekule su ukošene pod nekim kutom u odnosu na ravninu paralelnu s osima kolona.²⁰²

2.4.2.3.3. Osnovne metode identifikacije termotropnih tekućih kristala

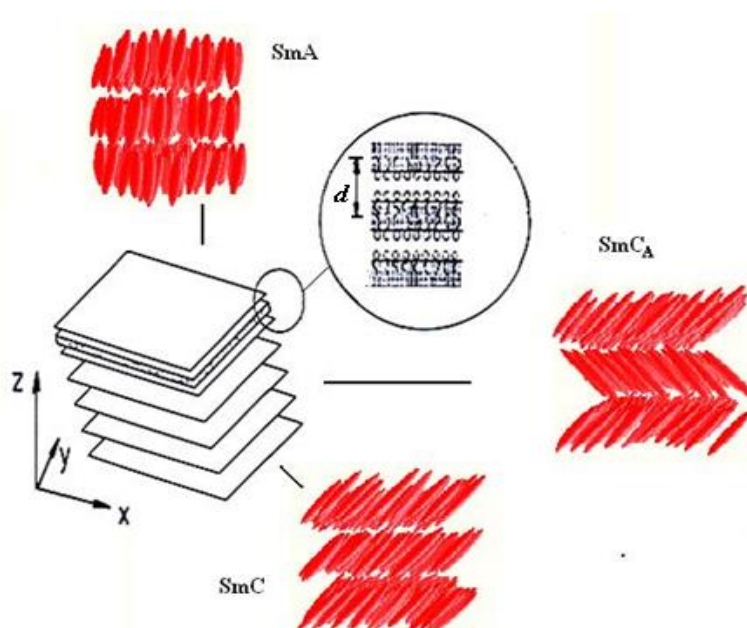
Termotropni mezomorfizam, odnosno stvaranje termotropnih LC detektira se eksperimentalno jednako kao i ostali fazni prijelazi nizom komplementarnih tehnika. Općenito, redosljed pojavljivanja kalamitnih ili diskotičnih mezofaza može biti vođen tzv. sekvencijskim pravilom tj. povišenjem temperature, faza veće entropije, odnosno manjeg stupnja uređenosti termodinamički je stabilnija faza.²¹⁰ Prema tome, za kalamitne mezofaze vrijedi:^{202,210}



Veličina promjena termodinamičkih parametara proporcionalna je strukturnim u smislu uređenosti faza.²⁰⁹ Metodom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) moguće je iz termodinamičkih parametara utvrditi fazne prijelaze i pojavu LC. Literaturni podaci entalpije taljenja krutine u tekući kristal ili direktno u izotropnu tekućinu obično se kreću u rasponu 30 – 50 kJ mol⁻¹.²⁰⁹ Prijelaz tipa LC → IL karakterističan je po relativno niskim promjenama reakcijske entalpije i entropije, odnosno vrlo je blizu ravnotežnom stanju.²⁰⁹ Prijelaz iz Sm odnosno N faze u izotropnu tekućinu uključuje promjenu od 1 – 6 kJ mol⁻¹ odnosno 1 – 2 kJ mol⁻¹. Polimorfni prijelazi između pojedinih vrsta tekućih kristala obuhvaćaju jako niske promjene reakcijske entalpije, reda su veličine 1 kJ mol⁻¹.²⁰⁷

Mikroskopija se koristi za određivanje orijentacijskog temperaturnog raspona pojavljivanja pojedinih faza, a utvrđivanje morfologije i tekstura olakšava detekciju vrsta LC. Vizualno se tekući kristali mogu prepoznati po karakterističnom "mutnom" filmu s određenim stupnjem tečenja između stakalca, pri čemu je recimo za nematičku fazu karakteristična pojava fluidnije, neviskozne faze, dok je smektička viskozija i manje transparentna od nematičke.²⁰⁷ Kristalni smektici se detektiraju kao "voskaste" krutine.²⁰⁷ Nematička faza se obično pojavljuje kao homeotropna, optički inaktivna tekstura (crno) ili kao Schlieren

tekstura.²⁰⁷ Tipične kolesteričke teksture su djelomično homeotropne, razne konusne i poligonalne teksture s disklinacijama i mrljama. Grandjean tekstura (uljne niti) karakteristična je za kolesteričke mezofaze, ali se češće viđa kod SmA faze,²⁰⁹ koja je prepoznatljiva i po batonetama (hlađenjem iz izotropnog) i obično glatkim teksturama.²⁰⁷ Konusne teksture i lepezaste teksture se pojavljuju kod gotovo svih tipova smektičkih mezofaza, no ono što razlikuje SmC od SmA je formiranje defektnih konusnih tekstura, dok je za SmB tipična pojava lanceta te mozaičnih tekstura. Stupčaste mezofaze grade tzv. sedlaste teksture.²⁰⁷



Slika 56. Shematski prikaz periodičkog ponavljanja strukture, s označenom debljinom dvosloja d , koja se u difraktogramima očitava kao difrakcijski maksimum 001.

Organizacija PAT u slojevite strukture dugog doseg a odnosno u Sm mezofaze uključuje periodičko ponavljanje strukture u jednoj dimenziji (dvoslojevi makroskopskih dimenzija u smjeru osi x , y , a molekulskih dimenzija u smjeru osi z , slika 56). Stoga, u difraktogramu rentgenskih zraka vrijednosti međumrežnih razmaka izračunate na temelju 00 l difrakcijskih maksimuma, odnose se kao 1 : 1/2 : 1/3 : 1/4 itd., što omogućava prepoznavanje ovakvih mezofaza, a ovisno o tipu smektičke mezofaze, mogu se identificirati i ostali difrakcijski maksimumi. Način slaganja molekula u ovakvim, membranama nalik dvoslojevima, daje se pretpostaviti iz poznatih dimenzija molekula koje ga grade, te lamelne debljine slagaline, koja je zapravo međumrežna udaljenost d_{001} , izračunata na temelju 001 refleksa. Omjer

međumrežnih udaljenosti $1 : 1/\sqrt{3} : 1/\sqrt{4} : 1/\sqrt{7} : 1/\sqrt{9} : 1/\sqrt{12}...$ karakterističan je za heksagonske stupčaste mezofaze, dok je za kubičnu međufazu taj karakterističan omjer $1 : 1/\sqrt{2} : 1/1/\sqrt{3} : 1/1/\sqrt{4} : 1/\sqrt{5}$.

2.4.3. *Primjeri termičkog ponašanja spojeva s kvaternim amonijevim solima ili krunastim eterima kao komponentama*

2.4.3.1. *Kvaterne amonijeve soli*

Termičko ponašanje krutih amfifila ovisi o svojstvima molekulskog pakiranja, koji uključuju duljinu, razgranatost i zasićenost ugljikovodičnih lanaca, o prisutnosti određenih ionskih grupa, te veličini i prirodi protuina.¹⁹² Uslijed slabijih intramolekulskih sila, u usporedbi s jakim Coulombovim silama anorganskih kristala, molekule kationskih PAT lakše je temperaturno pobuditi,¹⁹² pa je termotropni mezomorfizam i polimorfizam često detektiran kod kvaternih amonijevih soli.^{121,211–217}

Na transformaciju PAT u fazu tekućih kristala utjecaj ima oblik molekule tj. veličina i pozicija hidrofilne grupe, prisutnost kiralnih centara, stupanj vezanja i priroda protuiona,²¹⁸ fleksibilnost molekule ostvariva raznim terminalnim supstituentima, najčešće alkilnim ili alkoksi lancima, često i razgranatim, te s terminalnim polarnim, rjeđe nepolarnim grupama.²⁰⁷ Stvaranje LC faza favorizirano je porastom duljine lanaca,²⁰⁷ kao i temperaturni interval stabilnosti mezofaze.¹²⁴ Za formiranje slojevitih, uređenijih LC faza favorizirana je simetrična molekulska struktura što rezultira kompaktnijim i gušćim pakiranjem. Razgranatost lanaca doprinosi kiralnosti molekule i formiranju nesmektičkih LC faza, ali i znatno destabilizira fazu.²⁰⁷ Stabilnije LC faze formiraju se kod spojeva s brojem C atoma u lancu višim od osam, te kada je suma broja C atoma lanca i oligomerne razmaknice veća od četrnaest,²¹⁹ iako nestabilnost mezofaza općenito raste s porastom stupnja oligomerizacije.²¹²

N-alkilamonijevi halogenidi okarakterizirani su kao slojevite strukture, odnosno kristalni Sm na sobnoj temperaturi (RT). Izrazito bogato termičko ponašanje uočeno je kroz stvaranje nekoliko kristalnih polimorfa, formiranje plastične faze s konformacijskim promjenama u sloju alkilnih lanaca i formiranje Sm faze prije izotropizacije.²²⁰ Polimorfizam tijekom termičkog tretmana uočen je kod *N*-alkiltrimetilamonijevih halogenida, bez formiranja LC faza, a hlađenje na RT popraćeno je temperaturnom histerezom, tj. otežanom kristalizacijom.²¹¹ Porastom duljine alkilnog lanca rastu i temperature i vrijednosti

termodinamičkih parametara faznih prijelaza, ukazujući na višu termičku stabilnost spojeva.²¹¹

Za razliku od SmA i B uočenih kod *N*-alkilpiridinijevih halogenida,^{215–217,221} termotropni *n*-dodecilpiridinijev klorid pokazuje svojstva heksagonske stupčaste mezofaze, Col_h, vidljivog u obliku konusnih tekstura.²¹⁴

N,N-di-*n*-alkil-*N,N*-dimetilamonijevi bromidi pokazuju kompleksni polimorfizam u kristalnoj formi, s koegzistirajućim metastabilnim kristalnim formama tijekom ciklusa hlađenja.^{213,222} Termotropni mezomorfizam vidljiv je u obliku visokouređenih, enantiotropnih SmB faza²¹³ i SmT faza s lateralnim tetragonskim pakiranjem molekula.²²² Pojava sferulita i tipičnih uljnih niti dokaz su enantiotropnih smektičkih faza kod tridodecilmetilamonijevog bromida.¹²¹

Struktura dimernih i oligomernih PAT baziranih na *n*-dodeciltrimetilamonijevom bromidu okarakterizirana je kao slojevita sa uklopljenim dodecilnim lancima na RT. S povišenjem temperature detektiran je polimorfizam i termotropni mezomorfizam Sm tipa kod dimerne (SmA i C) i trimerne (SmB) kvaterne amonijeve soli, dok se kod tetramerne odvija taljenje simultano s dekompozicijom.²¹² Porastom stupnja oligomerizacije slabija je uređenost kristala, raste debljina dvosloja LC faze, te temperatura dekompozicije i taljenja, uslijed jačih interakcija polarnih grupa i alkilnih lanaca, te veće gustoće naboja.²¹²

2.4.3.2. Katanionske PAT

Poznato je da je kombinacija kationskog i anionskog amfifila često prilikom termičkog tretmana formira termotropne mezofaze. Kvaterne amonijeve soli često su komponente u raznim katanionskim PAT, a u većini slučajeva promoviraju termotropni mezomorfizam, uglavnom smektičke prirode, kao npr. kod alkilamonijevih benzensulfonata^{120,122,223} i alkilsulfonata,¹²² alkilamonijevih alkilsulfata,^{123,124,224–226} oligomernih alkilsulfata,^{224,227,228} i benzensulfonata,²²³ te alkilpiridinijevih hidrogensulfata.²²⁹ Međutim, alkilamonijevi pikrati su visokog stupnja kristaliteta, te formiraju sabljaste teksture bez mezomorfnihih karakteristika.^{121,214,230}

Bis-alkilpiridinijevi tetraklorokuprati pokazuju svojstva smektika i heksagonske stupčaste faze.^{231,232} Alkilamonijevi bis(2-etilheksil)sulfosukcinati formiraju heksagonske stupčaste mezofaze, s plohama okomitim na os stupca, a prostorni aranžman molekula ukazuje na

uređenje sa po dva ionska para u ćeliji, te visokim stupnjem konformacijskog nereda radijalnih lanaca.¹²⁵

Katanionske spojeve dialkildimetilamonijevih kolata karakterizira polimorfizam, bez postojanja mezofaznih stanja. Povratno u hlađenju kristaliziraju s prethodnom pojavom staklastog prijelaza.¹⁵⁰ Derivati kolata s aminokiselinama karakteristični su po staklastim,¹⁰³ i polimorfnim prijelazima uslijed konformacijskih promjena.¹⁰⁴ Polioksietilenski esteri kolesterola variranog broja oksietilenskih jedinica pokazuju ovisnost o broju jedinica odnosno duljini lanca; oni s kraćim lancima formiraju LC faze s antiparalelnim tj. cik-cak pakiranjem u slojevima, što je povezano s dominacijom steroidnog dijela molekule.²³³ Kod duljih lanaca dominiraju svojstva polimera, što se očituje kroz polimorfne fazne promjene, te rast temperature taljenja s produljenjem lanca.²³³

2.4.3.3. Krunasti eteri i njihovi kompleksi

Nekompleksirani 18-kruna-6 eter ne posjeduje termotropna svojstva,²³⁴ za razliku od njegovih aza-, tio-, benzo- derivata, te derivata s raznim heteroatomnim supstituentima na centralnoj jezgri krunastog etera.^{133,135,235-240} Derivati dibenzo-18C6 modificirani s metoksibenzen ili pirolnim jedinicama skloni su polimorfnim promjenama, te formiranju SmA, SmC i nematičke mezofaze.¹³³

PAT kao heteroatomna skupina zakačena na krunasti eter potiče termotropni mezomorfizam, tako aza-, diaza- i benzo- derivati krunastih etera s kolesterilnim jedinicama formiraju razne tipove Sm^{235,237,238} ili kolesteričkih mezofaza,^{241,242} s ftalocijaninima krunasti eteri formiraju Col_h.^{239,243}

Produljenje bočnih lanaca na centralnoj jezgri krunastog etera izaziva raznolikije termičko ponašanje, sniženje temperature izotropizacije,^{136,240} favorizira stvaranje LC,¹³⁶ te izaziva promjenu u tipu LC faze.²⁴⁰ Dibenzo-18C6 derivati sa dialkoksibenzenskim jedinicama kraćeg lanca formiraju Sm, dok su oni duljih lanaca skloniji formiranju stupčastih mezofaza.²⁴⁰

Veličina makrocikličkog prstena je bitna u termičkom ponašanju, što se vidi na primjeru supstituiranih diaza- i dibenzo- krunastih etera različitih veličina prstenova.^{134,135} Manji prstenovi krunastih etera su kruti, a ovi veći fleksibilniji, te se ponašaju kao poveznice dviju mezogenih grupa. Porastom veličine krunaste jezgre vjerojatnost pojava mezofaza opada.¹³⁴ S

druge strane, proširenje prstena uzrokuje promjene u tipu mezofaze i sniženje temperatura faznih promjena.¹³⁵

Kompleksiranje krunastih etera s odgovarajućim metalima, raznim solima i alkilamonijevim halogenidima, općenito favorizira mezomorfizam.^{136,171,240,242,244} Dok oligofenilen – benzo-18C6 ne posjeduje termotropna svojstva, produkt interakcije s kalijevim i cezijevim metilkarboksilatima rezultira supramolekulskom dvoslojnom strukturom tipa "sendviča" mezomorfne prirode.²⁴⁴ Kompleksiranje derivata benzo-15C5 i benzo-18C6 etera s natrijevim i kalijevim jodidima povisuje temperature faznih prijelaza, te produljuje period stabilnosti mezofaza.^{136,240} Za razliku od smektičkih faza nekompleksiranih formi, kompleksirane forme stvaraju heksagonske i tetragonske stupčaste mezofaze.¹³⁶

Anion gosta utječe i na tip i na strukturne karakteristike LC faze.¹⁶⁰ Kiralna nematička faza benzo-15C5 krunastog etera pri kompleksiranju s raznim gostima strukturno se prilagođava anionu i kationu gosta tako da se spirala koju grade molekule širi u skladu s pripadnom veličinom aniona: $\text{Cl}^- < \text{SCN}^- < \text{ClO}_4^- \ll \text{B}(p\text{-Cl-C}_6\text{H}_5)_4^-$ odnosno kationa: $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{Cs}^+ < \text{K}^+$.¹⁷¹ Termokemijska svojstva 18C6 etera sa alkilamonijevim perkloratima ukazuju na postojanje čak tri polimorfna stanja, bez mezofaza i s višim temperaturama taljenja od samih komponenti.²⁴⁵ Termotropni mezomorfizam nije uočeni niti kod kompleksa 18C6 sa Rb i Cs sulfatima i hidrogensulfatima.¹⁸⁰

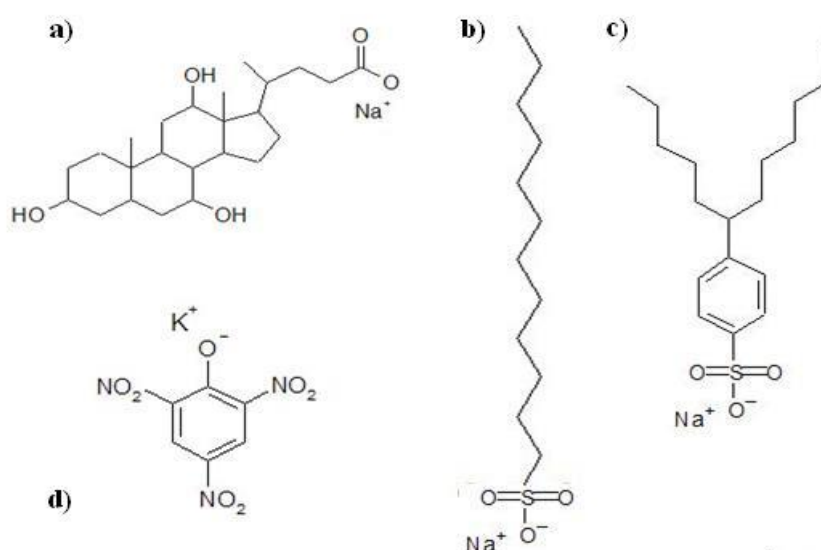
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

3.1.1. Kemikalije

Od anionskih kemijskih komponenti u ovom su radu upotrebljavane anionske PAT natrijev kolat, natrijev dodecilsulfat i natrijev 4-(1-pentilheptil)benzensulfonat, te kalijev pikrat. Shema 2 prikazuje anionske kemijske komponente korišene u sintezi ispitivanih spojeva. Natrijev kolat (shema 2 a), natrijeva sol $3\alpha,7\alpha,12\alpha$ -trihidroksi- 5β -kolanske kiseline, (NaCh, $C_{24}H_{39}O_5Na$, Sigma Ultra, Njemačka, CAS 73163-53-8, min. 99 %, $M = 430,60 \text{ g mol}^{-1}$, $cmc = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$) korišten je bez daljnjeg pročišćavanja.

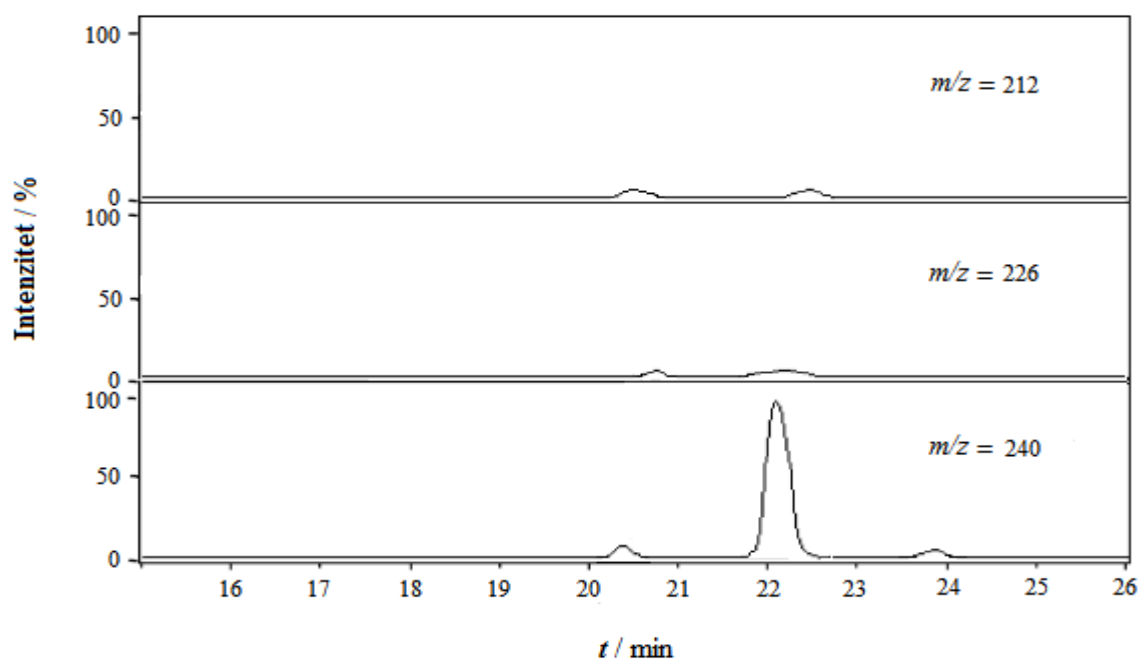
Kolna kiselina (HCh, $C_{24}H_{40}O_5$, $M = 408,58 \text{ g mol}^{-1}$) je pripravljena zakiseljavanjem vodene otopine NaCh, dokapavanjem koncentrirane HCl (36,5 %, Kemika, p.a.) do pH = 1,8 uz miješanje. Nastali talog je odvojen nakon 24 sata filtriranjem i višekratno ispiran vodom do negativne reakcije na kloride (test sa $AgNO_3$), nakon čega je podvrgnut sušenju u vakuum sušioniku na sobnoj temperaturi (RT). Rezultatima elementne analize potvrđena je čistoća HCh ($w/\%$ teoret. (eksperimentalno): C 70,55 (70,54); H 9,87 (9,88)).



Shema 2. Prikaz anionskih kemijskih komponenti korišenih u sintezi ispitivanih spojeva: **a)** natrijeva sol $3\alpha,7\alpha,12\alpha$ -trihidroksi- 5β -kolanske kiseline; **b)** natrijev dodecilsulfat; **c)** natrijev 4-(1-pentilheptil)benzenesulfonat; **d)** kalijev 2,4,6-trinitrofenol.

Natrijev dodecilsulfat (NaDS, $C_{12}H_{25}OSO_3Na$, Sigma Aldrich, Njemačka, 99 %, $cmc = 8,44 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, $M = 288,38 \text{ g mol}^{-1}$, shema 2 b) kupljen je od kompanije Sigma Aldrich (Njemačka). Čistoća NaDS provjeravana je mjerenjem površinske napetosti, a otopine su pripravane uvijek svježe, da se spriječi potencijalna hidroliza NaDS, tj. mogućnost stvaranja dodecilog alkohola.

Alkilbenzensulfonati se pojavljuju kao smjesa homolognih i pozicijskih izomera, čija sva pojedinačna fizikalno-kemijska svojstva se međusobno razlikuju.^{120,246–252} Natrijev 4-(1-pentilheptil)benzenesulfonat (NaDBS, $C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3Na$, $M = 348,48 \text{ g mol}^{-1}$, shema 2 c) donacija je Henkel Co. (Njemačka), pročišćavan je opetovanom rekristalizacijom iz smjese etanol-voda, u svrhu uklanjanja anorganskih elektrolita. Njegova čistoća¹²⁰ provjeravana je IR spektroskopijom i HPLC-ESI-MS/MS metodom koja je tandem tekućinske kromatografije visokog učinka, elektrosprej ionizacije i masene spektrometrije.



Slika 57. HPLC-ESI-MS/MS ionski kromatogrami na vrijednostima m/z , odabranim za determinaciju alkilbenzensulfonatnih izomera.¹²⁰

Acetonitril (HPLC-grade, $\geq 99,93 \%$), 4-oktilbenzensulfonska kiselina acid, trietilamin (Sigma Aldrich, Njemačka), i octena kiselina (100 %) (AppliChem GmbH, Danska) korištene su u HPLC-ESI-MS/MS metodi. Smjesa homologa i izomera $C_{10} - C_{13}$ alkilamonijevih

benzensulfonata za pripremu standardnih otopina komercijalno su dostupni (Masso and Carol, Španjolska). HPLC-ESI-MS/MS sustav (110 Series LC/MSD Agilent Technologies, Njemačka) sadrži automatski injektor. Stacionarna faza je Nova Pack C₁₈ 4 μm kolona (300 mm x 3,9 mm, Waters P/N WATO11695) a kao mobilna faza u kromatografskim odjeljivanjima koristila se smjesa otapala 1 (acetonitril : voda = 70 : 30) i otapala 2 (voda), sa dodatkom $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol dm⁻³ octene kiseline i $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol dm⁻³ trietilamina. Masena spektrometrija je provedena u ESI (-) modu, sa ekscitacijom iona kroz sudare s helijem, u uvjetima $m/z = 150 - 360$, te pri tome koristeći ionske kromatograme na zadanim m/z vrijednostima odabranih fragmenata za pojedini izomer (C₂ 184, C₃ 198, C₄ 212, C₅ 226, i C₆ 240). Ustanovljena je čistoća izomera natrij 4-(1-pentilheptil)benzensulfonat ~ 98 w %, s distribucijom homologa u masenim udjelima, w %: undecil, 1,20; dodecil, 98,41; tridecil, 0,39 (slika 57, tablica 5).

Kalijev pikrat (shema 2 d), kalijev 2,4,6-trinitrofenol (KP, C₆H₂N₃O₇K, Merck, Njemačka, $M = 267,20$ g mol⁻¹) upotrebljen je bez daljnjeg pročišćavanja.

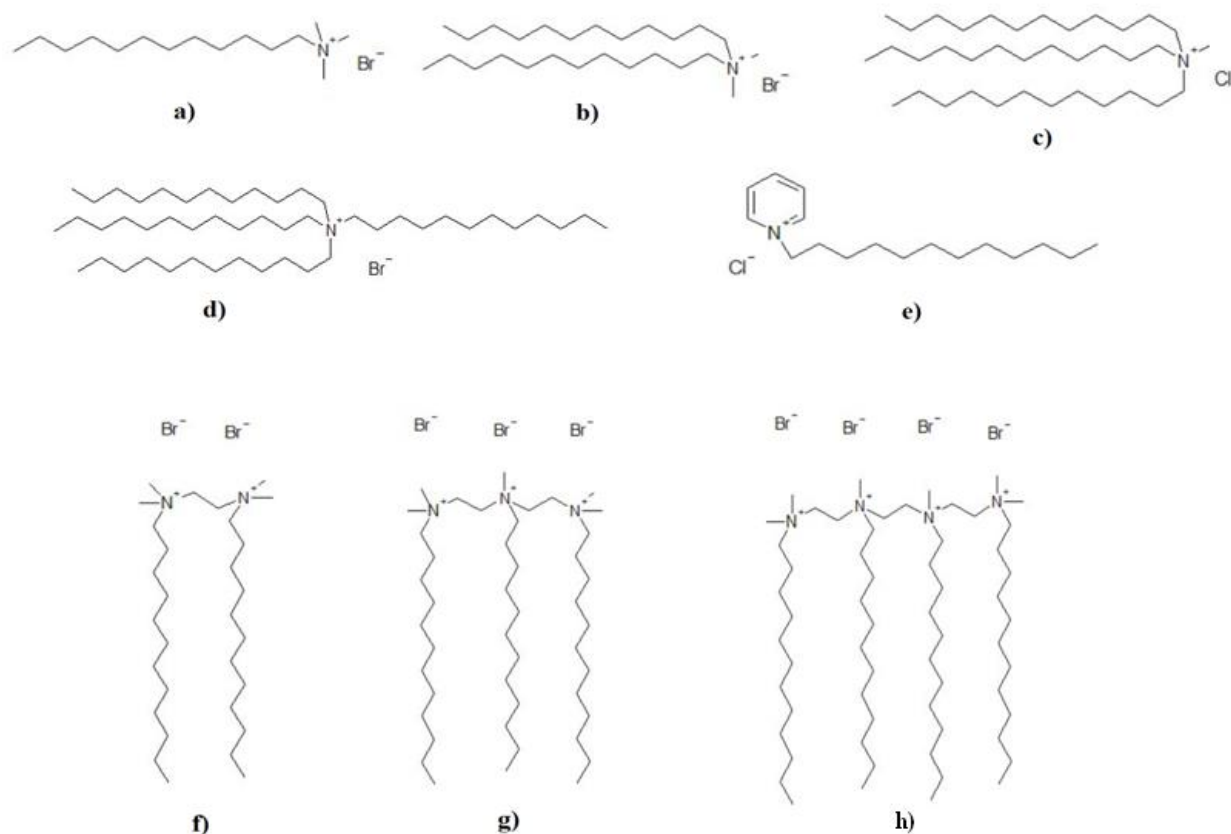
Tablica 5. Maseni udjeli NaDBS pozicijskih izomera i homologa različitih duljina lanaca.¹²⁰

Izomeri	Undecil	Dodecil	Tridecil
C ₂ –C ₃	–	–	–
C ₄	–	0,12	0,13
C ₅	0,17	0,16	–
C ₆	1,03	98,13	0,26

Kao kationske PAT (shema 3), korišene su kvaterne amonijeve soli s variranim brojem dodecilnih lanaca na istoj amonijevoj grupi, bazirani na dodeciltrimetilamonijevom bromidu ($n_c = 1 - 4$): a) dodeciltrimetilamonijev bromid (DTAB, C₁₂H₂₅NC₃H₉Br, puriss. p.a. > 99,0 %, $cmc = 1,7 \cdot 10^{-2}$ mol dm⁻³,²⁵³ $M = 308,35$ g mol⁻¹, Fluka, Njemačka, shema 3 a); b) didodecildimetilamonijev bromid (DDAB, C₂₄H₅₀NC₂H₆Br, $cmc = 0,05 \cdot 10^{-3}$ mol dm⁻³,²⁵⁴ puriss. p.a. > 99,0 %, $M = 462,64$ g mol⁻¹, Acros Organics, Belgija, shema 3 b); c) tridodecilmetilamonijev klorid (TDMAC, C₃₇H₇₈NCl, $M = 572,49$ g mol⁻¹, puriss. p.a. ≥ 97,0 %, $cmc = 4,3 \cdot 10^{-4}$ mol dm⁻³, Fluka, Njemačka, shema 3 c);

d) tetradodecilamonijev bromid (TDAB, $C_{40}H_{84}NBr$, $\geq 99,0\%$ AT, $M = 659,01 \text{ g mol}^{-1}$, *cmc* nepoznat, Fluka, Njemačka, shema 3 d), te

e) dodecilpiridinijev klorid (DPyC, $C_{17}H_{30}NCl$, p.a., $M = 283,89 \text{ g mol}^{-1}$, Merck, Njemačka, shema 3 e), a upotrebljavane su bez dodatnog pročišćavanja.



Shema 3. Kvaterne amonijeve soli korištene u sintezi spojeva ispitivanih u ovom radu: **a)** dodeciltrimetilamonijev bromid; **b)** didodecildimetilamonijev bromid; **c)** tridodecilmetilamonijev klorid; **d)** tetradodecilamonijev bromid; **e)** dodecilpiridinijev klorid; te **f)** dimerna; **g)** trimerna, i **h)** tetramerna PAT.

Od predstavnika kvaternih amonijevih soli s variranim brojem ionskih grupa ($n_h = 2 - 4$) korišteni su oligomerni bromidi bazirani na dodeciltrimetilamonijevom bromidu kao monomeru, i s kratkim etilenskim poveznikom na razini ionskih amonijevih grupa, koje je velikodušno u obliku vodenih otopina ustupila dr. Darija Jurašin:²¹² a) bis(*N,N*-dimetil-*n*-dodecil)etilen-1,2-diamonijev dibromid ((12-2-12)Br₂, dimerna PAT, $M = 1270,01 \text{ g mol}^{-1}$, $cmc = 0,98 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, shema 3 f);

- b) *N*-bis[2-(*N,N'*-dimetil-*n*-dodecilamonijev)etilen]-*n*-dodecil-*N*-metil-1,2-diamonijev tribromid ((12-2-12-2-12)Br₃, trimerna PAT, $M = 1903,99 \text{ g mol}^{-1}$, $cmc = 0,78 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, shema 3 g);
- c) *N,N'*-bis[2'-(*N'',N''*-dimetil-*n*-dodecilamonijev)etilen]-di-*n*-dodecil-*N,N'*-dimetil-etilen-1,2-diamonijev tetrabromid ((12-2-12-2-12-2-12)Br₄, tetramerna PAT, $M = 2537,99 \text{ g mol}^{-1}$, $cmc = 0,81 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, shema 3 h).

Za sintezu kolatnih metaloamfifila upotrebljene su slijedeće metalne soli: srebrov nitrat (AgNO₃, $M = 169,89 \text{ g mol}^{-1}$, Merck, Njemačka), srebrov oksid (Ag₂O, $M = 231,76 \text{ g mol}^{-1}$, Pliva, Hrvatska), kalcijev klorid (CaCl₂, sušeni, $M = 110,99 \text{ g mol}^{-1}$, Kemika), kalcijev hidroksid (Ca(OH)₂, $M = 74,10 \text{ g mol}^{-1}$, Kemika), barijev klorid (BaCl₂, $M = 244,31 \text{ g mol}^{-1}$, Merck, Njemačka), te lantanov nitrat heksahidrat (La(NO₃)₃ · 6H₂O, $M = 433,03 \text{ g mol}^{-1}$, Hopkin & Williams LTD, UK).

18-kruna-6 eter, odnosno 1,4,7,10,13,16-heksaoksaciklooktadekan (18C6, C₁₂H₂₄O₆, $M = 264,32 \text{ g mol}^{-1}$, Sigma Aldrich, Njemačka) korišten je bez dodatnog pročišćavanja.

3.1.2. Sinteza spojeva

Sve ishodne otopine za mjerenje i sintezu pripravljene su odvagom suhog materijala u redestiliranoj vodi, iznimno u etanolu (TDMAC i TDAB). Voda koja je korištena u ovom radu bila je visoke čistoće, specifične provodnosti 0,10 μS cm⁻¹ (uređaj Milli-Q Plus). Sve koncentracije komponenata su odabrane tako da su bile uvijek više od odgovarajućih *cmc*. Sinteza krutih katanionskih spojeva provedena je miješanjem otopina odgovarajućih komponenata u ekvimolnom i po mogućnosti približno ekvivolumnom odnosu tijekom 45 min na povišenoj temperaturi od cca. 348 K, miješanjem elektromagnetskom mješalicom. Nakon toga su poklopljeni sustavi starenjeni u pravilu tjedan dana, iznimno i do mjesec dana (Trimer- i Tetramer-kolat) na RT, pa je filtriranjem odvajan igličasti precipitat najčešće upotrebom filter papira Whatman Ashless 42 (Cat. No. 1442 055). Iznimno, voskasto-plastični precipitati TDMA- i DPy-kolata filtrirani su upotrebom polimetil-metakrilata (za organska otapala) Millipore filtera, a oni oligomernih kolata polikarbonatom (za vodene otopine) impregniranih Millipore filtera, veličine pora 0,45 μm ili 0,22 μm. Izdvojeni precipitati su ispirani ohlađenom vodom i etanolom, u svrhu uklanjanja anorganskih protuiona i nečistoća uzrokovanih neproreagiranom PAT, te sušeni u vakuum sušioniku do

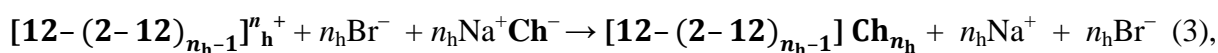
konstantne mase, na RT. Uzorci su spremljeni u eksikator, te čuvani od svjetla i vlage do analize.

Precipitati katanionskih PAT s varirajućim brojem dodecilnih lanaca na istoj amonijevoj grupi kationske PAT i one bazirane na dodecilpiridiniju, pripremani su jednostavnim reakcijama ionske zamjene, prikazane prethodno jednadžbom (2):



u kojoj \mathbf{K}^+ predstavlja katione kvaternih amonijevih soli, (shema 3), \mathbf{A}^- anione PAT (kolatni i 4-(1-pentilheptil)benzenesulfonatni) ili pikratni anion (shema 2), a \mathbf{X}^- (Br^- , Cl^-) i \mathbf{Y}^+ (Na^+ , K^+) pripadne protuione. Umjesto natrijevog kolata, za pripremu TDMA- i TDA- kolata upotrebljena je kolna kiselina, u skladu s jednadžbom (2).

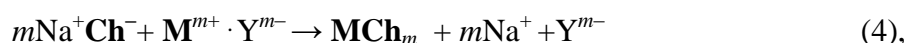
Precipitati katanionskih PAT s varirajućim brojem ionskih grupa pripremani su reakcijama ionske zamjene prikazane jednadžbom (3):



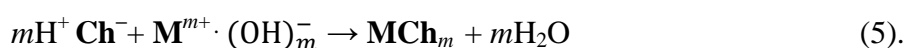
u kojoj $[\mathbf{12}-(\mathbf{2}-\mathbf{12})_{n_h-1}]^n_{\mathbf{h}^+}$ predstavljaju katione oligomernih PAT n_h stupnja oligomerizacije, a iznosom jednakom broju amonijevih grupa (shema 3), \mathbf{Ch}^- predstavlja kolatni anion, a Br^- i Na^+ pripadne protuione.

Sinteza metaloamfifila provođena je na dva različita načina: međudjelovanjem natrijevog kolata i odabranih metalnih soli, te neutralizacijom metalnih oksida ili hidroksida kolnom kiselinom. Reakcije su vođene miješanjem vodenih otopina na povišenoj temperaturi od oko 348 K, tijekom 45 min. Sintetizirani kolatni metaloamfifili iz NaCh su konzistencije čvrstih gelova, te su za potrebe ispitivanja sušenjem do konstantne težine u vakuum sušioniku na RT prevođeni u suhe, kserogelove. Kolatni metaloamfifili dobiveni neutralizacijom su praškaste konzistencije, te su nakon filtriranja, ispiranja hladnom vodom, sušeni u vakuum sušioniku do konstantne mase na RT i spremljeni u eksikator.

Reakcija kolatnog aniona \mathbf{Ch}^- s metalnim kationom, \mathbf{M}^+ , određenog nabojnog broja (valencije) m , odnosno njihovim nitratima ili kloridima, označenima s \mathbf{Y}^{m-} opisana je jednadžbom (4):



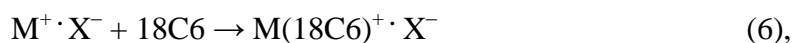
dok je reakcije neutralizacije metalnih oksida ili hidroksida kolnom kiselinom prikazana jednadžbom (5):



Metalni ioni za navedene reakcije izabrani su vodeći se rastućim brojem njihovih naboja ($m = 1 - 3$), tako da su upotrebljeni Ag^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} i La^{3+} .

Ujedno, u svrhu objašnjenja strukturnih karakteristika kalcijevih i lantanovih metaloamfifila, pripravljene su različite otopine s konstantnom koncentracijom CaCl_2 i variranom koncentracijom NaCh , ili ekvimolne koncentracije, tako da su totalne koncentracije sustava odgovarale onima kod kojih je prethodno detektirana pojava geliranja. Lantanov kolat pripremljen je iz raznih variranih ekvimolnih koncentracija komponentata $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ i natrijevog kolata.

Precipitati adicijskih kompleksa, dobiveni interakcijom 18C6 etera i raznih Na soli anionskih PAT (natrijev kolat, natrijev 4-(1-pentilheptil)benzenesulfonat i natrijev *n*-dodecilsulfat) ili kalijevog pikrata, pri čemu je formiranje adukata prikazano jednadžbom (6):



gdje je M^+ metalni ion (Na^+ ili K^+), a X^- kolatni, 4-(1-pentilheptil)benzenesulfonatni, *n*-dodecilsulfatni ili pikratni anion.

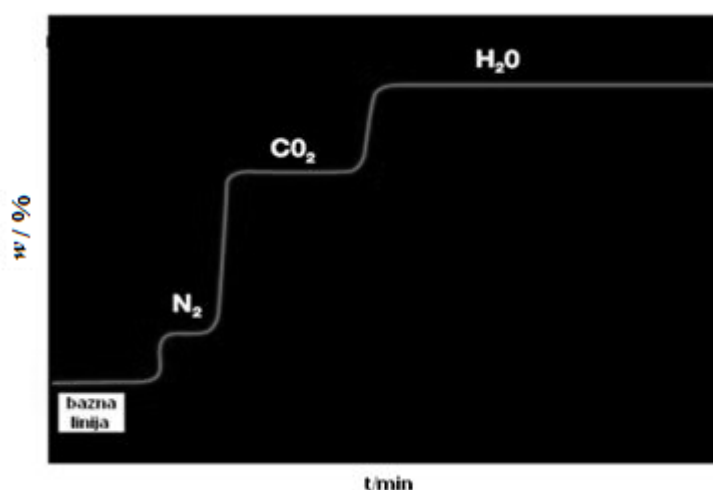
Sinteza raznih adicijskih kompleksa s krunastim eterom provedena je miješanjem otopina odgovarajućih komponenata u ekvimolnom i po mogućnosti približno ekvivolumnom odnosu tijekom 45 min na povišenoj temperaturi od cca. 348 K, miješanjem elektromagnetskom mješalicom. Nakon toga su sustavi podvrgnuti starenju tijekom tjedan dana, a otapalo evaporirano liofilizacijom na RT. Uzorci su spremljeni u eksikator iznad sušenog silikagela, te tako čuvani od vlage i svjetla do analize i daljne uporabe. Adicijski kompleksi krunastih etera su vrlo higroskopni, tada su voskaste konzistencije, koja nakon liofilizacije prelazi u krutu i bezbojnu staklastu masu ($18\text{C6} \cdot \text{NaCh}$, $18\text{C6} \cdot \text{NaDS}$), ili su žuti igličasti kristali ($18\text{C6} \cdot \text{KP}$). Treći slučaj je kompleks $18\text{C6} \cdot \text{NaDBS}$ koji bez obzira na uvjete dane pri sobnoj temperaturi ostaje voskasta masa.

Metoda pripreme monokristala ispitivanih katanionskih PAT, adicijskih kompleksa ili metaloamfifila ni nakon opetovanih eksperimenata vođenih pri raznim koncentracijama, u prisustvu vode i raznih organskih otapala ili njihovih kombinacija, nije pokazala pozitivan rezultat. Jedine iznimke jesu $\text{DPy-P} \cdot 18\text{C6} \cdot \text{KP}$.

3.2. Eksperimentalne tehnike

3.2.1. Organska elementna analiza

Elementna analiza sintetiziranih uzoraka odrađena je na CHNS analizatoru, model Perkin Elmer 2400 Series II, s točnošću $\pm 0,3\%$ u svrhu potvrde čistoće i molekulske formule sintetiziranih spojeva. 2 – 3 mg uzorka stavlja se u kositrenu kapsulu i cjevčicu te se spaljuje u prisutnosti veće količine kisika i uz reagense koji potpomažu spaljivanje i redukciju dušikovih spojeva. Rezultirajuća smjesa, koja se nakon potpunog sagorijevanja sastoji od CO_2 , H_2O i NO_x ali i manjeg dijela O_2 , prolazi kroz redukcijsku cjevčicu, pri čemu se preostali kisik veže za dušikove okside te ih reducira u dušik, a helij ili argon se koriste kao plinovi nosači.²⁵⁵ Takva homogena smjesa plinova odlazi na separaciju i procesom frontalne kromatografije, pri čemu se kao rezultat signal prikazuje kao stepenasta krivulja (slika 58). Visina stepenice je proporcionalna količini supstance u smjesi.²⁵⁵



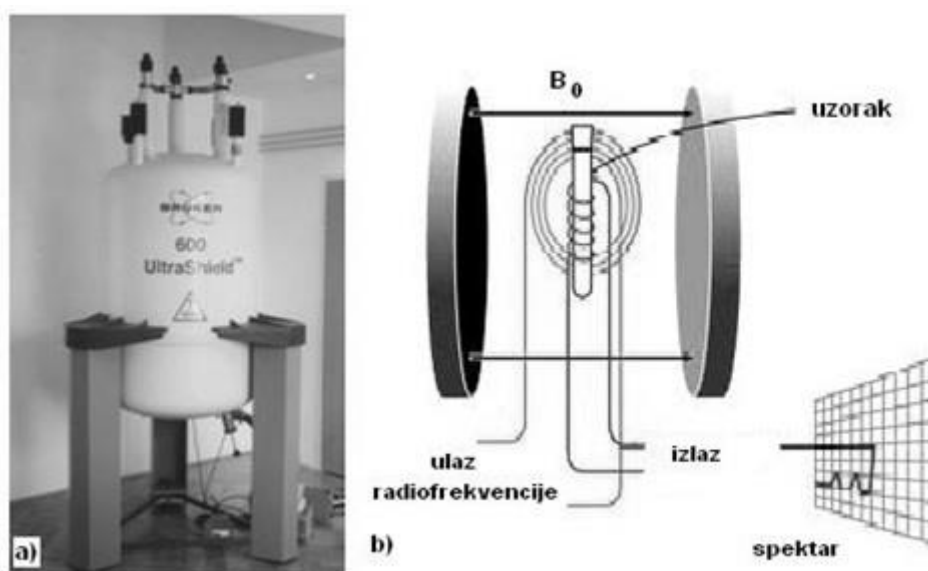
Slika 58. Kromatogram/stepenasta krivulja kao rezultat CHN analize. Visina stepenice je proporcionalna količini supstance u smjesi.²⁵⁵

3.2.2. Nuklearna magnetska rezonancija

Nuklearna magnetska rezonancija (NMR) je spektroskopijska metoda koja se temelji na interakciji magnetskog momenta jezgre s primjenjenim magnetskim poljem, uz pobudu jezgri radiovalnim zračenjem frekvencija 20 – 1000 MHz.²⁵⁶ Glavno područje primjene NMR spektroskopije je identifikacija molekula tj. određivanje strukture molekula i dinamika. Potrebna informacija se dobiva mjerenjem, analiziranjem i interpretacijom NMR spektara koji

mogu biti snimljeni za tekuće uzorke niske viskoznosti ili za krutine pri čemu se koriste specijalne tehnike i instrumenti.²⁵⁷

Za provedbu NMR spektroskopijske analize korišten je Bruker Avance 600 MHz NMR spektrometar (slika 59 a), koji posjeduje supravodljivi magnet jakosti polja 14 T, te dvije probe za uzorke isključivo u tekućem stanju, a frekvencijskog je raspona od 24 – 600 MHz. Korištena je ^{13}C i ^1H NMR te dvodimenzijaska NMR: COSY (homonuklearna spreznja protona) i HETCOR (heteronuklearna spreznja), a snimanja su se provodila na sobnoj temperaturi. Kako je prikazano na shemi (slika 59 b) uzorak se nalazi u polju magneta jakosti B_0 , čija se indukcija može kontinuirano mijenjati pomoću generatora posmika, a radiofrekvencijski oscilator emitira zračenje izvjesne frekvencije.²⁵⁸



Slika 59. a) NMR spektrometar Bruker Avance, radiofrekvencije 600 MHz, jakosti magnetskog polja 14 T; b) shema NMR spektrometra.

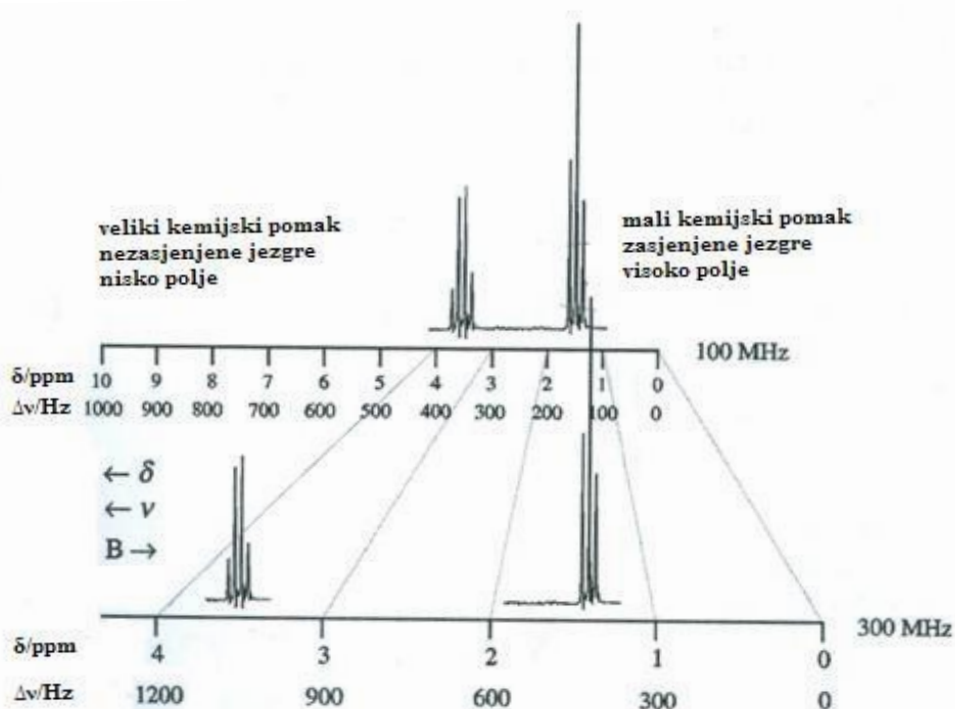
Različite orijentacije nuklearnog spina (impulsni moment jezgre) u magnetskom polju će imati različite energije i ta će razlika rasti proporcionalno s B_0 . U eksperimentu je cilj dovesti energiju jezgri i pobuditi je iz jednog u drugo energijsko, odnosno nuklearno-spinsko stanje. Razlika energija između dva susjedna energijska stanja dana je izrazom:^{257,259}

$$\Delta E = E(m_I - 1) - E(m_I) = -\gamma\hbar B_0 = h\nu_L \quad (7),$$

pri čemu je m_l magnetski kvantni broj, ν_L Larmorova frekvencija, a γ magnetogirski omjer (konstanta proporcionalnosti).²⁵⁸

Elektromagnetsko zračenje određene frekvencije inducira prijelaze iz jednog u drugo energijsko stanje, odnosno dolazi do absorpcije elektromagnetskog zračenja.²⁵⁸ Apsorpciju zračenja mjeri prijemnik radiofrekvencija čija je zavojnica okomita na zavojnicu odašiljača i na magnetsko polje. Generator posmika je spojen s apscisom osciloskopa, a prijemnik šalje signale na ordinatu.²⁵⁸

¹³CNMR spektroskopija na krutim uzorcima provedena je na instrumentu Bruker Avance 400 MHz NMR spektrometru, opremljenim sa CPMAS sondom (ZrO₂ rotor). CPMAS NMR (eng. *cross polarization magic angle spinning*) je pulsna NMR tehnika koja se kod krutih uzoraka koristi s ciljem uklanjanja anizotropije kemijskih pomaka, a uključuje rotaciju krutog uzorka velikom brzinom pri frekvencijama većim od 2 kHz, u posebnom držaču (rotoru) koji je pod kutom od 54,7° (*magic angle*) u odnosu na vanjsko polje. Na taj način kruti uzorak "imitira" tekući.²⁶⁰ Ispitivani uzorci podvrgnuti su kontaktnom i relaksacijskom vremenu u iznosu od 4 ms, a rotacija krutih uzoraka odvijala se pri frekvencijama 8 – 10 kHz.



Slika 60. Spektri NMR se prikazuju tako da magnetska indukcija raste s lijeva na desno, a razlika frekvencija pa tako i kemijski pomak rastu s desna na lijevo. Zasjenjene jezgre pokazuju absorpciju pri visokom polju, a nezasjenjene jezgre pri niskom.²⁵⁹

Kao rezultat NMR spektroskopije dobiva se graf ovisnosti intenziteta absorpcije radiofrekventnog zračenja o frekvenciji zračenja (rastuće jačine polja), odnosno spektar u kojem su vidljive vrste smještene na skali u *ppm* ovisno o utjecajima okoline i primjenjene rezonancije. Iz spektara se dobivaju dvije najbitnije informacije: kemijski pomak koji služi za identifikaciju skupine, te intenzitet odnosno površina ispod signala u ^1H NMR spektru koja je proporcionalna broju protona od kojih potječe signal, a mjeri se automatskim elektronskim integratorom u vidu stepenaste krivulje. Kao standard za spojeve topljive u organskim otapalima se najčešće koristi tetrametilsilan (TMS, $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$), koji je kemijski inertan i magnetski izotropan. Protoni su u tom spoju kemijski ekvivalentni i daju jedan oštar maksimum u spektru, tako da se većina rezonantnih linija za druge tvari nalazi kod nižih vrijednosti (slika 60) magnetske indukcije ($\delta(\text{TMS}) = 0$).

3.2.3. Spektroskopija infracrvenog zračenja

Spektroskopija infracrvenog zračenja (IR spektroskopija) je tehnika vibracijske spektroskopije, koja koristi infracrveno područje elektromagnetskog spektra kao medij pobude molekularnih vibracija.²⁶¹ Tom tehnikom se izravno određuju vrste funkcionalnih skupina molekula, što omogućava identifikaciju tvari,²⁶¹ kvantitativno određivanje sastojaka smjese, uz standardna odstupanja manja od 0,1 %, može se pratiti tijek kemijskih reakcija, promjene središnosti strukture, izračunavati konstante brzine reakcija i njihov red, te parametri aktivacije.²⁶¹ Isto tako, uz već uhodane tehnike praćenja termičkog ponašanja spojeva, IR može poslužiti i kao komplementarna tehnika za temperaturno ovisna mjerenja, pri čemu okarakterizira fazne tranzicije na molekularnoj razini, a često uočava i one koje konvencionalne metode praćenja nisu uspjele detektirati.

IR spektri sintetiziranih uzoraka na sobnoj i povišenim temperaturama snimani su u rezoluciji od 4 cm^{-1} , te KBr pastilama, na ABB Bomem MB102 FT-IR (eng. *Fourier transform*) spektrometru, opremljenog CsI optikom, DTGS detektorom, te spektralnog raspona $5000 - 200\text{ cm}^{-1}$. Pastile se pripremaju miješanjem $\sim 2\text{ mg}$ uzorka i 100 mg KBr u ahatnom tarioniku. Svaki je spektar prosjek 100 Fourierovih interferograma. Za temperaturno ovisna mjerenja koristio se Specac 3000 Series regulator temperature, pri čemu su spektri snimani pri atmosferskim uvjetima i brzini 2 K min^{-1} , te za svakih prijedanih 2 K. Ovako postavljeni sustav je termodinamički otvoren, dopušta slobodno odvođenje plinovitih

produkata tijekom zagrijavanja uzoraka, a promjene u IR spektrima su rezultat rearanžiranja uzoraka na molekulskoj razini.

Izvor zračenja pušta infracrveno zračenje određene frekvencije na uzorak, do tranzicija u vibracijske energijske nivoe dolazi kada je energija elektromagnetskog zračenja jednaka razlici energija dva vibracijska stanja, tj. mora biti ispunjen Bohrov uvjet:

$$\Delta E = E_1 - E_2 = h\nu_m \quad (8),$$

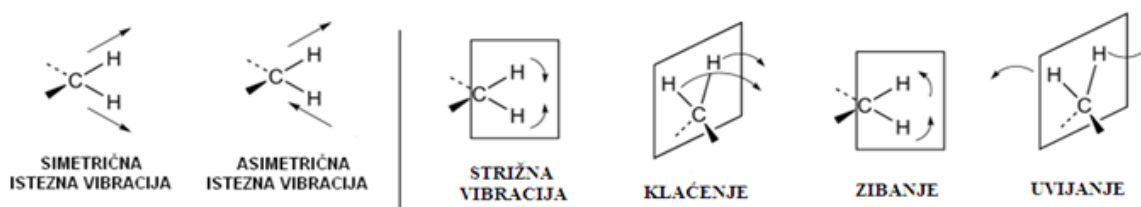
pri čemu je ν_m frekvencija elektromagnetskog zračenja.

Elektromagnetsko zračenje odgovarajuće frekvencije molekula može apsorbirati ako uslijed vibracija atomske grupe dolazi do promjene dipolnog momenta.²⁵⁸ Svaka molekula ima karakteristične vibracije, koje ovise o čvrstoćama veza i masama dijelova molekula koje vibriraju. Dvoatomne molekule mogu izvoditi samo jedno jedino vibracijsko gibanje. Broj mogućih načina vibriranja višeatomne molekule može se na jednostavan način izračunati. Svaki pojedini atom može se gibati u tri prostorna smjera, pa je za njihovo opisivanje, kada je N broj atoma, potrebno $3N$ prostornih koordinata.²⁶¹ Drugim riječima može se reći da postoji $3N$ nezavisnih načina gibanja tih atoma, odnosno da postoji $3N$ stupnjeva slobode. Kada dolazi do pomaka centra mase molekule, odnosno kada se cijela molekula giba kroz prostor govorimo o translaciji molekule koja se opisuje sa 3 koordinate centra mase molekule. Isto tako se svaka vrtnja oko centra mase ili rotacija molekule može rastaviti na tri rotacije oko međusobno okomitih osi.²⁵⁹ Ostala gibanja su vibracije atoma u molekuli kod kojih dolazi do promjene relativnih položaja atoma u molekuli. Broj vibracijskih stupnjeva slobode za nelinearne molekule tada iznosi:

$$Z = 3N - 6 \quad (9).$$

Postoje nekoliko načina vibriranja kao što je prikazano na slici 61. Kod simetrične istezne vibracije atomi se gibaju simetrično u smjeru veza od centralnog atoma pri čemu se mijenjaju duljine veza, dok kod asimetrične istezne vibracije atomi se gibaju u istom smjeru ali antisimetrično prema centralnom atomu, prilikom čega se mijenjaju duljine veza, odnosno jedna se skraćuje, jedna produljuje. Preostale su strižna vibracija te zibanje, prilikom kojih se mijenjaju kutovi između veza i grupa atoma, zatim klaćenje, koje se objašnjava gibanjem vanjskih atoma okomito na smjer veza i to u suprotnome smjeru od centralnog atoma, te uvijanje (promjena kuta između grupa atoma).

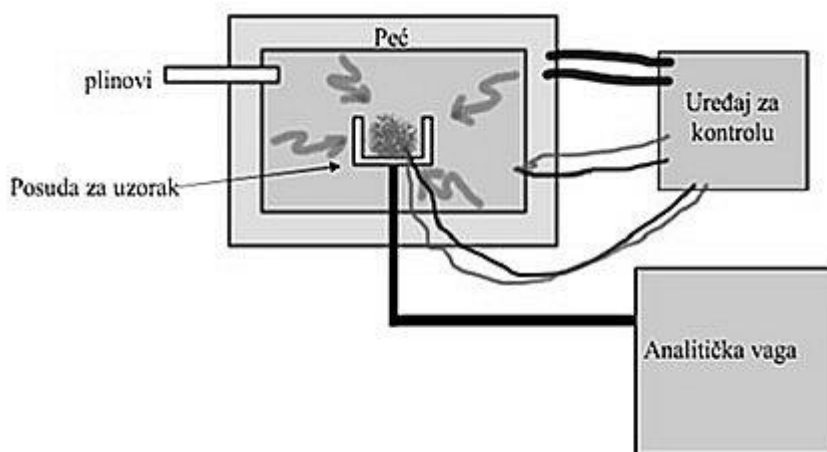
IR spektroskopijom proučeni su i fazni prijelazi na molekularnoj razini, pri čemu su uz pomoć mjerenja apsorbancije kompleksirane i dekompleksirane soli izračunati termodinamički parametri dekompleksiranja (tablica 32 u rezultatima).



Slika 61. Načini vibriranja molekula; istezne vibracije prilikom kojih se mijenja duljina veza (lijevo), vibracije prilikom kojih dolazi do promjene kuta (desno).²⁶¹

3.2.4. Termogravimetrijska analiza i diferencijalna termička analiza

Termogravimetrijska analiza (TGA) se bazira na praćenju promjene mase uzorka kao funkcije temperature i vremena prilikom povišenja temperature uzorka, a koristi se i pri identifikaciji međuprodukata.²⁵⁸ Registrirani rezultati gubitka mase, Δm , u ovisnosti o temperaturi prikazuju se termogramima. Gubitak mase izazvan je raspadom uzorka, sublimacijom ili desorpcijom produkata, dok je prirast mase uzrokovan oksidacijom i nastajanjem nehlapivih spojeva.²⁵⁸



Slika 62. Shematski prikaz termogravimetrijskog analizatora s glavnim dijelovima instrumenta.

Temperaturni interval stabilnosti uzoraka dobiven je TGA i DTA analizama, odrađenih pomoću instrumenta Shimadzu DTG-60H, pri brzini zagrijavanja 5 K min^{-1} , u struji zraka (50 mL min^{-1}). Na slici 62 je prikazan termogravimetrijski analizator i njegovi dijelovi. Količina ispitivanog uzorka od nekoliko mg stavlja se u posudicu izrađenu od termički i kemijski otpornog materijala. Glavni dijelovi su analitička vaga kojom se mjeri masa uzorka prije te tijekom samog procesa, peć i sustav za kontrolu temperature koji služi za ravnomjerni rast temperature tijekom zagrijavanja uzorka u peći, te dio koji služi za kontrolu atmosferskih plinova. Dobiveni rezultat je krivulja ovisnosti promjene mase ili postotka mase kao funkcije temperature odnosno termogram (krivulja termičke dekompozicije).

3.2.5. Mikroskopija

Teksture sintetiziranih uzoraka promatrane na RT i morfološke promjene uzrokovane povišenjem i sniženjem temperature, praćene su optičkim polarizacijskim mikroskopom Leica DMLS, opremljenim grijaćim stolićem Mettler FP 82, Sony digitalnom kamerom (SSC-DC58AP), faznim kontrastom, te raznim objektivima (povećanje 10, 20, 40, 63 ili 100 puta). Teksture na RT snimane su i visokorezolucijskim pretražnim elektronskim mikroskopom, FE-SEM (eng. *field emission scanning electron microscope*) model JEOL JSM-7000 F, optičke rezolucije 1,2 nm.

Svjetlosna mikroskopija je mikroskopijska tehnika koja pomoću snopa svjetlosti daje povećanu sliku predmeta. Moć razlučivanja mikroskopa nije ograničena samo brojem i kvalitetom leća, već također i valnom duljinom svjetlosti koja se koristi za osvjetljavanje promatranog objekta. Valna duljina vidljive svjetlosti iznosi između 0,4 i 0,8 μm , tako da je svjetlosnim mikroskopom moguće vidjeti objekte od 0,5 do više tisuća μm , a povećanje takvog mikroskopa je oko 1500 puta.²⁶² Za razliku od izotropnih, anizotropni materijali za razliku od izotropnih, pod određenim kutom polarizatora postaju svijetli ili obojani.

Slika uzorka koji je apsorbirao svjetlost formira se zbog difrakcije. Direktna i difraktirana svjetlost prolaze sve do okulara gdje interferiraju međusobno i pomoću toga se zapravo rekonstruira prava slika.²⁶³ Najmanja udaljenost između dviju točaka koja se daje razlučiti odnosno, maksimalna razlučivost d_r , koja se može postići svjetlosnim mikroskopom je limitirana valnim duljinama fotona, λ , te numeričkom aperturom sustava NA:²⁶³

$$d_r = \frac{\lambda}{2n \sin \alpha} \sim \frac{\lambda}{2NA} \quad (10),$$

pri čemu je n indeks loma stakalca za uzorke, α je maksimalni kut pod kojim zraka svjetlosti koja dolazi sa uzorka pada na leću objektivu. Prema ovom izrazu, što je manja udaljenost veći je kut α .

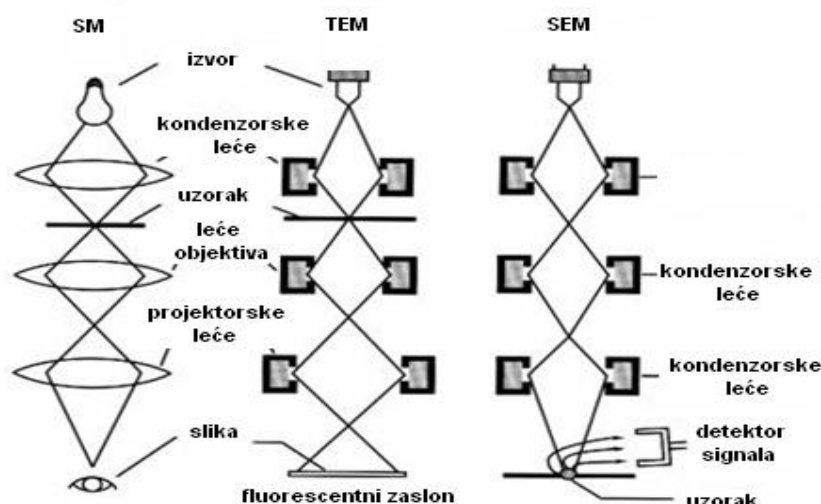
Elektronska mikroskopija je tehnika koja pomoću elektrona daje ljudskom oku prepoznatljivu slikovnu informaciju o strukturi malog objekta. Kao što je svjetlost elektromagnetsko zračenje unutar određenog spektra energija (frekvencija, odnosno valnih duljina) koje ljudsko oko detektira kao određeni spektar boja, tako i elektroni koji se koriste u elektronskoj mikroskopiji imaju izvjestan spektar energija. Kako je valna duljina elektrona 100 000 puta manja od one vidljive svjetlosti, ovakav mikroskop ima jaču snagu rezolucije i može povećati objekt do nekoliko desetaka milijuna puta.²⁶⁴ Postoje dva osnovna oblika elektronskih mikroskopa: transmisijski (TEM) i skenirajući (SEM) elektronski mikroskop. Granica razlučivosti elektronskog mikroskopa je puno bolja od one svjetlosnog te iznosi oko 0,1 – 0,2 nm za TEM, a oko 1 nm za SEM.²⁶⁴

Elektroni imaju svojstva i vala i čestice, što znači da se snop elektrona ponaša kao snop elektromagnetskog zračenja pri čemu je valna duljina elektrona, λ_e , prema de Brogliju određena masom m_e i brzinom v_e elektrona. Ukoliko se elektron pod utjecajem razlike potencijala kreće gibati, on posjeduje kinetičku energiju E , pri čemu se brzina elektrona približava brzini svjetlosti c (h je Planckova konstanta):²⁶⁵

$$\lambda_e \approx \frac{h}{\sqrt{2m_{0,e}E\left(1+\frac{E}{2m_{0,e}c^2}\right)}} \quad (11).$$

Na slici 63 prikazani su usporedno svjetlosni i elektronski mikroskop. Kod svjetlosnog mikroskopa, snop svjetlosti osvjetljava promatrani objekt te zatim prolazi kroz optički sustav (niz leća).²⁶³ Svjetlost kojom osvjetljavamo predmet prolazi kroz tzv. kondenzor koji može biti građen od jedne ili više leća, a njegova je uloga da sabire i fokusira zrake svjetlosti na uzorku koji promatramo kako bi on bio što bolje osvjetljen. Svjetlost zatim prolazi kroz uzorak i ulazi u leće objektivu koje stvaraju prvu povećanu sliku predmeta (povećanje 4 – 100 puta). Leće okulara imaju ulogu da još više povećaju sliku (povećanje 10 – 15 puta) predmeta koju daje objektiv.²⁶³ Pretražna/skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) je mikroskopska tehnika u kojoj se pretražuje površina preparata snopom elektrona rezultirajući 3D slikom. Uzorci za elektronsko mikroskopiranje moraju biti iznimno tanki, što se postiže upotrebom ultramikrotoma.²⁶⁶ Odozgo prema dolje (slika 63), elektroni se proizvode procesom termionske emisije, izbacivanjem elektrona s površine zagrijanog metala (katode, 2973 K),

najčešće volframa, u vakuumu i pod utjecajem visokog napona ($\sim 100 - 300$ kV). Vakuum se koristi kako bi se onemogućili sudari elektrona i njihovo ev. usporavanje s atomima iz zraka.²⁶⁶ Elektroni, ubrzavani električnim potencijalom se fokusiraju na uzorak elektrostatskim i elektromagnetskim lećama prolazeći kroz uzorak i formiraju sliku. Kod elektrostatskih leća električno polje stvara nabijeni prstenasti kondenzator, dok se kod magnetskih leća magnetsko polje stvara oko zavojnice kojom teče struja. Kako snop elektrona prelazi preko uzorka, a uzorak ih emitira, na ekranu se stvara slika predmeta sastavljena od mnoštva točaka. Količina signala je proporcionalna količini elektrona, a količina elektrona ovisi o prirodi uzorka i snopu koji se pušta.²⁶⁴



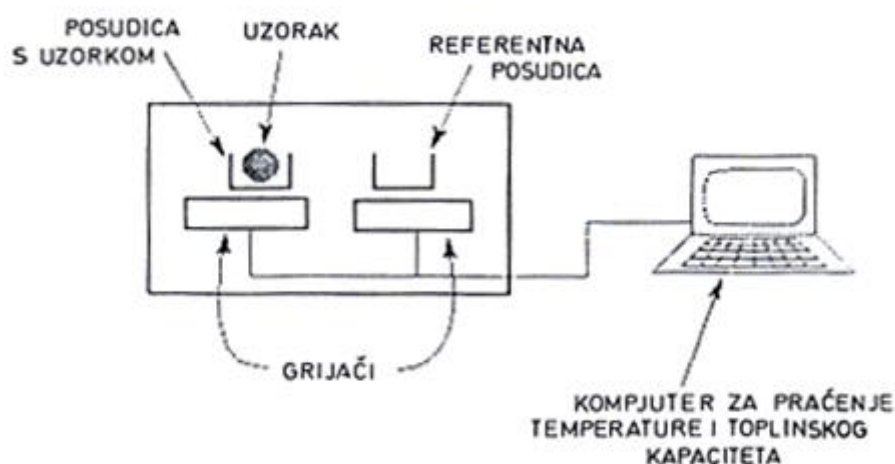
Slika 63. Podjela mikroskopa: SM - svjetlosni mikroskop, TEM - transmisijski elektronski mikroskop, SEM - skenirajući elektronski mikroskop. Umjesto izvora svjetlosti, u elektronskom mikroskopu postoji izvor elektrona, a umjesto staklenih leća za sabiranje ili rasipanje zraka elektrona koriste se tzv. elektronske leće.

3.2.6. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) je termoanalitička metoda u kojoj se promjene u protoku topline u uzorku i referentnoj probi mjere kao funkcija temperature. Diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom detektiraju se fazni prijelazi, dobivaju informacije o vrijednostima entalpije i entropije dotičnih faznih prijelaza.

DSC krivulje istraživanih spojeva snimane su kalorimetrom modela Perkin Elmer Pyris Diamond DSC, opremljenim s Perkin Elmer 2P intracooler-om. Nakon što su

termogravimetrijski određeni temperaturni periodi stabilnosti spojeva, snimljene su DSC krivulje u struji dušika, brzinom od 5 K min^{-1} , a kalibracija je provedena standardom visoke čistoće (indij). Na slici 64 je prikazan diferencijalni pretražni kalorimetar. Male količine uzorka (5 – 10 mg) stavljaju se u aluminijske posudice, te se provodi istovremeno zagrijavanje ili hlađenje uzorka i referentne posudice. Pomoću električnog kruga za temperaturnu kontrolu prema zadanom temperaturnom programu dovodi se toplina uzorku, dok se dodatnim krugovima prilagođava i dovođenje snage za izjednačavanje toplinske razlike uzorka i referentne posudice.²⁶⁷



Slika 64. Shematski prikaz diferencijalnog pretražnog kalorimetra.

Kao rezultat analize dobivamo krivulju protoka topline u ovisnosti o temperaturi. Maksimumi su okarakterizirani:

1. pozicijom - povezana s temperaturom faznog prijelaza,
2. veličinom - povezana s količinom tvari i toplinom i
3. oblikom - povezan s kinetikom procesa.

Tranzicijske temperature (T) izabrane su kao maksimum odnosno minimum odgovarajućih endotermnih odnosno egzotermnih pikova. Razlika u snazi koja se dobiva kao signal, pretvara se u razliku protoka topline, Q/t referentne probe i uzorka, odnosno molarni toplinski kapacitet, $C_{p,m}$:

$$\frac{\frac{Q}{t}}{\Delta T} = \frac{Q}{\Delta T} = C_{p,m} \quad (12),$$

čijom se intergracijom određuje količina apsorbirane ili otpuštene topline tijekom faznih prijelaza, odnosno promjena reakcijske entalpije, $\Delta_r H$:²⁶⁸

$$\Delta_r H = \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m}(T) dT = C_{p,m}(T_2 - T_1) \quad (13).$$

To znači da površina ispod pojedinog maksimuma dobivena njegovom intergracijom odgovara entalpiji odgovarajućeg faznog prijelaza. Entropija faznog prijelaza (reakcijska entropija), $\Delta_r S$ računa se prema sljedećoj jednadžbi:

$$\Delta_r S = \frac{\Delta_r H}{T} \quad (14).$$

Svi rezultati provedeni na različitim uzorcima uzeti su kao srednja vrijednost triju nezavisnih mjerenja iste vrste uzorka, i to isključivo iz prvog ciklusa grijanja odnosno hlađenja, tako da isti uzorak ispitivane tvari nije opetovano podvrgavan ciklusu grijanja i hlađenja.

3.2.7. Difrakcija rentgenskih zraka na polikristalnom materijalu

Difrakcija ili ogib rentgenskog (X) zračenja je nedestruktivna metoda koja se koristi za određivanje strukture krutina, a temelji na činjenici da je pravilni raspored atoma u kristalu za rentgensko zračenje isto što i optička rešetka za vidljivi dio spektra elektromagnetskih valova. Rentgenska difrakcija na polikristalnim, praškastim uzorcima omogućuje brzu identifikaciju različitih strukturnih modifikacija i faza krutog uzorka. Tehnika se koristi i za kvantitativnu i kvalitativnu faznu analizu, razlikovanje kristalnog od amornog materijala, i za određivanje područja kemijske stabilnosti materijala itd. Temperaturno ovisnim mjerenjima dolazi se do informacija vezanih uz strukturu spoja pri raznim temperaturama. Difrakcijom rentgenskih zraka moguće je karakterizirati strukturu i provesti identifikaciju LC, a poznavanje dimenzije komponenata omogućava simulaciju i modeliranje najbliže realnom stanju.

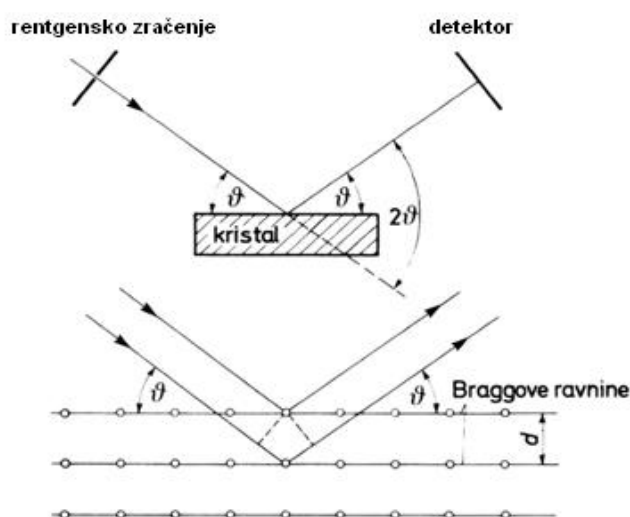
Jedinična ćelija periodički je ponovljiv motiv koji gradi kristalnu rešetku, a određuju je iznosi stranica, kutova i osi.¹⁹³ Kroz svaku kristalnu rešetku se može položiti proizvoljan broj mrežnih ravnina koje čine atomi, a susjedne su međusobno udaljene za d vrijednost, koja se naziva međumrežni, odnosno međuplošni razmak. Skup ravnina skup je međusobno paralelnih ekvidistantnih ravnina, svaka se siječe s kristalografskim osima x , y i z , a recipročne vrijednosti tih odsječaka (s_1 , s_2 , s_3), svedene na cjelobrojne vrijednosti nazivaju se Millerovim indeksima (h , k , l) i definiraju te iste ravnine:¹⁹³

$$\frac{1}{s_1} : \frac{1}{s_2} : \frac{1}{s_3} = h : k : l \quad (15).$$

Te su ravnine mrežne ravnine kristalne rešetke, a svaka tvar ima karakteristični niz kutova kod kojih dolazi do ogiba, što daje specifičnu difrakcijsku sliku dotične tvari. Kada rentgenske zrake padaju na kristal, one zapravo padaju na prethodno navedeni skup mrežnih ravnina pod određenim kutom θ , te se ogibaju pod istim kutom (slika 65).¹⁹³ Ukoliko uzmemo u obzir međumrežni razmak d tada je uvjet za difrakciju:

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (16).$$

Do difrakcije na pojedinom sustavu ravnina dolazi samo ako taj određeni sustav ravnina čini kut s upadnim snopom rentgenskog zračenja, poštujući Braggov zakon.

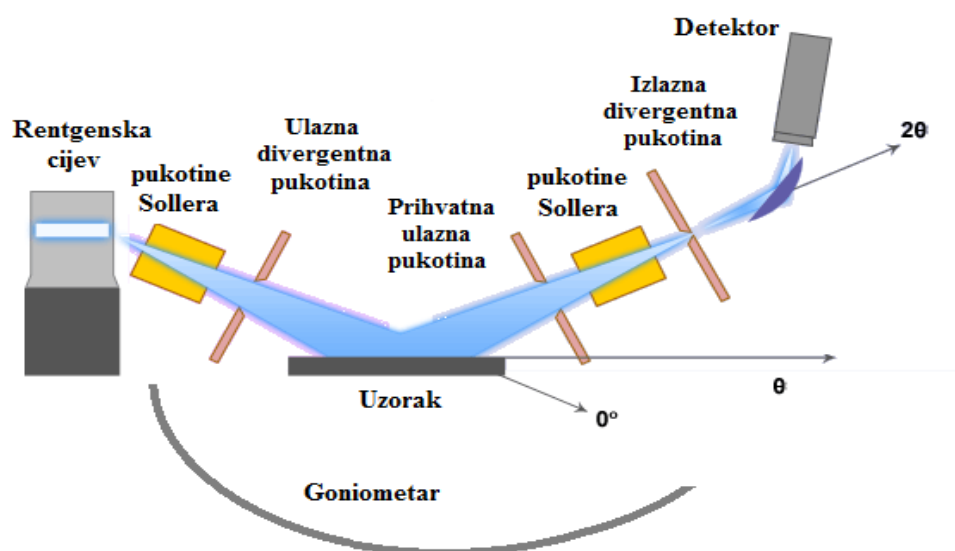


Slika 65. Prikaz ogiba rentgenskih zraka na kristalu, pri čemu je θ kut ogiba, a Braggove mrežne ravnine koje definiraju kristal međusobno su udaljene za razmak d .

Na slici 66 su prikazani dijelovi rentgenskog difraktometra. U rentgenskoj cijevi volframova katoda emitira elektrone uslijed zagrijavanja. Elektroni se ubrzavaju razlikom potencijala između katode i anode, te udaraju u anodu, pri čemu ona emitira rentgensko zračenje. Uzorak rotira u goniometru i bombardiran je rentgenskim zrakama, čijim se ogibima na uzorku formira difrakcijska slika.¹⁹³ Rezultat je ovisnost intenziteta difrakcije kao funkcija difrakcijskog kuta, 2θ . Za razliku od tehnike ogiba rentgenskih zraka pri velikim kutovima WAXD (eng. *wide angle X-ray diffraction*) koja koristi rentgensko, tehnika SAXD, odnosno ogib rentgenskih zraka pri malim kutovima (eng. *small angle X-ray diffraction*), je

difrakcijska tehnika koja koristi rentgensko zračenje čije raspršenje se promatra u području kutova $2\theta = 0,1 - 5^\circ$. WAXD je tehnika koja radi na istom principu kao i SAXD, samo što je udaljenost uzorka od detektora kraća, pa se zato i difrakcijski maksimumi detektiraju pri velikim kutovima.¹⁹³

In-situ WAXD mjerenja na RT i povišenim temperaturama katanionskih kolata provedena su korištenjem automatskog difraktometra Philips PW1830 s visokotemperaturnim dodatkom Paar HTK 10 i monokromatskim Cu $K\alpha$ zračenjem valne duljine $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$. Uzorci su zagrijavani do odabrane temperature brzinom od 10 K min^{-1} . Temperatura uzoraka je mjerena pomoću Pt/10% RhPt termočlanka. Difrakcijska mjerenja su provedena u području kutova 2θ od 3 do $25 - 60^\circ$ (ovisno o uzorku), također s fiksnim vremenom brojanja ali od $1,5 \text{ s}$ po koraku. Indeksiranje i određivanje parametra jedinične ćelije provedeni su pomoću NTREOR algoritma implementiranog unutar EXPO2012 programa.²⁶⁹ Rješenja su klasificirana temeljem dvaju pokazatelja dobrote slaganja (eng. *figure of merit*): M20 i FOMnew.²⁷⁰



Slika 66. Shematski prikaz rentgenskog difraktometra za polikristalne materijale.

WAXD mjerenja na sobnoj temperaturi ostalih spojeva provedena su na instrumentu Philips MPD 1800, s monokromatskim Cu $K\alpha$ zračenjem valne duljine $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$, goniometrom PW 3710 u kutnom području $2\theta = 3,5 - 55^\circ$. SAXD mjerenja na sobnoj temperaturi i povišenim temperaturama izvedena su na theta-theta difraktometru Rigaku

Ultima III (Japan), brzinom snimanja $0,5 \text{ }^\circ \text{ min}^{-1}$, scintilacijskim brojačem kao detektorom, a podaci analizirani pomoću programa Jade 9 (MDI, Inc., CA).

Kompleks 18C6·NaCh analiziran je na SAXD uređaju s rotirajućim izvorom monokromatskog Cu K α zračenja, s MAR345 Research Image Plate detektorom. Temperatura uzorka u Lindeman kapilari kontrolirana je kriostatom (Oxford Cryostream). Difrakcijski intenziteti obrađeni su u Fibrefix programu (CCP13 suite) i korigirani Lorentzovim korekcijama i korekcijama multipliciteta. Za konstrukciju strukturnih modela, difrakcijske slike su simulirane te uspoređivane sa snimanim difraktogramima, a one s kojima je postignuta najbolja usklađenost simulacije i eksperimenta, poslužile su za konstrukciju modela. Kod tekuće-kristalnih uzoraka ili kristala slojevitog lamelnog slaganja, osnovna debljina lamele uzorka, d_{00l} , računa se prema Braggovoj jednadžbi (16):

$$d_{00l} = \lambda/2 \sin \theta$$

gdje je $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ za CuK α zračenje, a θ° kut difrakcije s maksimalnim intenzitetom.

Rentgenska difrakcija na monokristalu odrađena je pomoću instrumenta Xcalibur Nova sa CuK α zračenjem i na sobnoj temperaturi. Podaci su obrađeni u CrysAlisPro²⁷¹ i WINGX²⁷² programskim paketima, a struktura riješena direktnim metodama koristeći SHELXS paket.²⁷³ Izračuni vezani uz molekulsku geometriju odrađeni su u programu PLATON98,²⁷⁴ a prikaz molekula i kristalno pakiranje je generirano pomoću programa MERCURY.²⁷⁵

3.2.8. Teorija funkcionala gustoće

Teorija funkcionala gustoće (eng. *density functional theory*, DFT) je komputacijska kvantnokemijska metoda koja se koristi u istraživanju elektronske strukture atoma, molekula i kondenziranih faza, s ciljem molekuskog modeliranja. Pomoću ove teorije svojstva mnogih sustava mogu se odrediti koristeći funkcionalne, odnosno funkcije drugih funkcija, koje su zapravo elektronska gustoća.

Temelje moderne DFT teorije postavili su Hohenberg i Kohn dokazom da je energija osnovnog stanja u potpunosti određena elektronskom gustoćom,²⁷⁶ što implicira da se iz gustoće čestica može izračunati valna funkcija a iz valnih funkcija sve ostale fizikalne veličine. Valna funkcija koja opisuje sustav s N elektrona ima $3N$ koordinata, po tri za svaki elektron, plus dodatna, četvrta varijabla, spin elektrona. Elektronska gustoća je kvadrat valne

funkcije integriran preko $N - 1$ elektronskih koordinata i funkcija je samo tri koordinate, neovisno o broju elektrona.²⁷⁶

Energija osnovnog stanja je funkcional gustoće elektrona u osnovnom stanju i moguće ju je rastaviti na pojedine doprinose:

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho] + E_{ne}[\rho] \quad (17),$$

pri čemu je $T[\rho]$ definirana kao kinetička energija, $E_{ee}[\rho]$ energija međusobnog odbijanja elektrona, a $E_{ne}[\rho]$ energija privlačenja jezgara i elektrona. Odbijanje elektrona se može prikazati kao suma klasične coulombske interakcije $J[\rho]$ i elektronske izmjene $K[\rho]$:

$$E_{ee}[\rho] = J[\rho] + K[\rho] \quad (18).$$

Primjenu DFT metoda u kemiji omogućili su Kohn i Sham, idejom da se član koji opisuje kinetičku energiju sustava podijeli na dva doprinosa:²⁷⁷ prvi je kinetička energija neinteragirajućih elektrona $T_s[\rho]$, a drugi je $\Delta T[\rho]$ i predstavlja malu korekciju kinetičke energije zbog činjenice da elektroni interagiraju, a uključuje se u korelacijsko-izmjenski član DFT funkcionala za energiju $E_{xc}[\rho]$:²⁷⁷

$$E_{\text{DFT}}[\rho] = T_s[\rho] + E_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (19).$$

Sam postupak DFT računa sastoji se od pretpostavki početnih gustoća naboja, odabira odgovarajućih funkcionala, te rješavanja Kohn-Shamovih jednadžbi orbitala. Ovaj postupak se ponavlja sve dok se ne postigne samousklađenost rješenja, tj. dok elektronska gustoća ne konvergira do unaprijed određene tolerancije, a zatim se dalje računaju elektronske energije.²⁷⁸

Korelacijsko-izmjenski član $E_{xc}[\rho]$ može biti aproksimiran:²⁷⁹

- i) LDA metodom (eng. *local density approximation*) koja aproksimira elektronsku gustoću kao homogeni elektronski plin,
- ii) GGA metodom (eng. *generalized gradient approximation*) koja uzima u obzir neravnomjerno raspoređeni naboj unutar molekula, te
- iii) hibridnim metodama. Najčešće korišten hibridni funkcional je B3LYP (*Becke-3-Lee-Yang-Parr*), kao kombinacija Beckeovog troparametarskog funkcionala izmjene, B3, i Lee-Yang-Parrovog funkcionala, LYP:

$$E_{xc}^{\text{B3LYP}} = (1 - a)E_x^{\text{LSDA}} + aE_x^{\text{HF}} + bE_x^{\text{B88}} + cE_c^{\text{LYP}} + (1 - c)E_c^{\text{LSDA}} \quad (20).$$

Geometrije metaloamfifila optimizirane su u programskom paketu Gaussian 09 pomoću metode funkcionala gustoće (DFT) s Beckeovim troparametarskim hibridnim funkcionalom

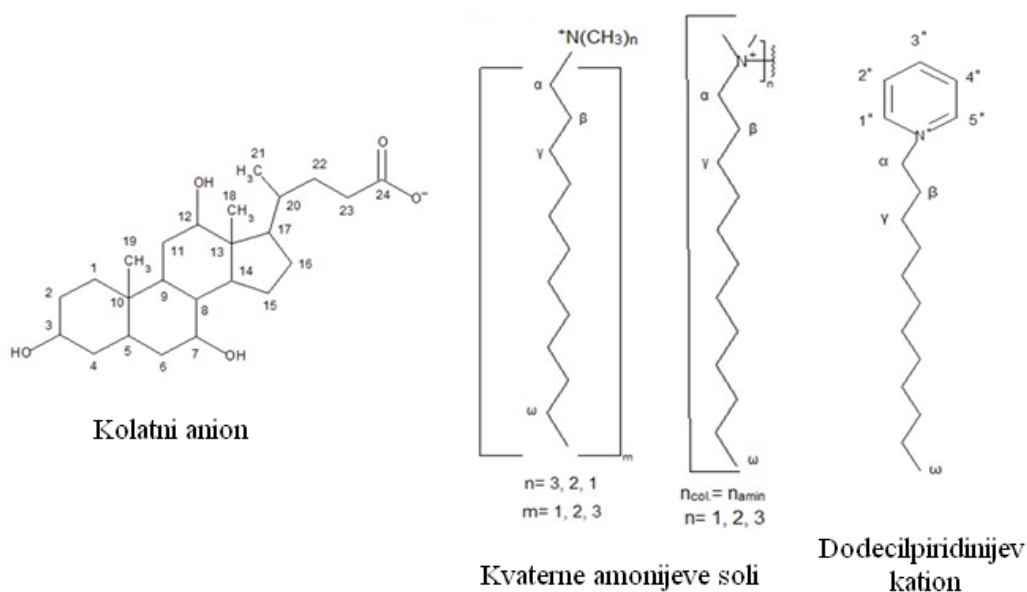
izmjene (B3)²⁸⁰ i korelacijskim Lee-Yang-Parr (LYP) funkcionalom.^{281,282} U prvoj, selekcijskoj seriji optimizacija korišten je 6-31G(d,p) bazni skup za sve atome, osim atoma barija i lantana gdje je korišten LANL2DZ bazni skup s pripadajućim pseudopotencijalom. Za sve strukture napravljena je vibracijska analiza u harmoničkoj aproksimaciji, te je provjereno da nema vibracija s imaginarnom frekvencijom. Da bi osigurali dovoljnu numeričku preciznost DFT računa, ključnom riječju *grid=ultrafine* povećana je mreža numeričke integracije. Utjecaj otapala, vode, uračunat je u sklopu polarizacijskog kontinuum modela, s dielektričnom konstantom vode $\epsilon_r = 78,3553$.

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Katanionski spojevi raznih kationskih PAT i natrijevog kolata

4.1.1. Identifikacija sintetiziranih spojeva

Sintetizirani kolati, prikazani na shemi 4 i 5 a, katanionski su spojevi, odnosno katanionske PAT, formirane reakcijama anionske izmjene (izrazi (2) i (3)), te se razlikuju u kationskom dijelu molekule, tj. u broju n -dodecilnih lanaca na istoj amonijevoj grupi ($n_c = 1 - 3$), broju amonijevih grupa ($n_h = 2 - 4$) te vrsti ionske grupe (n -dodecilpiridinijev kation). Struktura se bazira na elektrostatskim interakcijama između karboksilne grupe kolatnog aniona i amonijeve grupe odgovarajuće kationske PAT, odnosno kvaternog amonijevog kationa. NMR spektroskopijom se uz kvalitativnu karakterizaciju funkcionalnih skupina spojeva, provela i kvantitativna karakterizacija pomoću ^1H NMR. Ugljikovi atomi za NMR spektroskopiju numerirani su na slijedeći način:



Dodeciltrimetilamonijev kolat (DTA–Ch), didodecildimetilamonijev kolat (DDA–Ch), tridodecilmetilamonijev kolat (TDMA–Ch), te dodecilpiridinijev kolat (DPy–Ch) su 1 : 1 katanionski spojevi, dok je utvrđeni odnos kation : anion = 1 : 2 za dimer dikolat (Dimer–Ch), 1 : 3 za trimer trikolat (Trimer–Ch) odnosno 1 : 4 za tertamer tetrakolat (Tetramer–Ch).

Sinteza tetradodecilamonijevog kolata, $n_c = 4$, pa čak i u raznim otapalima nije rezultirala traženim katanionskim spojem, a jednak rezultat dobiven je i kod sinteze spojeva iz tetrakilamonijevih halogenida i katehola,²⁸³ za razliku od uspješno sintetiziranih tetrametilamonijevih, tetraetilamonijevih i tetrabutilamonijevih pikrata.²⁸⁴ Stoga se, za razliku od spojeva s kraćim tetraalikilnim lancima, neuspjela sinteza može se objasniti energijski nepovoljnom geometrijom tetradodecilamonijevog kationa prilikom vezanja u katanionsku molekulu.²⁸³ S druge strane, *n*-dodecilpiridinijev kation korišten je kao kationska komponenta u interakciji s natrijevim 4-(1-pentilheptil)benzensulfonatom (NaDBS) i kalijevim pikratom (KP), pa su se uz spomenuti DPy–Ch, sintetizirali dodecilpiridinijev 4-(1-pentilheptil)benzensulfonat (DPy–DBS), i dodecilpiridinijev pikrat, (DPy–P), a koji su CHN analizom potvrđeni kao spojevi 1 : 1 udjela kationske i anionske komponente (shema 5).

Dodeciltrimetilamonijev kolat (DTA–Ch, shema 4 a), $C_{39}H_{73}NO_5$, $M = 636,02 \text{ g mol}^{-1}$. ^{13}C NMR (150 MHz, DMSO- d_6) σ /ppm: 175,68 (C24), 71,04 (C12), 70,38 (C3), 66,24 (C7), 65,18 (α -CH₂ dodecil), 52,04 (CH₃N), 46,58 (C17), 45,70 (C13), 41,58 (C5), 41,24 (C14), 39,53 (C8), 39,37 (C4), 36,41 (C1), 35,76 (C20), 35,35 (C23), 34,89 (C10), 34,35 (C6), 33,13 (C22), 31,24 (β -CH₂ dodecil), 30,36 (C2), 29,03 – 28,42 (γ -CH₂ dodecil, (CH₂)₆), 27,39 (C16), 26,07 (C9), 25,75 (CH₂), 22,85 (C15), 22,52 (C19), 22,07 – 21,98 (2 CH₂), 17,33 (C21), 13,88 (ω -CH₃), 12,39 (C18). ^1H NMR (600 MHz, DMSO- d_6) σ /ppm; 4,31 (1H, s br, OH(C3)), 4,08 (1H, s br, OH(C12)), 3,99 (1H, s br, OH(C7)), 3,78 (1H, s, C12), 3,60 (1H, s, C7), 3,28 – 3,24 (2H, m, α -CH₂ dodecil), 3,20 – 3,14 (1H, m, C3), 3,03 (9H, s, CH₃N), 2,26 – 2,18 (1H, q, $J = 12,96$, C4 α), 2,18 – 2,12 (1H, dt, $J = 4,6$, 5,074, C9), 2,00 – 1,93 (1H, dt, $J = 7,40$, 4,62, C14), 1,83 – 1,68 (5H, m, C23, C1 α , C17, C16 α), 1,68 – 1,53 (5H, m, C15 β , C6 β , β -CH₂ dodecil, C22 α), 1,47 – 1,38 (4H, m, C4 β , C2 β , C11), 1,38 – 1,13 (24H, m, C6 α , C8, C2 α , γ -CH₂, (CH₂)₈ dodecil, C20, C5, C16 β), 1,06 – 0,99 (1H, m, C22 β), 0,97 – 0,89 (1H, m, C15 α), 0,87 (3H, d, $J = 6,6$, C21), 0,85 (3H, t, $J = 7,1$, ω -CH₃), 0,83 (1H, m, djelomično ispod signala za ω -CH₃, C1 β), 0,80 (3H, s, C19), 0,57 (3H, s, C18).²⁸⁵

Didodecildimetilamonijev kolat (DDA–Ch, shema 4 b), $C_{50}H_{95}NO_5$, $M = 790,30 \text{ g mol}^{-1}$. ^{13}C NMR (150 MHz, DMSO- d_6) σ /ppm: 175,39 (C24), 71,04 (C12), 70,38 (C3), 66,24 (C7), 62,79 (α -CH₂ dodecil), 49,95 (CH₃N), 46,53 (C17), 45,69 (C13), 41,52 (C5), 41,26 (C14), 39,50 (C8), 39,37 (C4), 36,36 (C1), 35,70 (C20), 35,30 (C23), 34,82 (C10), 34,35 (C6), 33,13 (C22), 31,20 (β -CH₂ dodecil), 30,35 (C2), 28,94 – 28,57 (γ -CH₂ dodecil, (CH₂)₆), 28,35 (CH₂), 28,48 (C11), 27,34 (C16), 26,12 (C9), 25,65 (CH₂), 22,81 (C15), 22,52 (C19), 21,99 (CH₂), 21,57 (CH₂), 17,34 (C21), 13,83 (ω -CH₃), 12,37 (C18). ^1H NMR (600 MHz, DMSO- d_6) σ /ppm; 4,30 (1H, s br, OH(C3)), 4,07 (1H, s br, OH(C12)), 3,98 (1H, s br, OH(C7)), 3,78 (1H, s, C12), 3,61 (1H, s, C7), 3,24 – 3,14 (5H, m, α -CH₂ dodecil, C3), 2,98 (6H, s, CH₃N), 2,26 – 2,19 (1H, q, $J = 13,04$, C4 α), 2,19 – 2,12 (1H, dt, $J = 4,60$, 4,96, C9), 2,00 – 1,93 (1H, dt, $J = 7,48$, 4,72, C14), 1,84 – 1,68 (5H, m, C23, C1 α , C17, C16 α), 1,67 – 1,55 (5H, m, C15 β , C6 β ,

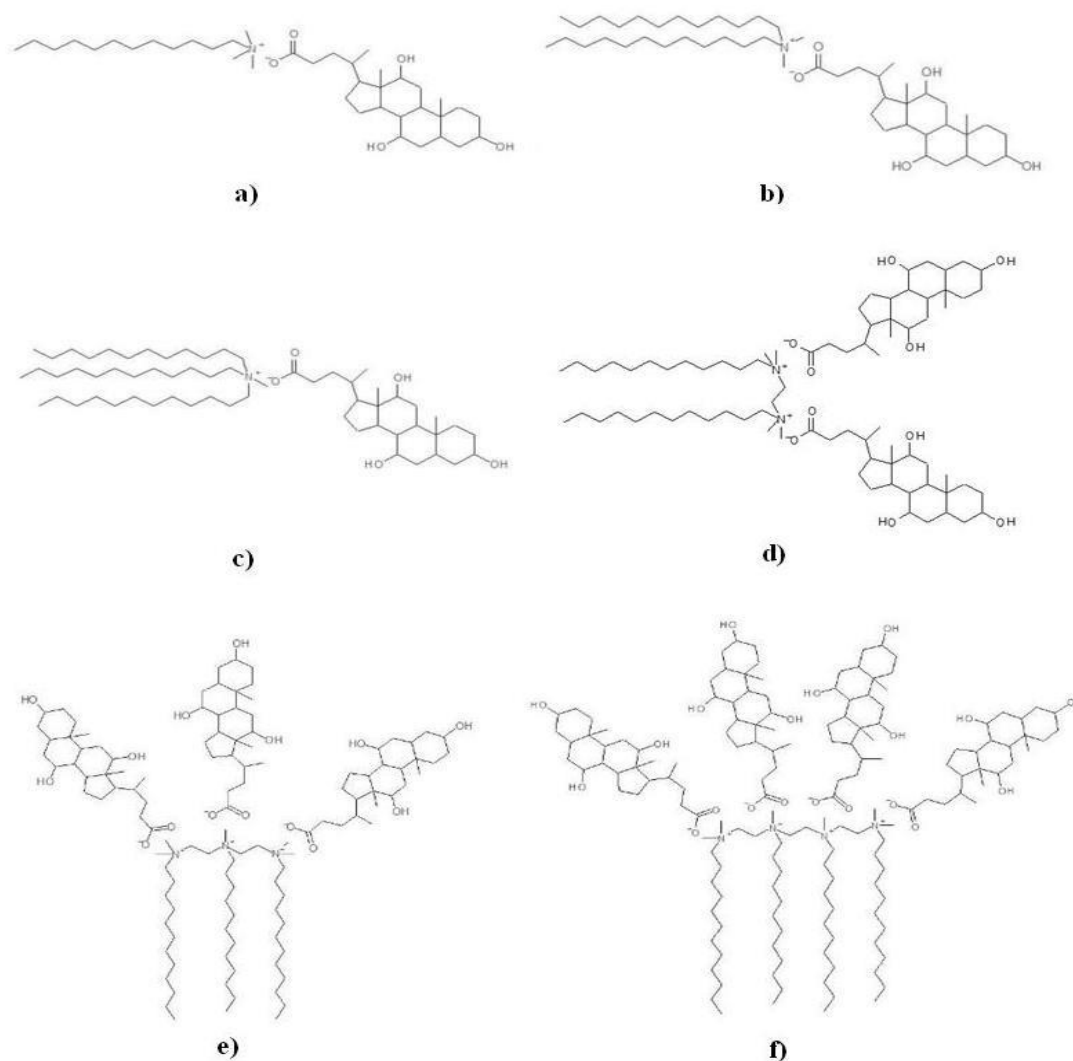
β -CH₂ dodecil, C22 α), 1,47 – 1,38 (4H, m, C4 β , C2 β , C11), 1,38 – 1,13 (46H, m, C6 α , C8, C2 α , γ -CH₂, (CH₂)₈ dodecil, C20, C5, C16 β), 1,07 – 1,00 (1H, m, C22 β), 0,97 – 0,89 (1H, m, C15 α), 0,89 (3H, d, $J = 6,5$, C21), 0,86 (6H, t, $J = 7,1$, ω -CH₃), 0,83 (1H, m, djelomično ispod signala za ω -CH₃ dodecil, C1 β), 0,80 (3H, s, C19), 0,57 (3H, s, C18).²⁸⁵

Tridodecilmetilamonijev kolat (TDMA–Ch, shema 4 c), C₆₁H₁₁₇NO₅, $M = 944,60 \text{ g mol}^{-1}$. ¹³C NMR (150 MHz, DMSO-d₆) σ /ppm: 174,94 (C24), 70,95 (C12), 70,38 (C3), 66,19 (C7), 60,43 ((α -CH₂), 47,49 (NCH₃), 46,04 (C17), 45,71 (C13), 41,48 (C5), 41,31 (C14), 39,44 (C8), 39,36 (C4), 35,26 (C1), 34,98 (C20), 34,82 (C23), 34,33 (C10), 31,24 (β -CH₂ dodecil), 30,90 (C22), 30,78 (C6), 30,35 (C2), 28,97 (γ -CH₂ dodecil), 28,85, 28,65, 28,30 ((CH₂)₆), 28,47 (C11), 27,20 (C16), 26,16 (C9), 25,66 (CH₂), 22,73 (C15), 22,56 (C19), 22,01 (CH₂), 21,21 (CH₂), 16,89 (C21), 13,85 (ω -CH₃), 12,27 (C18). ¹H NMR (600 MHz, DMSO-d₆) σ /ppm; 4,29 (1H, s br, OH(C3)), 4,09 (1H, s br, OH(C12)), 4,00 (1H, s br, OH(C7)), 3,78 (1H, s, C12), 3,61 (1H, s, C7), 3,45 – 3,42 (1H, m, $J = 6,95$, C3), 3,22 – 3,14 (6H, m, α -CH₂ dodecil), 2,93 (3H, s, CH₃-N), 2,24 – 2,06 (4H, m, C4 α , C23 α , C9, C23 β), 2,00 – 1,95 (1H, dt, $J = 7,64$, 4,63, C14), 1,81 – 1,68 (3H, m, C17, C16 α , C6 β), 1,68 – 1,58 (9H, m, β -CH₂ dodecil, C1 α , C22 α , C15 β), 1,47 – 1,40 (4H, m, C4 β , C2 β , C11 α , C11 β), 1,40 – 1,13 (61H, m, C6 α , C8, C2 α , γ -CH₂, C20, (CH₂)₈ dodecil, C5, C22 β , C16 β), 1,06 – 1,04 (1H, m, C1 β), 0,99 – 0,93 (1H, m, C15 α), 0,91 (3H, d, $J = 6,5$, C21), 0,86 – 0,84 (9H, t, $J = 7,1$, ω -CH₃), 0,80 (3H, s, C19), 0,58 (3H, s, C18).

Bis(*N,N*-dimetil-*n*-dodecil)etilen-1,2-diamonijev dikolat (Dimer–Ch, shema 4 d), C₇₈H₁₄₄N₂O₁₀, $M = 1270,01 \text{ g mol}^{-1}$. ¹³C NMR (150 MHz, DMSO-d₆, 323 K) σ /ppm: 70,88 (C12), 70,17 (C3), 66,08 (C7), 64,35 (α -CH₂ dodecil), 55,16 (NCH₂CH₂N) 50,03 (CH₃N), 46,31 (C17), 45,53 (C13), 41,30 (C5), 41,97 (C14), 39,64 (C8), 39,30 (C4), 35,11 (C20), 34,98 (C23), 34,51 (C10), 34,04 (C6), 30,73 (C22), 30,08 (β -CH₂ dodecil), 28,49 – 28,12 (γ -CH₂ dodecil, (CH₂)₅), 28,43 (C2), 28,10 (C11), 28,00 (CH₂), 26,80 (C16), 25,96 (C9), 25,39 (CH₂), 22,42 (C15), 22,13 (C19), 21,41 (CH₂), 17,05 (C21), 13,22 (ω -CH₃), 12,02 (C18). ¹H NMR (600 MHz, DMSO-d₆, 323 K) σ /ppm; 3,97 (2H, s, OH(C12)), 3,92 (2H, s br, OH(C7)), 3,80 (4H, m, NCH₂CH₂N), 3,65 (2H, s, C12), 3,59 (2H, s br, C7), 3,41 – 3,36 (4H, m, α -CH₂ dodecil), 3,24 – 3,19 (2H, m, C3), 3,02 (12H, s, CH₃N), 2,27 – 2,16 (4H, m, C4 α , C9), 2,03 – 1,97 (2H, dt, $J = 7,4$, C14), 1,89 – 1,79 (10H, m, C23, C1 α , C17, C16 α), 1,78 – 1,60 (10H, m, C15 β , C6 β , β -CH₂ dodecil, C22 α), 1,51 – 1,43 (8H, m, C4 β , C2 β , C11), 1,43 – 1,18 (48H, m, C6 α , C8, C2 α , γ -CH₂, (CH₂)₈ dodecil, C20, C5, C16 β), 1,16 – 1,09 (2H, m, C22 β), 1,01 – 0,93 (2H, m, C15 α), 0,91 (6H, d, $J = 6,5$, C21), 0,87 (6H, t, $J = 7,1$, ω -CH₃), 0,83 (2H, m, djelomično ispod signala za ω -CH₃, C1 β), 0,83 (9H, s, C19), 0,61 (6H, s, C18).²⁸⁵

N-bis[2-(*N,N'*-dimetil-*n*-dodecilamonio)etilen]-*n*-dodecil-*N*-metil-1,2-diamonijev trikolat (Trimer–Ch, shema 4 e), C₁₁₇H₂₁₅N₃O₁₅, $M = 1903,99 \text{ g mol}^{-1}$. ¹³C NMR (150 MHz, DMSO-d₆, 323 K) σ /ppm: 175,94 (C24), 71,06 (C12), 70,26 (C3), 66,18 (C7), 63,71 (α -CH₂ dodecil), 59,88 (NCH₂CH₂N) 49,99 (CH₃N), 49,93 (NCH₂CH₂N), 46,47 (C17), 45,61 (C13), 41,47 (C5), 41,10 (C14), 39,46 (C8), 39,37 (C4), 36,15 (C1), 35,56 (C20), 35,23 (C23), 34,79 (C10), 34,24 (C6), 31,07 (CH₂), 32,94 (C22), 30,24 (C2), 28,69 – 28,86 ((CH₂)₄), 28,27 – 28,50 ((CH₂)₃), 27,18 (C11), 26,02 (C9), 25,75 (C16), 25,66 (CH₂), 22,70 (C15), 22,32 (C19), 21,82 (γ -CH₂ dodecil), 21,72 (β -CH₂ dodecil), 22,01 (CH₂), 21,21 (CH₂), 17,22 (C21), 13,60 (ω -

CH₃), 12,24 (C18). ¹H NMR (600 MHz, DMSO-d₆, 323 K) σ /ppm; 4,21 (3H, s br, OH(C3)), 3,98 (3H, s br, OH(C12)), 3,89 (3H, s br, OH(C7)), 3,79 (3H, s, C12), 3,62 (3H, s, C7), 3,49 – 3,46 (4H, t, $J = 6,56$, NCH₂CH₂N), 3,34 – 3,31 (6H, m, α -CH₂ dodecil), 3,20 (3H, ispod vode, C3), 3,08 (15H, s, CH₃-N), 2,86 – 2,83 (4H, t, $J = 6,56$, NCH₂CH₂N), 2,26 – 2,15 (6H, m, C4 α , C9), 2,02 – 1,95 (3H, dt, $J = 7,57$, C14), 1,86 – 1,75 (12H, m, C23, C6 β , C17), 1,75 – 1,70 (3H, m, C16 α), 1,70 – 1,57 (15H, m, C1 α , β -CH₂ dodecil, C15 β , C22 α), 1,49 – 1,41 (12H, m, C4 β , C2 β , C11), 1,41 – 1,15 (72H, m, C6 α , C8, C2 α C16 β , γ -CH₂, (CH₂)₈ dodecil, C20, C5), 1,11 – 1,04 (3H, m, C22 β), 0,98 – 0,91 (3H, m, C15 α), 0,91 (9H, d, $J = 6,5$, C21)), 0,88 – 0,85 (9H, t, $J = 7,1$, ω -CH₃), 0,84 (3H, m, C1 β), 0,82 (9H, s, C19), 0,59 (9H, s, C18).²⁸⁵



Shema 4. Sintetizirane katanionske PAT: **a)** dodeciltrimetilamonijev kolat (DTA–Ch); **b)** didodecildimetilamonijev kolat (DDA–Ch); **c)** tridodecilmetilamonijev kolat (TDMA–Ch); **d)** bis(*N,N*-dimetil-*n*-dodecil)etilen-1,2-diamonijev dikolat (Dimer–Ch); **e)** *N*-bis[2-(*N',N'*-dimetil-*n*-dodecilamonio)etilen]-*n*-dodecil-*N*-metil-1,2-diamonijev trikolat (Trimer–Ch); **g)** *N,N'*-bis[2'-(*N'',N''*-dimetil-*n*-dodecylamonio)etilen]-di-*n*-dodecil-*N,N'*-dimetil-etilen-1,2-diamonijev tetrakolat (Tetramer–Ch).

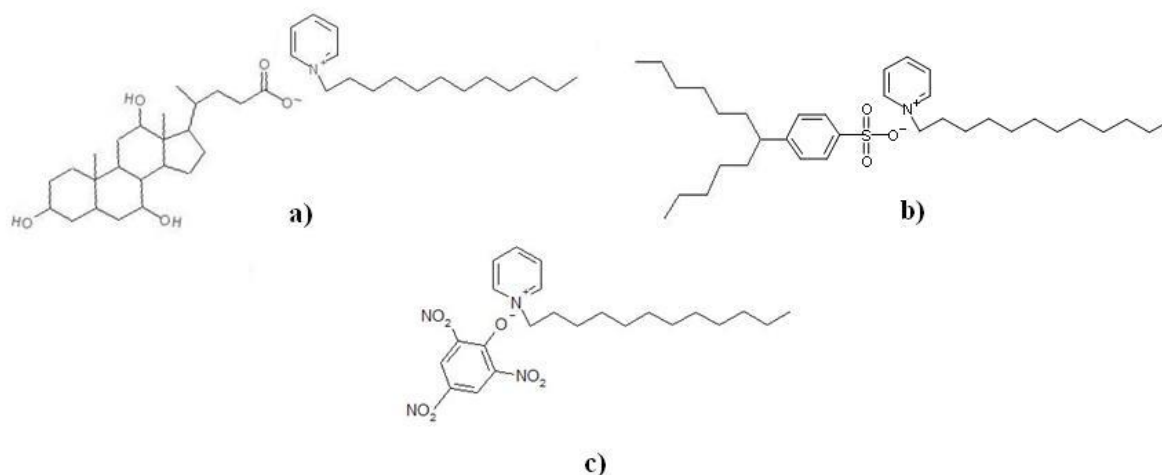
N,N'-bis[2'-(*N'',N''*-dimetil-*n*-dodecylamonio)etilen]-di-*n*-dodecil-*N,N'*-dimetil-etilen-1,2 diamonijev tetrakolat (Tetramer–Ch, shema 4 f), $C_{156}H_{286}N_4O_{20}$, $M = 2537,99 \text{ g mol}^{-1}$. ^{13}C NMR (150 MHz, DMSO- d_6 , 323 K) σ /ppm: 175,44 (C24), 71,01 (C12), 70,21 (C3), 66,16 (C7), 63,96 (α -CH $_2$ dodecil), 58,91 (NCH $_2$ CH $_2$ N), 50,19 (CH $_3$ N), 49,46 (NCH $_2$ CH $_2$ N), 46,40 (C17), 45,60 (C13), 41,48 (C5), 41,15 (C14), 39,42 (C8), 39,38 (C4), 36,14 (C1), 35,52 (C20), 35,20 (C23), 34,75 (C10), 34,20 (C6), 32,93 (C22), 31,01 (β -CH $_2$ dodecil), 30,24 (C2), 28,79 – 28,58 (γ -CH $_2$ dodecil, (CH $_2$) $_5$), 28,41 (C11), 28,37– 28,28 (CH $_2$), 27,16 (C16), 26,01 (C9), 25,69 (CH $_2$), 22,67 (C15), 22,32 (C19), 21,78 (CH $_2$), 21,67 (CH $_2$), 20,78 (CH $_2$), 17,23 (C21), 13,60 (ω -CH $_3$), 12,23 (C18). 1H NMR (600 MHz, DMSO- d_6 , 323 K) σ /ppm; 4,33 (4H, s br, OH(C3)), 4,11 (4H, s br, OH(C12)), 4,02 (4H, s br, OH(C7)), 3,80 – 3,76 (4H, m, C12), 3,63 – 3,59 (4H, m, C7), 3,46 – 3,40 (12H, m, NCH $_2$ CH $_2$ N), 3,21 – 3,14 (4H, m, C3), 3,07 (12H, s, (CH $_3$) $_2$ -N), 3,03 (6H, s, CH $_3$ -N), 2,95 – 2,72 (8H, m, α -CH $_2$ dodecil), 2,26 – 2,19 (4H, q, $J = 12,9$, C4 α), 2,19 – 2,11 (4H, dt, $J = 4,76$, C9), 1,99 – 1,93 (4H, dt, $J = 7,58$, 4,5, C14), 1,84 – 1,69 (20H, m, C23, C1 α , C17, C16 α), 1,69 – 1,54 (20H, m, C15 β , C6 β , β -CH $_2$ dodecil, C22 α), 1,46 – 1,39 (16H, m, C4 β , C2 β , C11), 1,38 – 1,13 (96H, m, C6 α , C8, C2 α , γ -CH $_2$, (CH $_2$) $_8$ dodecil, C20, C5, C16 β), 1,07 – 1,00 (4H, m, C22 β), 0,97 – 0,89 (4H, m, C15 α), 0,84 – 0,82 (4H, m, C1 β), 0,88 (12H, d, $J = 6,6$, C21), 0,85 (12H, t, $J = 7,1$, ω -CH $_3$), 0,80 (12H, s, C19), 0,57 (12H, s, C18).

Dodecilpiridinijev kolat (DPy–Ch, shema 5 a), $C_{41}H_{69}NO_5$, $M = 656,01 \text{ g mol}^{-1}$, $w/\%$ teoret. (eksperimentalno): C 75,06 (75,05); H 10,62 (10,60); N 2,14 (2,15).²⁸⁵

^{13}C NMR (150 MHz, DMSO- d_6) σ /ppm: 177,99 (C24), 145,42 (CHN $_{py}$ (C2', C6')), 144,91 (CCHC $_{py}$ (C4')), 128,07 (CCHC $_{py}$ (C3', C5')), 71,13 (C12), 70,41 (C3), 66,27 (C7), 60,62 (α -CH $_2$ dodecil), 46,49 (C17), 45,72 (C13), 41,58 (C5), 41,30 (C14), 39,56 (C8), 35,67 (C20), 35,54 (C1), 35,35 (C23), 34,89 (C10), 34,37 (C6), 32,80 (C22), 31,24 (β -CH $_2$ dodecil), 30,85 (γ -CH $_2$ dodecil), 30,35 (C2), 29,03– 28,69 ((CH $_2$) $_5$), 28,51 (C11), 28,46 (CH $_2$), 27,38 (C16), 26,18 (C9), 25,42 (CH $_2$), 22,86 (C15), 22,56 (C19), 22,07 (CH $_2$), 17,29 (C21), 13,89 (ω -CH $_3$), 12,38 (C18). 1H NMR (600 MHz, DMSO- d_6) σ /ppm; 9,19 (2H, d, $J = 5,8$, CHN $_{py}$ -C2', C6'), 8,61 (1H, t, $J = 7,75$, CCHC $_{py}$ -C4'), 8,16 (2H, t, $J = 7,00$, CCHC $_{py}$ -C3', C5'), 4,62 (2H, t, $J = 7,4$, α -CH $_2$ dodecil), 4,36 (1H, s br, OH(C3)), 4,09 (1H, s br, OH(C12)), 4,02 (1H, s br, OH(C7)), 3,78 (1H, s, C12), 3,60 (1H, s, C7), 3,20 – 3,14 (1H, m, C3), 2,25 – 2,19 (1H, q, $J = 12,72$, C4 α), 2,19 – 2,11 (1H, dt, $J = 4,5$, 4,9, C9), 1,99 – 1,93 (1H, dt, $J = 7,6$, 4,63, C14), 1,93 – 1,86 (3H, m, C23 α , C6 β , C17), 1,80 – 1,67 (4H, m, C23 β , C16 α , β -CH $_2$ dodecil), 1,66 – 1,58 (3H, m, C1 α , C15 β , C22 α), 1,47 – 1,39 (4H, m, C4 β , C2 β , C11), 1,38 – 1,13 (24H, m, C6 α , C8, C2 α , γ -CH $_2$, (CH $_2$) $_8$ dodecil, C20, C5, C16 β), 1,12 – 1,04 (1H, m, C22 β), 0,97– 0,89 (1H, m, C15 α), 0,88 (3H, d, $J = 6,5$, C21), 0,84 (3H, t, $J = 6,9$, ω -CH $_3$), 0,82 (1H, m, djelomično ispod signala za ω -CH $_3$, C1 β), 0,80 (3H, s, C19), 0,57 (3H, s, C18).²⁸⁵

Dodecilpiridinijev 4-(1-pentilheptil)benzensulfonat (DPy–DBS, shema 5 b), $C_{55}H_{107}NO_3S$, $M = 862,53 \text{ g mol}^{-1}$, $w/\%$ teoret. (eksperimentalno): C 76,59 (76,63); H 12,50 (12,54); N 1,62 (1,64).²⁸⁵

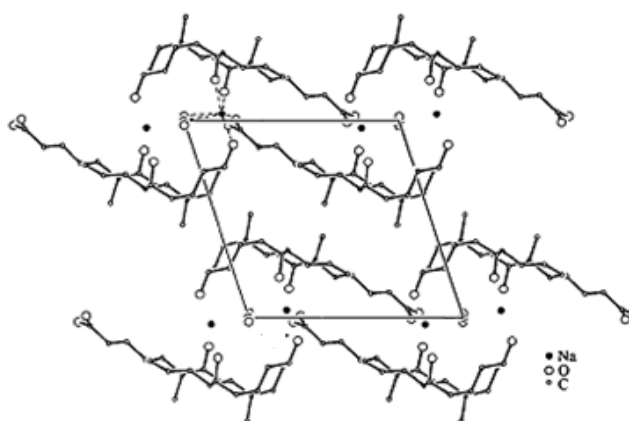
Dodecilpiridinijev pikrat, (DPy–P, shema 5 c), $C_{23}H_{32}N_4O_7$, $M = 476,53 \text{ g mol}^{-1}$, $w/\%$ teoret. (eksperimentalno): C 57,97 (57,94); H 6,78 (6,80); N 11,78 (11,77).²⁸⁵



Shema 5. Prikaz sintetiziranih spojeva baziranih na dodecilpiridinijevom kationu: **a)** dodecilpiridinijev kolat (DPy–Ch); **b)** dodecilpiridinijev 4-(1-pentilheptil)benzensulfonat (DPy–DBS); **c)** dodecilpiridinijev pikrat, (DPy–P).

4.1.2. Struktura sintetiziranih katanionskih kolata

Poznato je da su molekula kolne kiseline ali i natrijev kolat monohidrat, NaCh, te njihovi derivati skloni formiranju raznih slojevitih struktura s molekulskim šupljinama.^{31,127, 140,142,143} Natrijev kolat monohidrat kristalizira u monoklinskom sustavu, prostorne grupe $P2_1$ s parametrima jedinične ćelije prikazanim u tablici 6.¹³⁹ Vežanje vodikovim vezama kolatnih aniona daje slojevitu strukturu, tip "sendviča", s nepolarnim vanjskim površinama, dok su Na^+ ioni i molekule vode smješteni u polarnoj unutrašnjosti slojeva.



Slika 67. Molekulsko pakiranje natrijevog kolata monohidrata.¹³⁹

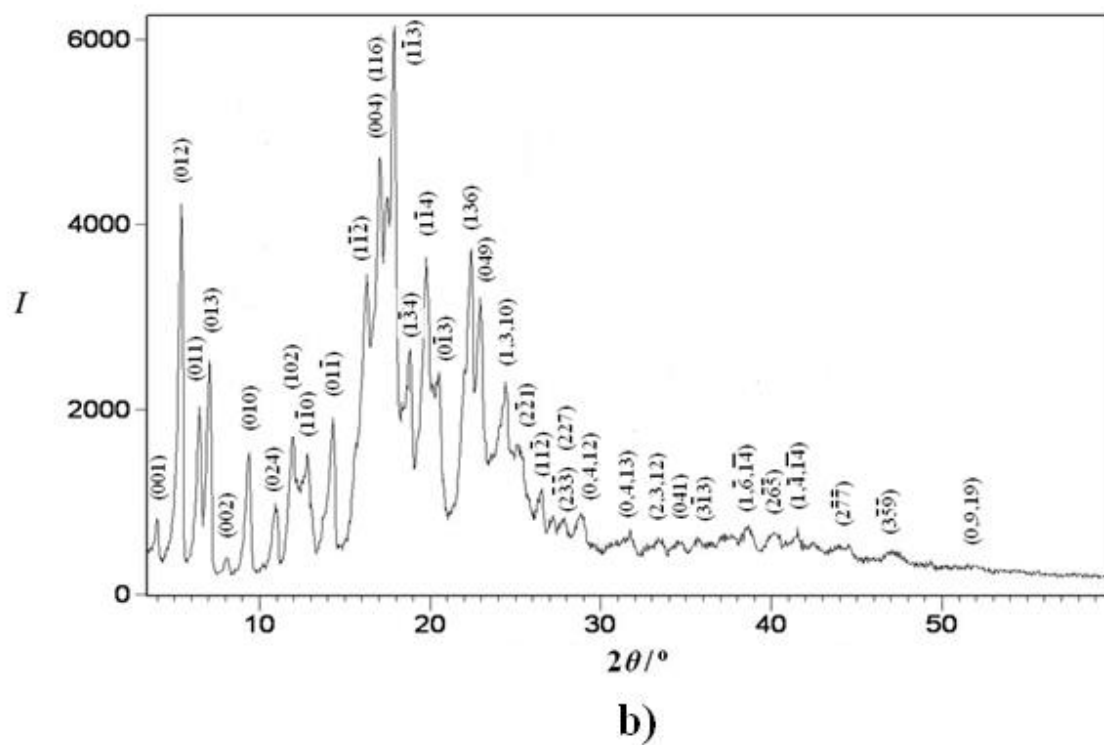
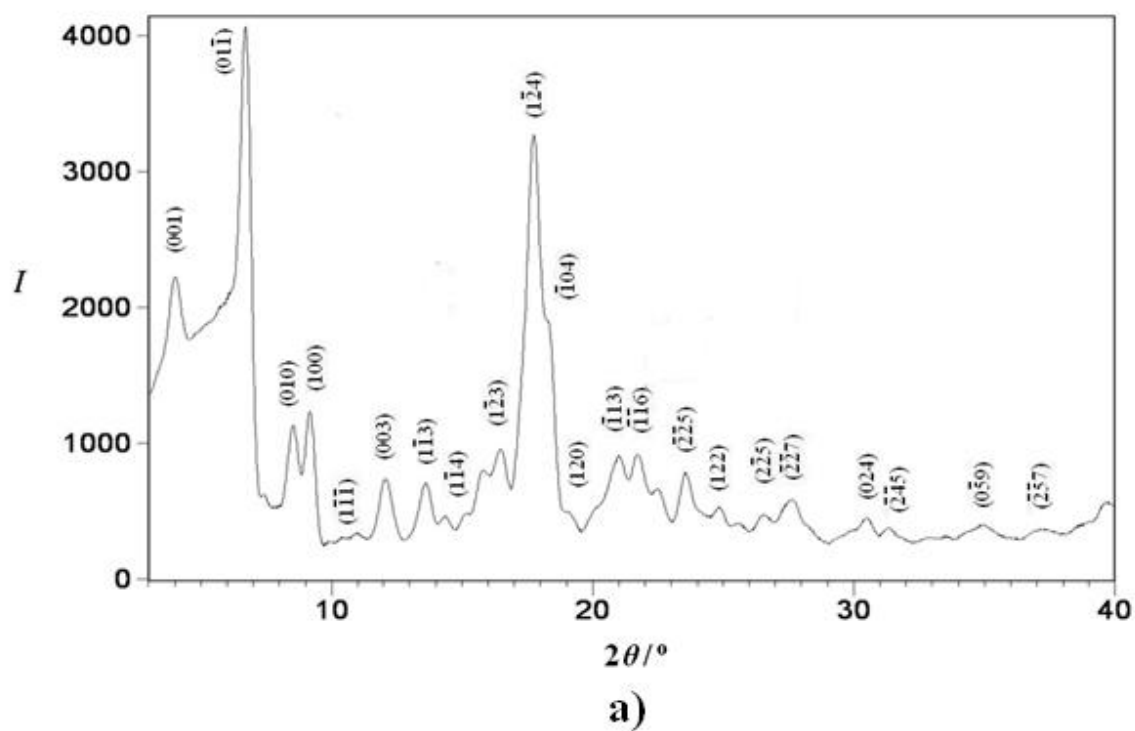
Unutar polarne regije prevladavaju ionske interakcije Na^+ i COO^- , vodikove veze u koje su uključeni svih pet atoma kisika koji čine kolatni anion, povezujući tako susjedne kolatne anione međusobno, ali i povezujući se s molekulama vode, ali je atom kisika iz vode vezan i za Na^+ ion (slika 67).¹³⁹ Takva struktura je obrazac pakiranja za daljnje hijerarhijsko slaganje, koje je učestala pojava kod molekula ovog tipa, a rezultira kvaternim strukturama, slično kao i kod proteina.¹³⁷

Većina sintetiziranih katanionskih PAT formiraju igličasti precipitat, za kojeg metoda pripreme monokristala nije pokazala pozitivan rezultat ni nakon eksperimenata vođenih pri raznim koncentracijama i s raznim organskim otapalima ili njihovih kombinacija. Problem čine duge igličaste tvorevine koje se sastoje od još sitnijih niti, a koje samo rastu u duljinu, onemogućavajući stvaranje kristala pogodnog za strukturnu analizu ovog tipa. Stoga su strukture RT faze i visokotemperaturnih faza promatrane metodom difrakcije rentgenskih zraka na polikristalnom materijalu pri velikim kutovima (WAXD). Indeksiranjem difrakcijskih refleksa ustanovljeno je da katanionik DTA–Ch (slika 68 a) kristalizira u monoklinskom kristalnom sustavu, prostornoj grupi *P2*. Vrijednosti parametara jedinične ćelije prikazani su u tablici 6. Formiranje katanionske PAT DTA–Ch ne uzrokuje promjenu u tipu kristalnog sustava u usporedbi s bromidnim analogom DTAB,²⁸⁶ i natrijevim kolatom, NaCh,¹³⁹ koji su korišteni u sintezi ovog spoja. S druge strane, promjena prostorne grupe, i elongacija osi koje karakteriziraju jediničnu ćeliju,^{139,286} u skladu je s promjenom geometrije i dimenzija po sintezi novonastale PAT, a koja utječu na kompletno pakiranje molekula. Primjerice, stranica *c* kod kristala NaCh, koja je u ovom slučaju uzeta kao najdulja stranica, postaje skoro dvostruko veća s uvođenjem kvaternog amonijevog kationa ($\sim 12,56 \text{ \AA} \rightarrow 28,30 \text{ \AA}$). Uvođenje drugog dodecilnog lanca u strukturu katanionskog kolata, odnosno formiranje molekule DDA–Ch (slika 68 b), uzrokuje daljnju elongaciju stranice *c* jedinične ćelije, tako da ista postaje trostruko veća u odnosu na najdulju os ćelije NaCh ($\sim 12,56 \text{ \AA} \rightarrow 38,00 \text{ \AA}$). Isto tako, kristalizacija DDA–Ch uzrokuje i promjenu kristalnog sustava iz monoklinskog u triklinski (prostorna grupa *P1*, tablica 6 i 7). Difraktogram TDMA–Ch (slika 68 c) upućuje na relativno oštre difrakcijske maksimume superponirane na amorfnom maksimumu u području kutova $2\theta = 10 - 25^\circ$, te na širi, pomalo difuzni 001 refleks. Amorfni maksimum od $4,5 \text{ \AA}$ kod $2\theta \sim 20^\circ$ pojavljuje se u difrakcijskim slikama svih istraženih katanionika. Ovaj maksimum je inače karakterističan za neuređene konformacije zasićenih alifatskih parafinskih ugljikovodika, a u ovom slučaju predstavlja neuređenost u sloju dodecilnih lanaca tj. njihovu

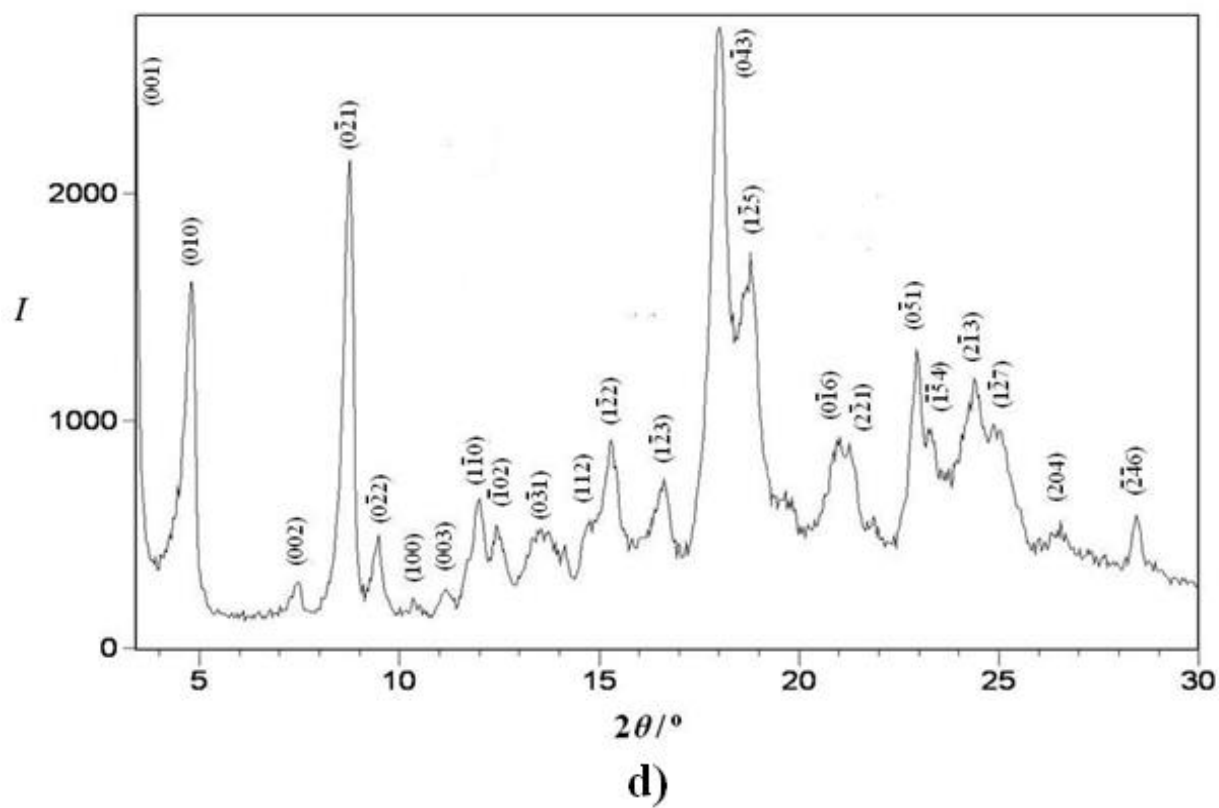
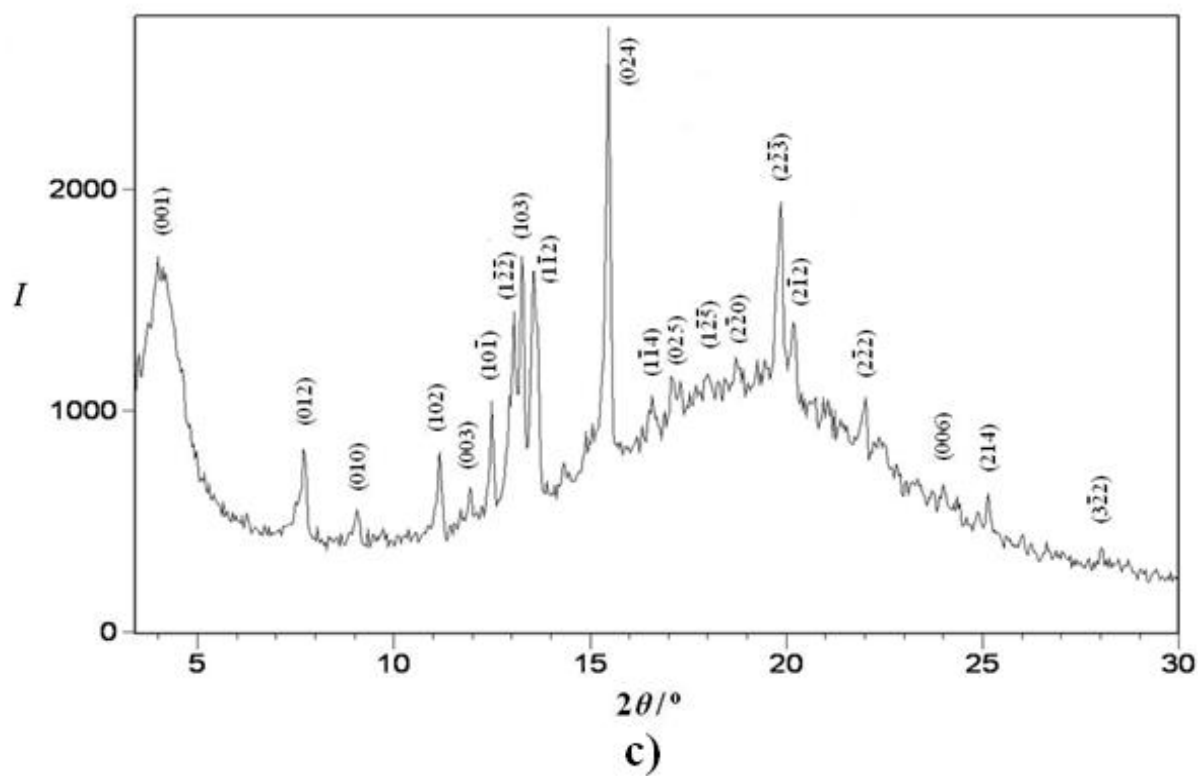
fleksibilnost. Pojava difuznih maksimuma u skladu je s ustanovljenom voskastom konzistencijom TDMA–Ch, stoga je i za očekivati da je amorfni maksimum kod 4,5 Å najizraženiji kod ovog spoja. Prema dobivenim kristalografskim podacima, prikazanima u tablici 6, TDMA–Ch kristalizira u triklinskom sustavu, prostornoj grupi *P1*, jednako kao i prethodno istraženi katanionik DDA–Ch, pri čemu se bitno skraćuje najdulja stranica *c*, za cca. 10 Å. Triklinski kristalografski sustav i prostorna grupa *P1* karakteristika su i oligomernih katanionika Dimer–Ch i Trimer–Ch (tablica 6, slika 68 d i e). Usporedba s analogom jednog lanca i jedne amonijeve grupe (DTA–Ch), može se zaključiti kako stupanj oligomerizacije kationske PAT utječe na promjenu u tipu kristalnog sustava. S druge strane, Tetramer–Ch kristalizira kao i DTA–Ch u monoklinskom sustavu, te je okarakteriziran prostornom grupom *P2* (tablica 6, slika 68 f). Difraktogrami katanionskih PAT Trimer–Ch i Tetramer–Ch pokazuju par oštih istaknutih difrakcijskih maksimuma, ali i nekoliko širih, difuznih i manje izraženih maksimuma u području velikih kutova. Ovakav rezultat upućuje na djelomično kristalnu strukturu, što je u skladu s djelomično polimernim karakterom ovih katanionika, budući da trimerne i tetramerne PAT, koje su korištene kao komponenta ovih katanionskih molekula, ukazuju na isto ponašanje,²¹² a smatraju se tzv. tranzicijskim strukturama između standardnih monomernih i polimernih PAT.²⁸⁷

Tablica 6. Vrste, parametri jedinične ćelije RT faza dobiveni pomoću WAXD i izračunati volumeni katanionskih kolata, V_{mol} .

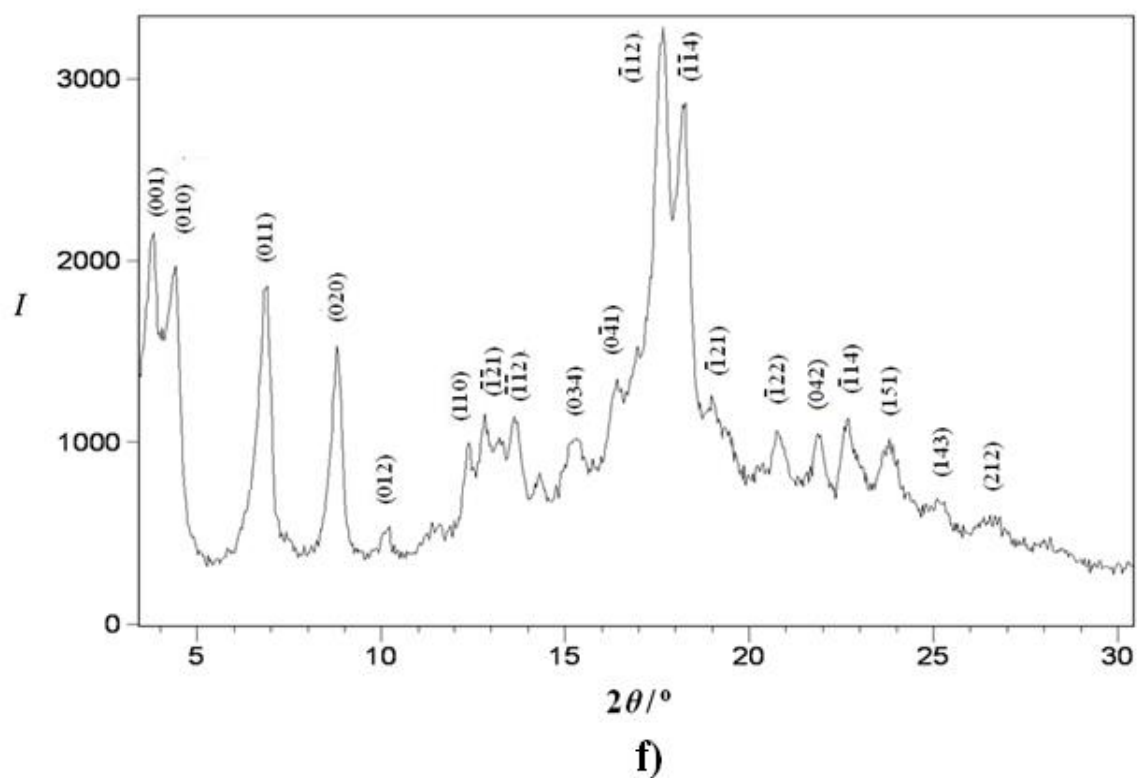
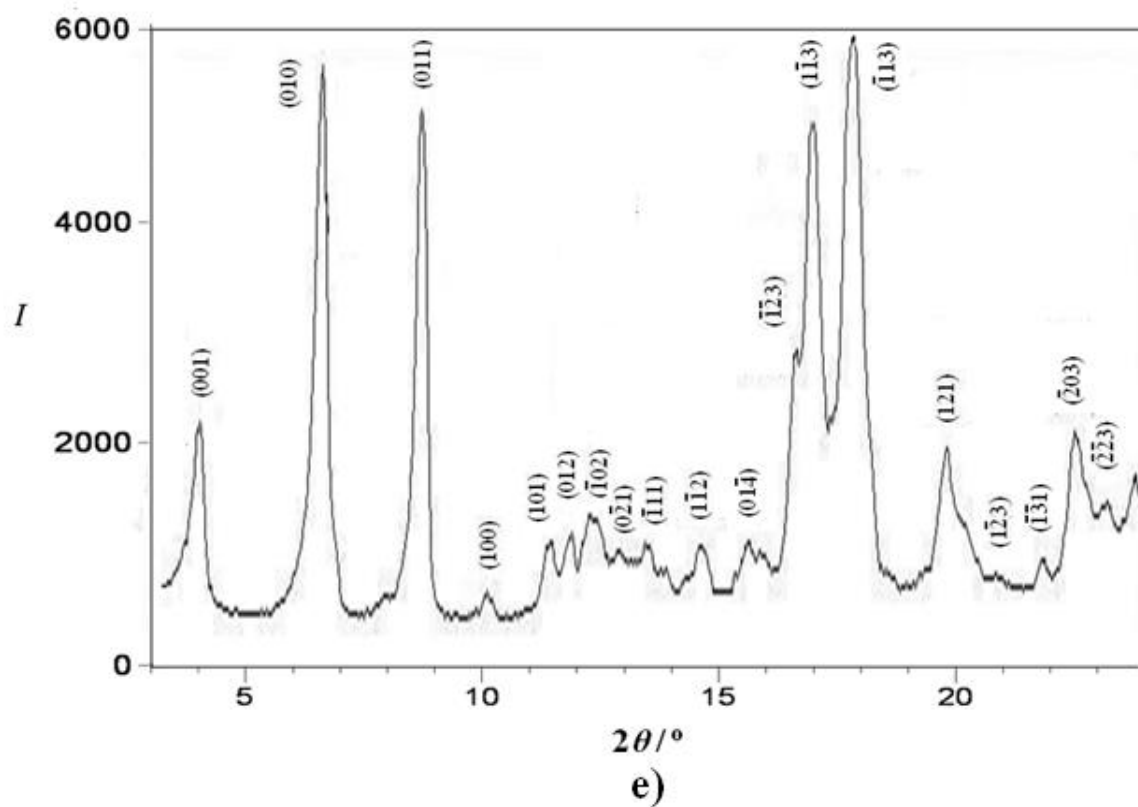
SPOJ	Kristalografski sustav, prostorna grupa	Parametri jedinične ćelije							
		<i>a</i> /Å	<i>b</i> /Å	<i>c</i> /Å	α /°	β /°	γ /°	<i>V</i> /Å ³	V_{mol} /Å ³
NaCh ¹³⁹	Monoklinski, <i>P2</i> ₁	8,214(4)	12,197(7)	12,559(7)	90,00	108,07(4)	90,00	1193,98	/
DTA–Ch	Monoklinski, <i>P2</i>	9,7(4)	13,4(6)	28,3(5)	90,0(4)	94,06(7)	90,00(5)	3593,19	1056,13
DDA–Ch	Triklinski, <i>P1</i>	7,5(1)	16,0(1)	38,0(2)	41,3(4)	77,68(4)	98,52(4)	2599,04	1312,36
TDMA–Ch	Triklinski, <i>P1</i>	10,0(1)	14,0(3)	28,0(3)	58,0(2)	92,0(8)	119,6(5)	2750,04	1568,58
Dimer–Ch	Triklinski, <i>P1</i>	8,6(3)	20,39(1)	26,2(2)	114,7(9)	97,08(2)	81,0(1)	4054,62	2108,95
Trimer–Ch	Triklinski, <i>P1</i>	8,8(1)	14,0(1)	23,1(3)	82,00(1)	99,36(2)	108,45(2)	2652,01	3161,72
Tetramer–Ch	Monoklinski, <i>P2</i>	7,21(4)	23,4(2)	26,3(3)	90,0(6)	97,02(1)	90,0(1)	4403,76	4214,53



Slika 68. Difraktogrami RT faza: a) DTA-Ch; b) DDA-Ch; c) TDMA-Ch; d) Dimer-Ch; e) Trimer-Ch; f) Tetramer-Ch.



Slika 68. nastavak

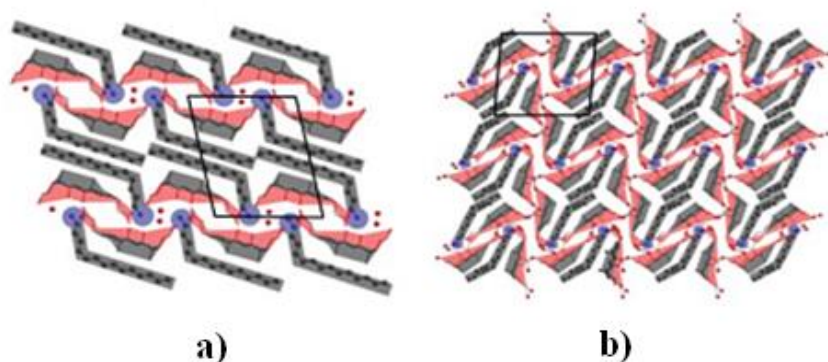


Slika 68. nastavak

Ukoliko se uzmu u obzir dimenzije kolatnog aniona i vrijednosti duljina stranica pojedinih jediničnih ćelija može se pretpostaviti okvirni broj molekula prisutnih unutar jedinične ćelije za pojedini katanionik. Najkraća stranica iznosi $a = 7,21 - 10 \text{ \AA}$, odnosno $a = 0,72 - 1,00 \text{ nm}$, što bi moglo odgovarati bar jednom kolatnom anionu, budući da je debljina jednog kolatnog aniona okvirno $0,56 \text{ nm}$.¹¹⁴ Stranica b varira u rasponu duljina približno $13,36 - 23,40 \text{ \AA}$, odnosno $b = 1,34 - 2,34 \text{ nm}$, stoga unutar tih dimenzija ulazi širina steroidnog kostura koja iznosi okvirno $0,55 \text{ nm}$.¹¹⁴ Nadalje, najdulja stranica je $c \sim 23,10 - 38,00 \text{ \AA}$, odnosno $c \sim 2,31 - 3,80 \text{ nm}$, a budući da duljina kolatnog aniona iznosi okvirno $1,51 \text{ nm}$,¹¹⁴ unutar dimenzija ove stranice zasigurno ulazi duljina bar jednog kolatnog aniona. Dodatno, poznata duljina ispruženog kationa kvaterne amonijeve soli $l \sim 1,81 \text{ nm}$ (duljina dodecilnog lanca $l_c = 1,67 \text{ nm}$, termokemijski radijus amonijeve grupe $r_a = 0,137 \text{ nm}$),²⁸⁸ što se poklapa s navedenom pretpostavkom. Nadalje, usporedba vrijednosti volumena molekule s volumenom jedinične ćelije može približno pretpostaviti broj molekula u jediničnoj ćeliji. Parametri jediničnih ćelija i odgovarajući volumeni jedinične ćelije prikazani su u tablici 6. Ukoliko se uzme u obzir molekulska masa pojedinog katanionika i pretpostavi gustoća od $1,0 \text{ g cm}^{-3}$, dobivaju se približni volumeni molekula, V_{mol} , prikazani u tablici 6. Na ovaj način može se pretpostaviti prisutnost samo jedne molekule katanionika Trimer-Ch i Tetramer-Ch, zatim približno dvije molekule TDMA-Ch, dvije molekule DDA-Ch i Dimer-Ch u jediničnoj ćeliji, dok jedinična ćelija DTA-Ch može sadržavati tri molekulske jedinice. Međutim, s obzirom na svojstva prostorne grupe $P2_1$, najvjerojatniji broj molekulskih jedinica DTA-Ch unutar jedinične iznosi četiri, što odgovara i bitno kompaktnijoj strukturi ove molekule u odnosu na dvo- i trolančani katanionik. Razlike u potencijalnom broju molekula odgovarajućih katanionika mogu uzrokovati i razlike u duljinama kristalografskih osi pojedinih ćelija.

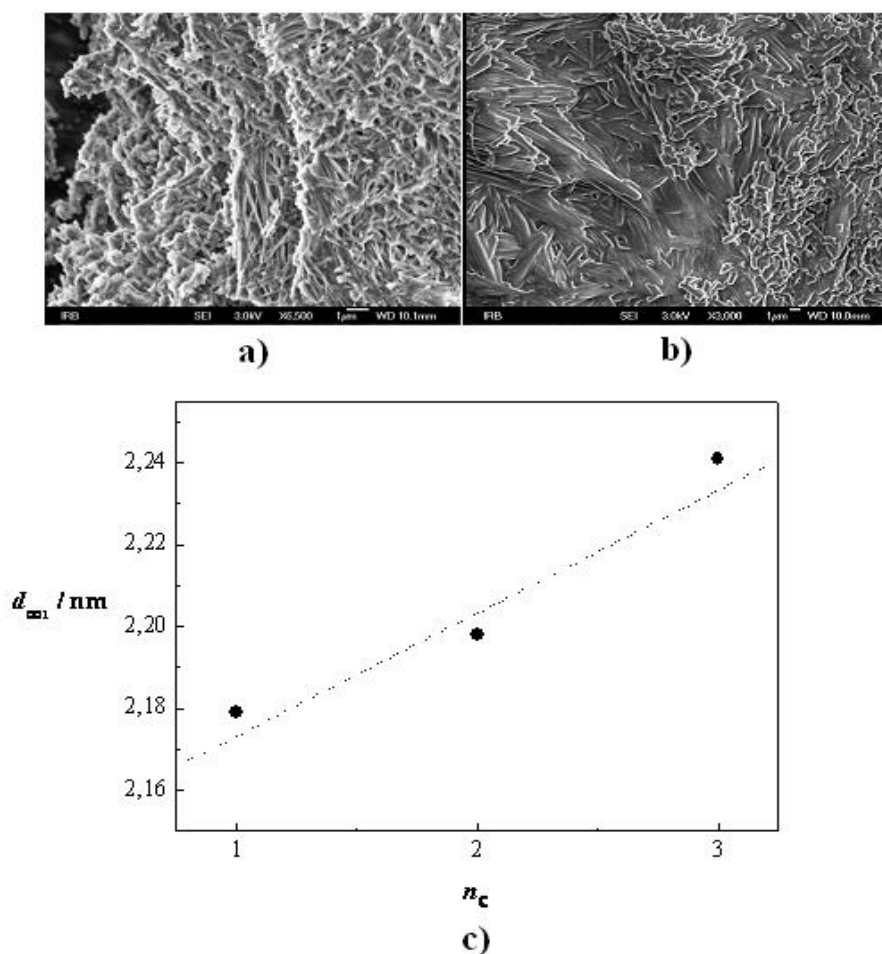
Prema podacima iz literature, poznato je i da su, osim prethodno navedenih steroidnih molekula, među kojima je i NaCh,¹³⁹ formiranju struktura nalik na dvosloj na RT sklone i razne kvaterne amonijeve soli, među kojima su i one korištene u sintezi katanionskih PAT u ovom radu.^{212,222,286,289,290} Kristalnim smekticima (Sm) na RT često rezultira i njihova interakcija s raznim anionskim komponentama.^{122,125,226,232} Difraktogrami takvih tzv. "bilayer-like" struktura sadrže set refleksa najčešće indeksiranim $00l$ Millerovim indeksima, s $1 : 1/2 : 1/3 : 1/4 \dots$ omjerom međumrežnih udaljenosti. S obzirom da uz navedene indekse sadrže i druge, intenzivne difrakcijske maksimume, predstavljaju jedinstvenu kristalnu formu, koja podsjeća na lamelnu strukturu tj. strukturu Sm mezofaza.²²² Budući da kolna kiselina i ostale

žučne kiseline i derivati posjeduju svojstvo "gost-ovisnog" polimorfizma,¹³⁸ interakcije s malim i velikim molekulama rezultiraju formiranjem raznih specifičnih dvoslojnih struktura na RT.^{5,144,145,146,148,150,151} Takve dvoslojne strukture razlikuju se od onih koje su uočene kod kvarternih amonijevih soli i drugih anionskih PAT, a to im omogućava specifična facijalno amfifilna struktura, tipična za steroidne molekule,³⁰ koja formiranjem dvosloja preuzima ulogu molekule domaćina vežući razne molekule gosta u svoje molekulske šupljine. U skladu s time, ustanovljeno je da se katanionske PAT dobivene interakcijom stehiometrijskih omjera kolatnog aniona i alkilamonijevih spojeva, odnosno kvaternih amonijevih soli, pakiraju u slojevite strukture tipa "sendviča" (slika 69 a), dok je drugi slojevite strukture, tzv. "ukršteni" (slika 69 b) pronađen kod alkilamonijevih kolata nestehiometrijskog omjera kationa i aniona.⁵



Slika 69. Usporedba dvoslojnog pakiranja molekula alkilamonijevih kolata: **a)** strukture tipa "sendviča"; **b)** "ukršteni" tip strukture.⁵

Difraktogrami katanionskih PAT DTA–Ch, DDA–Ch, TDMA–Ch i Dimer–Ch sadrže tzv. $00l$ refleksije s omjerima d vrijednosti koji odgovaraju nešto slabije uređenoj dvoslojnoj kristalnoj strukturi. U prilog ovakvom tipu pakiranja idu i mikrografije dobivene pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM, slika 70 a). Budući da je CHN analizom i NMR spektroskopijom ustanovljeno stehiometrijsko vezanje komponenata, u prilog dvoslojno uređenoj strukturi ide tzv. tip "sendviča" kao najvjerojatnije moguće pakiranje molekula unutar kristalne rešetke, jednako kao i kod prethodno istraženih katanionskih kolata, s kolatima organiziranim u međusobno paralelne dvoslojeve i molekulama gosta unutar hidrofobnih regija, a s amino skupinom okrenutom prema hidrofilnom dijelu kolata tvoreći vodikove veze s hidroksilnim grupama kolata.⁵



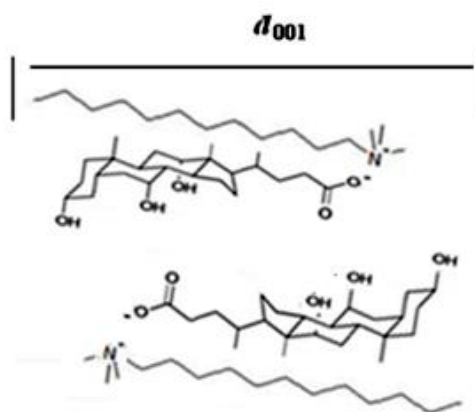
Slika 70. SEM mikrografije uzoraka **a)** DTA–Ch i **b)** TDMA–Ch, s povećanjima označenim na mikrografijama; te **c)** ovisnost debljina dvoslojeva dobivenih kao vrijednosti međumrežnih udaljenosti d_{001} , o broju dodecilnih lanaca, n_c .

Ovakav pretpostavljeni fragment pakiranja na primjeru DTA-Ch prikazan je na slici 71. Budući da se vrijednost međumrežne udaljenosti na temelju 001 refleksa uzima kao debljina dvosloja, može se reći kako ona varira u rasponu $d_{001} = 21,79 - 23,88 \text{ \AA}$, odnosno $d_{001} \sim 2,18 - 2,39 \text{ nm}$ (slika 68). Debljina dvosloja linearno raste s brojem n -dodecilnih lanaca, n_c , u strukturi katanionskih kolata (slika 70 b):

$$d_{001}/\text{nm} = 2,14 + 0,03 n_c \quad (R = 0,97592) \quad (21).$$

Vrijednosti debljine dvosloja manje su od duljine kristalografske osi c za pojedine jedinične ćelije. Promjena u debljini lamele može biti posljedica faktora kao su izvjesna ukošenost ugljikovodičnih lanaca PAT između slojeva ionskih grupa, njihova djelomična uklopljenost u organizaciji strukture, promjene konformacije n -dodecilnih lanaca, ili kombinacija svih

pojedinih faktora. Produljenje stranice b s povećanjem broja lanaca na istoj ionskoj grupi u odnosu na DTA–Ch može biti posljedica povećanja širine cijele katanionske PAT DDA–Ch. S druge strane, približno ista duljina stranica b kod DDA–Ch i TDMA–Ch može značiti drugačiju konformaciju lanaca kod TDMA–Ch u odnosu na *cis* položaj lanaca DDA–Ch.¹²¹ Naime poznato je da trolančana kvaterna amonijeva sol poprima oblik u kojem se dva lanca smještaju međusobno u *cis* položaj, dok je treći lanac u odnosu na njih u *trans* položaju.¹²¹ U skladu s time, *trans* položaj lanaca omogućava smanjenje steričkih odbijanja između lanaca, što ujedno i ne uzrokuje pretjerane razlike u duljini stranice b između DDA–Ch i TDMA–Ch. Pri tome, *trans* položaj lanaca uzrokuje i povećanje u debljini lamele.



Slika 71. Pretpostavljeni fragment pakiranja istraživanih katanionskih PAT. Shema predstavlja pakiranje DTA–Ch. Stuktura upućuje na dvoslojno pakiranje u tipu "sendviča".

Kod dimernog kolatnog katanionika, mora se uzeti u obzir i drugačija geometrija samih kvaternih amonijevih PAT, te rezultirajuća arhitektura katanionske PAT, koja sadrži dva kolatna aniona. Poznato je da se zbog etilenske razmaknice u dimernim i oligomernim PAT koja je kratka, javljaju jaka elektrostatska međudjelovanja, ali i steričke smetnje u sloju ionskih grupa,²⁹¹ ali isto tako i sama arhitektura sklopa upućuje na moguća odbijanja u slojevima steroidnog kostura i dodecilnih lanaca. U skladu s time, razmaknica poprima anti-konformaciju, a dodecilni lanci se nalaze u *trans* konfiguraciji s obzirom na ramaknicu,²⁹² što može utjecati na debljinu dvosloja ali i na kut ukošenosti kod Dimer–Ch. Za potvrdu pretpostavljenih struktura trebale bi se riješiti kristalne strukture metodom rentgenske difrakcije na monokristalu ili izraditi molekulski modeli pomoću kvantnokemijskih računa.

Tablica 7. Millerovi indeksi, hkl , difrakcijski kutovi, 2θ , te međumrežne udaljenosti, d , dobiveni metodom WAXD za RT faze katanionskih kolata.

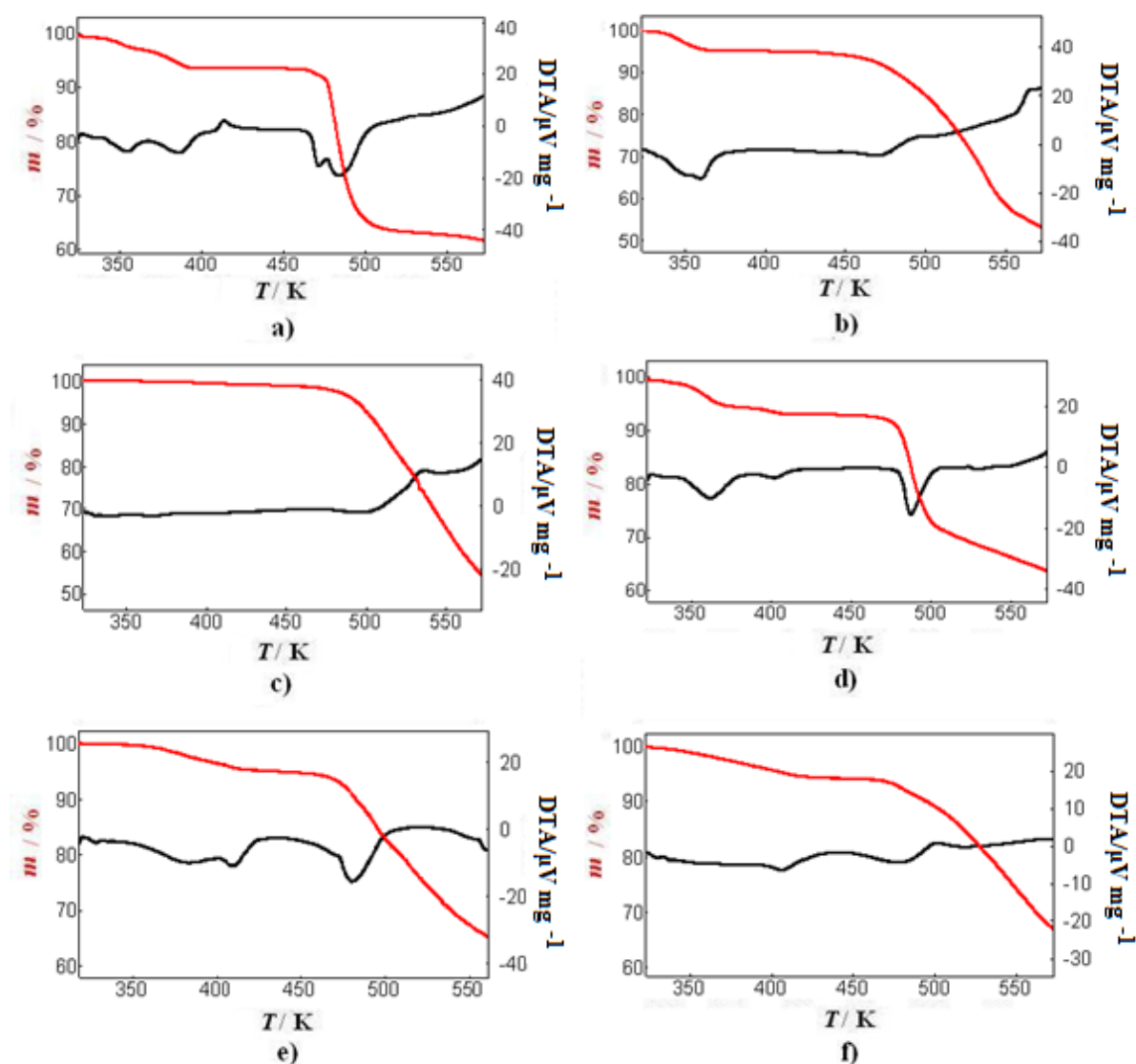
DTA–Ch			DDA–Ch			TDMA–Ch		
hkl	$2\theta/^\circ$	$d/\text{Å}$	hkl	$2\theta/^\circ$	$d/\text{Å}$	hkl	$2\theta/^\circ$	$d/\text{Å}$
(001)	4,05	21,79	(001)	4,00	21,98	(001)	3,92	22,41
(0 $\bar{1}$ 1)	6,90	12,76	(012)	4,06	21,16	(012)	7,70	11,45
(010)	8,50	10,39	(011)	6,50	13,58	(010)	9,06	9,75
(100)	9,15	9,66	(013)	7,08	12,44	(004)	11,16	7,92
($\bar{1}$ $\bar{1}$ 1)	10,25	8,62	(002)	8,10	10,90	(102)	11,92	7,42
(003)	12,00	7,36	(010)	9,42	9,37	(10 $\bar{1}$)	12,42	7,09
(1 $\bar{1}$ 3)	13,60	6,50	(024)	11,00	8,03	(1 $\bar{2}$ $\bar{2}$)	13,02	6,79
(0 $\bar{2}$ 4)	14,40	6,14	(102)	11,94	7,40	(103)	13,24	6,67
($\bar{1}$ $\bar{1}$ 4)	15,15	5,84	(1 $\bar{1}$ 0)	12,33	7,17	(1 $\bar{1}$ 2)	13,58	6,51
(1 $\bar{2}$ 2)	15,90	5,56	(0 $\bar{1}$ 1)	12,82	6,89	(1 $\bar{1}$ 4)	16,54	5,35
(1 $\bar{2}$ 3)	16,55	5,35	(1 $\bar{1}$ 2)	14,32	6,17	(025)	17,14	5,17
(1 $\bar{2}$ 4)	17,85	4,96	(1 $\bar{2}$ 1)	15,54	5,69	(1 $\bar{2}$ 5)	18,00	4,92
($\bar{1}$ 04)	18,40	4,81	(004)	16,27	5,44	(2 $\bar{2}$ 0)	18,74	4,73
(120)	19,05	4,66	(116)	17,02	5,19	(2 $\bar{2}$ 3)	19,82	4,47
($\bar{1}$ 13)	21,00	4,23	(113)	17,91	4,94	(2 $\bar{1}$ 2)	20,12	4,41
($\bar{1}$ $\bar{1}$ 6)	21,75	4,08	(1 $\bar{3}$ 4)	18,81	4,70	(2 $\bar{2}$ 2)	22,00	4,04
(1 $\bar{1}$ 6)	22,51	3,95	(1 $\bar{1}$ 4)	19,78	4,48	(006)	23,94	3,71
($\bar{2}$ 25)	23,50	3,78	(0 $\bar{1}$ 3)	20,52	4,32	(214)	25,14	3,54
(122)	24,95	3,57	(136)	22,39	3,96	(3 $\bar{2}$ 2)	28,08	3,17
(2 $\bar{2}$ 5)	25,61	3,47	(049)	22,94	3,87			
($\bar{2}$ 33)	26,50	3,35	(1,3,10)	24,48	3,64			
($\bar{2}$ 27)	27,82	3,20	(2 $\bar{2}$ 1)	25,35	3,51			
(024)	30,50	2,93	(11 $\bar{2}$)	26,50	3,36			
($\bar{2}$ 45)	31,40	2,85	(2 $\bar{3}$ 3)	27,12	3,28			
(0 $\bar{5}$ 9)	35,00	2,56	(227)	27,78	3,21			
($\bar{2}$ 57)	37,05	2,42	(0,4,12)	28,84	3,09			
			(0,4,13)	31,80	2,81			
			(2,3,12)	33,60	2,66			
			(041)	34,72	2,59			
			(3 $\bar{1}$ 3)	35,72	2,51			
			(1, $\bar{6}$, $\bar{1}$ 4)	38,54	2,33			
			(2 $\bar{6}$ 5)	40,21	2,25			
			(1, $\bar{4}$, $\bar{1}$ 4)	41,44	2,18			
			(2 $\bar{7}$ 7)	44,58	2,03			
			(3 $\bar{5}$ 9)	47,02	1,93			
			(0,9,19)	51,88	1,76			

Tablica 8. Millerovi indeksi, hkl , difrakcijski kutovi, 2θ , te međumrežne udaljenosti, d , dobiveni metodom WAXD za RT faze katanionskih kolata.

Dimer–Ch			Trimer–Ch			Tetramer–Ch		
hkl	$2\theta/^\circ$	$d/\text{Å}$	hkl	$2\theta/^\circ$	$d/\text{Å}$	hkl	$2\theta/^\circ$	$d/\text{Å}$
(001)	3,68	23,88	(001)	4,05	21,77	(001)	3,74	23,62
(010)	4,82	18,26	(010)	6,66	13,25	(010)	4,36	20,24
(002)	7,46	11,83	(011)	8,78	10,07	(011)	6,85	12,89
(0 $\bar{2}$ 1)	8,76	10,06	(100)	10,17	8,69	(020)	8,79	10,05
(0 $\bar{2}$ 2)	9,46	9,33	(101)	11,44	7,73	(012)	10,12	8,73
(100)	10,39	8,51	(012)	11,89	7,44	(110)	12,38	7,14
(003)	11,12	7,94	($\bar{1}$ 02)	12,25	7,22	($\bar{1}$ 21)	12,83	6,89
(1 $\bar{1}$ 0)	11,96	7,39	(0 $\bar{2}$ 1)	12,91	6,85	($\bar{1}$ 12)	13,62	6,49
($\bar{1}$ 02)	12,41	7,12	($\bar{1}$ 11)	13,53	6,54	(0 $\bar{3}$ 4)	15,25	5,80
(0 $\bar{3}$ 1)	13,38	6,61	(1 $\bar{1}$ 2)	14,76	6,00	(0 $\bar{4}$ 1)	16,38	5,41
(112)	14,60	6,06	(0 $\bar{1}$ 4)	15,60	5,67	($\bar{1}$ 12)	17,63	5,03
(1 $\bar{2}$ 2)	15,29	5,80	(112)	15,87	5,58	($\bar{1}$ 14)	18,18	4,87
(1 $\bar{2}$ 3)	16,64	5,32	($\bar{1}$ 23)	16,59	5,34	($\bar{1}$ 21)	19,96	4,67
(0 $\bar{4}$ 3)	17,96	4,93	(1 $\bar{1}$ 3)	16,99	5,21	($\bar{1}$ 22)	20,79	4,27
(1 $\bar{2}$ 5)	18,85	4,70	($\bar{1}$ 13)	17,89	4,95	(042)	21,88	4,06
(0 $\bar{1}$ 6)	20,90	4,25	(121)	19,81	4,48	($\bar{1}$ 14)	22,66	3,92
($\bar{2}$ 21)	21,30	4,16	(1 $\bar{2}$ 3)	20,84	4,26	(151)	23,77	3,74
(0 $\bar{5}$ 1)	22,94	3,87	($\bar{1}$ 31)	21,84	4,06	(143)	25,14	3,54
($\bar{1}$ 54)	23,26	3,82	($\bar{2}$ 03)	22,51	3,94	(212)	26,60	3,35
(2 $\bar{1}$ 3)	24,38	3,65	($\bar{2}$ 23)	23,19	3,83			
(1 $\bar{2}$ 7)	24,78	3,56	(2 $\bar{1}$ 2)	23,80	3,73			
(204)	26,45	3,37	($\bar{2}$ 13)	25,10	3,54			
($\bar{2}$ 46)	28,42	3,14	(2 $\bar{1}$ 3)	25,61	3,47			
(1 $\bar{2}$ 8)	30,58	2,92	($\bar{2}$ 31)	26,49	3,36			
($\bar{1}$ 53)	33,26	2,69	($\bar{1}$ 44)	27,27	3,26			
			(0 $\bar{2}$ 8)	31,49	2,84			
			($\bar{3}$ 12)	32,87	2,72			
			($\bar{1}$ 35)	34,37	2,60			
			($\bar{3}$ 42)	37,68	2,38			
			(049)	38,92	2,31			
			(1 $\bar{6}$ 4)	42,19	2,14			
			(316)	43,64	2,07			

4.1.3. Termičko ponašanje krutih katanionskih kolata

Uzorci katanionskih kolata su podvrgnuti TGA-DTA analizi od 300 do 600 K, s ciljem utvrđivanja temperaturnih intervala u kojima su uzorci stabilni. Blagi pad mase u iznosu od 4 – 6 % kod većine istraženih katanionskih kolata odgovara kompletnoj dehidraciji, a vrijedi za temperaturno područje: kod DTA–Ch 340 – 390 K (DTA analiza 353 K); kod DDA–Ch 330 – 360 K (DTA 350 K); kod Dimer–Ch 330 – 370 K (DTA 360 K); kod Trimer–Ch 353 – 415 K (DTA 380 K); kod Tetramer–Ch 353 – 415 K (slika 72).



Slika 72. Termogrami (crvena linija) i DTA krivulje (crna linija) za katanionske kolate: a) DTA–Ch; b) DDA–Ch; c) TDMA–Ch; d) Dimer–Ch; e) Trimer–Ch; f) Tetramer–Ch.

Ostali endotermni maksimumi uočeni DTA analizom, bez detektiranog pada mase u TGA krivulji odgovaraju faznim prijelazima koji će kasnije biti detaljnije objašnjeni. Najznačajniji pad mase uzoraka varira kod svakog katanionskog kolata (slika 72), ali jednoznačno odgovara degradaciji uzoraka, koja se odvija u jednom ili u više stupnjeva. Tome u prilog ide činjenica da pad mase u TGA krivulji NaCh iznad 523 K odgovara pirolizi ove molekule, odnosno dekarboksilaciji, a iznad 600 K dolazi do raspada cijelog steroidnog kostura.²⁹³ Detaljnija informacija vezana uz najznačajniji pad mase uzoraka, uključujući temperaturni interval prema TGA krivulji, temperaturu tranzicije prema DTA maksimumima, te točan postotak gubitka mase uzoraka, prikazana je u tablici 9.

Tablica 9. Temperaturno područje s istaknutim padom mase tijekom termogravimetrijske analize. Temperatura tranzicije, T_{trans} , je točka infleksije TGA krivulje u području pada mase, a određena je pomoću DTA signala, a Δm je pad mase uzorka u odnosu na početnu masu uzorka m_0 .²⁸⁵

Katanionska PAT	Temperaturno područje/K	T_{trans}/K	$\Delta m/m_0$
DTA–Ch	473 – 515	485	0,27
DDA–Ch	460 – 550	515	0,37
TDMA–Ch	483 – ...		> 0,40
Dimer–Ch	473 – 500	485	0,20
Trimer–Ch	473– 550	505	0,30
Tetramer–Ch	473 – ...		> 0,30

Termičko ponašanje sintetiziranih katanionskih kolata dalje je ispitivano kombinacijom komplementarnih tehnika. Optičkim polarizacijskim mikroskopom detektirane su tekture formirane tijekom termičkog tretmana, a DSC metodom odredila se priroda faznih prijelaza, uključujući polimorfizam i termotropni mezomorfizam. Odgovarajuće temperature i termodinamički parametri faznih prijelaza prikazani su u tablici 10. Kod uzoraka kojima TGA-DTA i DSC metodom nije ustanovljena paralelna dekompozicija i izotropizacija, snimljeni su temperaturno ovisni IR spektri, koji su dali dvije bitne informacije; strukturne promjene uzoraka u kvalitativnom smislu, te fazne prijelaze odnosno temperature, koji su odraz pomaka ili promjena intenziteta spektralnih obilježja.²³⁰

Tablica 10. Temperature, T/K , promjene reakcijske entalpije, $\Delta_r H/kJ mol^{-1}$, i entropije, $\Delta_r S/J mol^{-1} K^{-1}$, faznih prijelaza odgovarajućih katanionskih PAT.²⁸⁵

Spoj	Ciklus grijanja			Ciklus hlađenja		
	T/K	$\Delta_r H/kJmol^{-1}$	$\Delta_r S/JK^{-1}mol^{-1}$	T/K	$\Delta_r H/kJmol^{-1}$	$\Delta_r S/JK^{-1}mol^{-1}$
DTA–Ch	326,9	8,1	24,8	464,7**	-0,9	-2,0
	360,9	12,1	33,6			
	399,9	19,5	48,7			
	466,1	1,4	3,5			
DDA–Ch	324,8	1,2	3,5	Dekompozicija		
	360,9*	70,9	196,6			
	474,0	26,4	55,7			
TDMA–Ch	320,4	12,5	39,1	Usporena kristalizacija (24 h)		
	440,5	0,03	0,1			
Dimer–Ch	369,5	26,4	71,4	Dekompozicija		
	424,7	5,6	13,2			
	470,0	54,2	112,9			
Trimer–Ch	374,1	5,2	13,9	450,01**	-1,2	-2,66
	411,2	26,5	64,4			
	456,5	1,5	3,3			
Tetramer–Ch	336,5	4,1	12,2	Usporena kristalizacija (72 h)		
	403,8	47,3	117,2			
	452,8	2,3	5,1			

*dvostruki maksimum

**kompletna kristalizacija nakon 48 h

Tablica 11 prikazuje asignaciju funkcionalnih skupina odgovarajućih katanionskih PAT na sobnoj temperaturi (RT), koji će pomoći u daljnjoj interpretaciji ponašanja karakterističnih vrpca s promjenom temperature. Spektri snimljeni na sobnoj temperaturi, uz vrpce koje su karakteristika kolatnog aniona i kvaternih amonijevih soli čija je pojava u IR spektru očekivana, sadrže i neka neočekivana ali interesantna spektralna obilježja kolatnog aniona. Naime, spektri sadrže vrpca na $3036 cm^{-1}$, koja bi trebala odgovarati istežnoj vibraciji $=CH_2$ kolatnog aniona.²⁸⁵ Dodatno, u spektralnoj regiji u kojoj obično dvostruke veze generiraju signal, pojavljuje se široka vrpca u IR spektru svih istraženih spojeva, na oko $1655 cm^{-1}$ odnosno $1655 cm^{-1}$, koja bi se mogla pripisati istežanjima $C=C$ segmenta. Isto tako moguće je da se vrpca na oko $1740 cm^{-1}$ generirala zbog prisutnosti karbonilne grupe. Uočeni signali

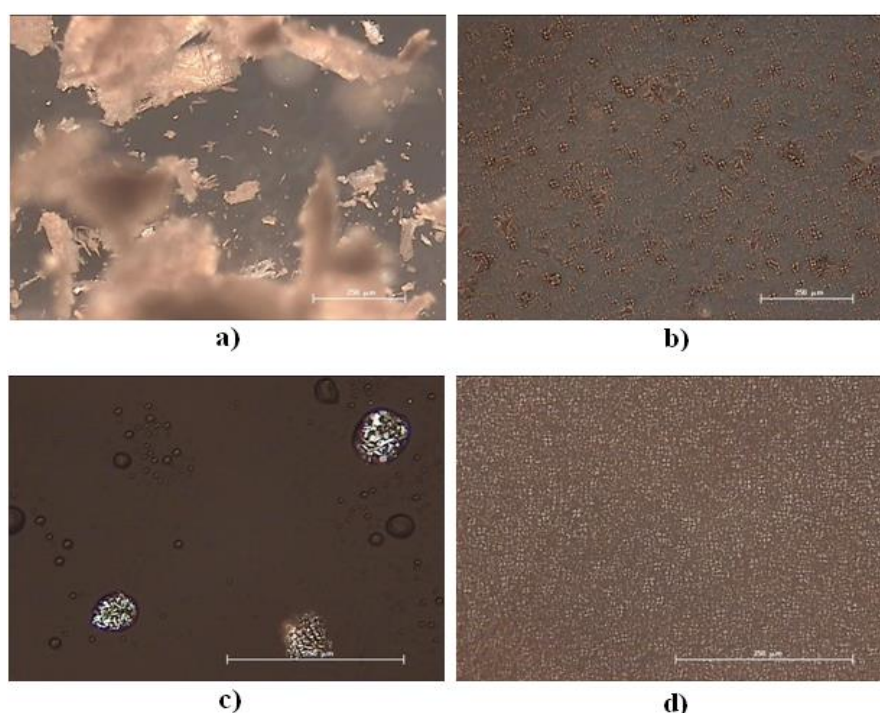
mogli bi upućivati na keto-enolnu ravnotežu unutar aniona kolata. Budući da kolat posjeduje tri hidroksilne grupe, najvjerojatnije je uključena OH skupina smještena na C12 poziciji (asignacija C atoma prikazana u prethodnom potpoglavlju) koja je u kontaktu s C12, C13 i C18 segmentima, te zajedno s metilnom grupom na poziciji C18 doprinosi ovoj ravnoteži. Promjene u apsorbanaciji bazne linije proučavane su mjerenjima apsorbanacije pri 2000 cm^{-1} , budući pri tom valnom broju nije uočena apsorbanacija karakterističnih vrpce istraživanih spojeva. U skladu s IR i DSC podacima, promjene u strukturi uzoraka praćene su i WAXD metodom kod uzoraka čija dekompozicija nije detektirana paralelno s izotropizacijom, pri čemu su svakoj detektiranoj fazi određeni parametri jedinične ćelije i odgovarajući kristalografski sustav.²⁸⁵

Tablica 11. Prikaz funkcionalih skupina katanionika asigniranih prema IR spektrima na RT. Intenziteti vrpce su označeni kao vs - izrazito jak, s - jak, m - srednje jak, w - slab, vw - izrazito slab, b - širok. Vibracije karakterističnih skupina označene su grčkim slovima v - istezna vibracija (v_{as} antisimetrična, v_s simetrična); δ - deformacijska vibracija; γ - savijanja.²⁸⁵

DTA–Ch	TDMA–Ch	Trimer–Ch	Tetramer–Ch	Asignacija
3359 s, b	3400 m, b	3359 s, b	3359 s, b	$\nu(\text{OH})$
3036 vw		3036 vw	3036 vw	$\nu(=\text{CH}_2)$
2958 m	2955 m	2958 m	2958 m	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$
2926 vs	2925 vs	2926 vs	2926 vs	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$
2871 m	2872 m	2871 m	2871 m	$\nu_s(\text{CH}_3)$
2855 s	2854 s	2855 s	2855 s	$\nu_s(\text{CH}_2)$
	1740 m, b			$\nu(\text{C}=\text{O})$
1655 m, b		1655 m, b	1655 m, b	$\nu(\text{C}=\text{C})$
1560 s		1560 s	1560 s	$\nu_{as}(\text{COO}^-)$
1467 m	1467 m	1467 m	1467 m	$\delta(\text{CH}_2)$
1450 vw		1450 vw	1450 vw	$\delta_{as}(\text{CH}_3)$
1438 vw	1437 vw	1438 vw	1438 vw	$\delta(\text{OH})$
1399 m	1399 m	1397 w	1399 m	$\nu_s(\text{COO}^-)$
1375 m	1375 m	1377 m	1375 m	$\delta_s(\text{CH}_3)$
1324 vw	1318 vw	1324 vw	1324 vw	$\nu\text{ C-O}(\text{COO}^-)$
1290 w	1299 vw	1290 w	1290 w	$\nu(\text{CN}^+)$
1090 m	1091 w	1090 m	1090 m	Chv(-C-C-)
1078 m	1080 w	1078 m	1078 m	Chv(-C-C-)
1049 m	1048 w	1049 m	1049 m	Ch $\nu(-\text{C}-\text{C}-)$
983 m	982 w	983 m	983 m	$\gamma(\text{C}=\text{CH}_2)$
913 m	913 w	913 m	913 m	$\gamma(\text{CH}_3)$
780 w	794 w	780 w	780 w	$\gamma(\text{CH}_2)$
724 w	723 w	724 w	724 w	-C-C-C-C-
645 m, b	650 vw	645 m, b	645 m, b	$\gamma(\text{C}=\text{CH}_2)$

4.1.3.1. Katanionski kolati s kvaternim amonijevim solima različitog broja *n*-dodecilnih lanaca na istoj amonijevoj grupi ($n_c = 1 - 3$)

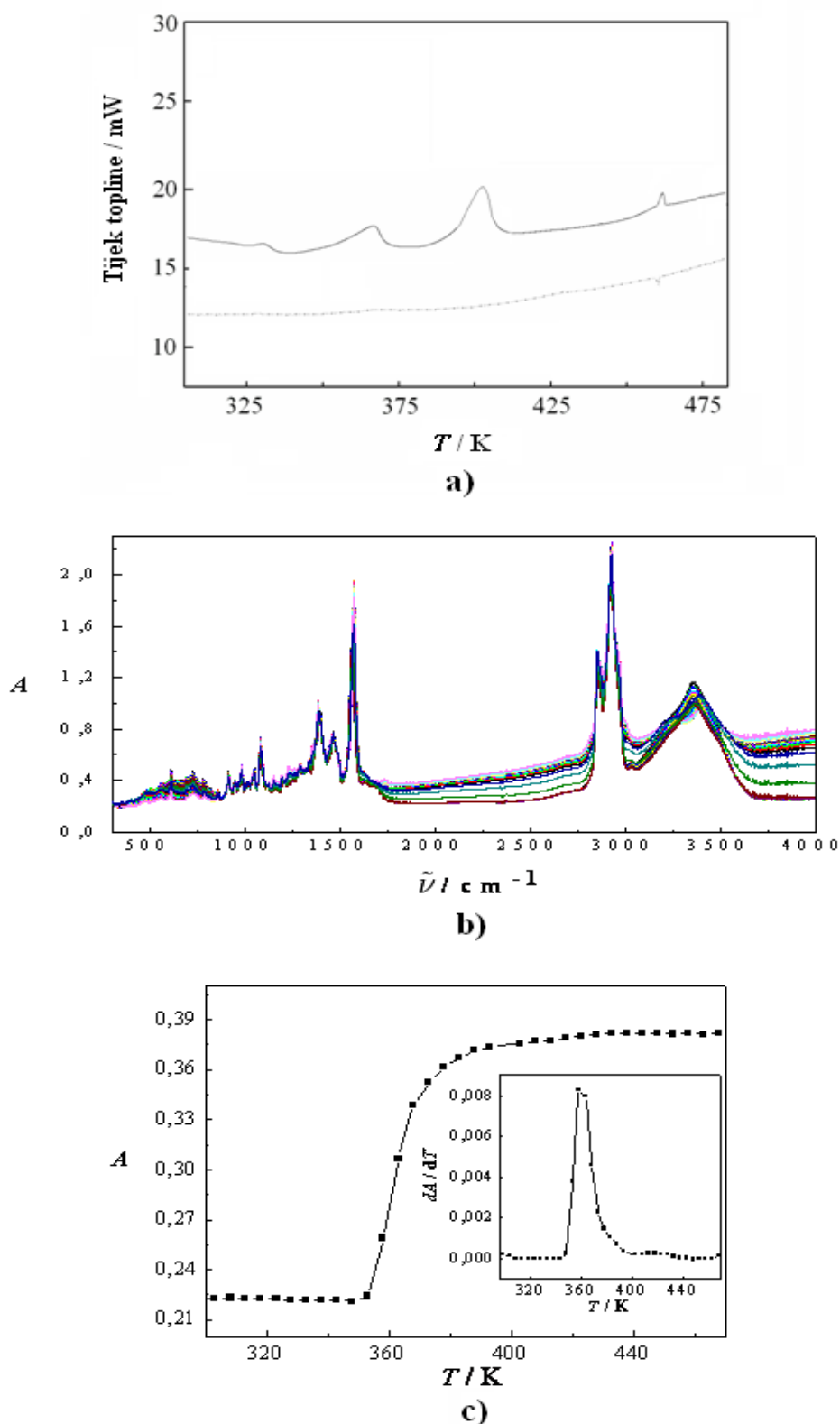
Za razliku od svojeg bromidnog analoga (dodeciltrimetilamonijev bromid, DTAB) koji prolazi kroz samo jedan polimorfni prijelaz prije taljenja,^{211,212} katanionska PAT DTA–Ch (shema 4 a, slika 73 a) pokazuje bogato termičko ponašanje. Endotermni maksimumi na DSC krivulji (slika 74 a) pri temperaturama od 327 K i 361 K, definirani nižim vrijednostima promjena termodinamičkih parametara (tablica 10), mogli bi ukazivati na dehidrataciju i prijelaze povezane sa strukturnim promjenama uzorka.²⁸⁵ Općenito, fazni prijelazi pri nižim temperaturama kod većine molekula obično su odraz raznih krutih polimorfa, kod kojih zbog povećanja molekulskog gibanja s povišenjem temperature, dolazi do promjena u konformaciji molekula, rotacije -C-C- veza i promjene kofiguracije, položaja molekula itd.^{192,196,197} S obzirom na činjenicu da je polimorfizam krutine definiran promjenama unutar same strukture koje obično nisu razorne za cijeli sustav kao npr. izotropizacija,^{192,196,197} takve je promjene rijetko moguće detektirati mikroskopijom, što se desilo i u slučaju DTA–Ch. Stoga je ove fazne prijelaze potrebno pomno promotriti drugim tehnikama i usporediti rezultate.



Slika 73. Mikrografije karakterističnih tekstura katanionske PAT DTA–Ch, snimljene optičkim mikroskopom uz polarizirano svjetlo tijekom termičkog tretmana: **a)** RT; **b)** 400 K; **c)** u ciklusu hlađenja na 463 K; te **d)** 48 h nakon hlađenja na RT. Oznaka predstavlja veličinu objekta od 250 μm .²⁸⁵

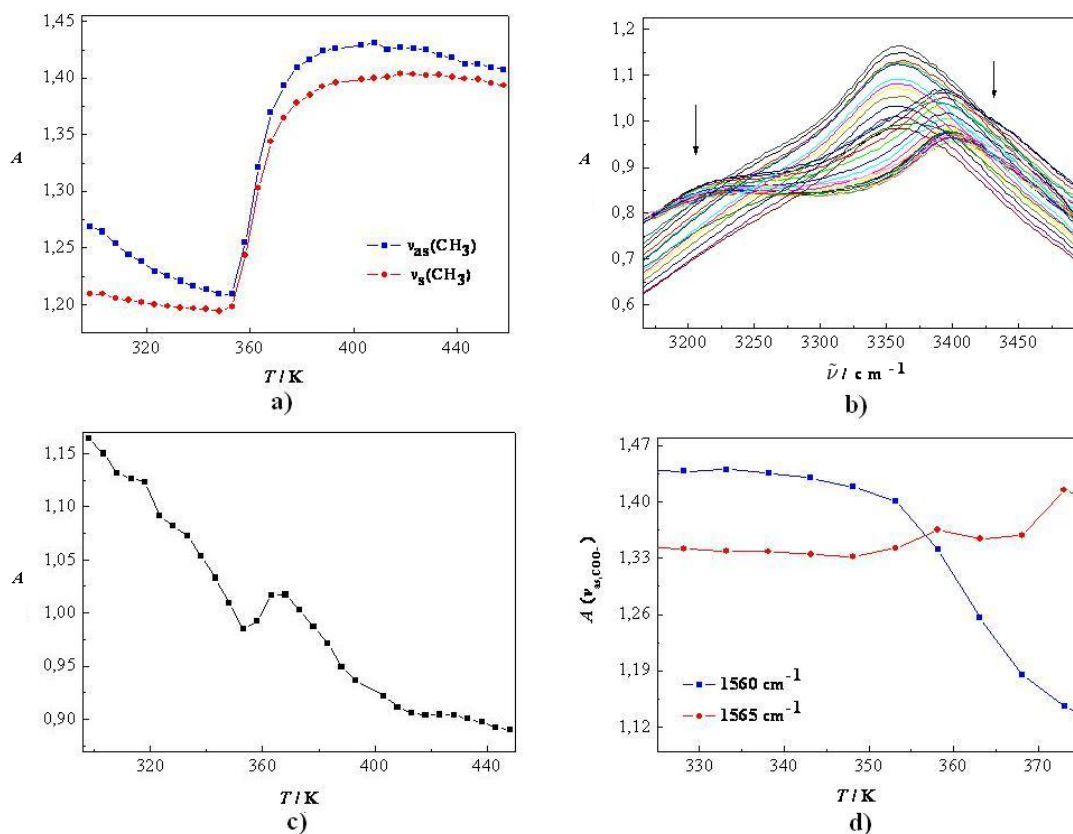
Pri znatno višim temperaturama a prije izotropizacije koja je detektirana na oko 466 K (slika 74 a, tablica 10), ova katanionska PAT sklona je prelasku u fazu tekućeg kristala (LC) na oko 400 K, vidljivu kao nakupine tzv. Malteških križeva²⁸⁵ koje su često odlika smektičkih (SmA) faza²⁹⁴ (slika 73 b), za razliku od bromidnog analoga DTAB koji ne pokazuje sklonost termotropnom mezomorfizmu.²¹¹ Viša temperatura izotropizacije u odnosu na DTAB (439 K),²¹² ukazuje na znatno stabilniju strukturu istraživane katanionske PAT, koja je posljedica jačih elektrostatskih interakcija u sloju ionskih grupa, van der Waalsovih privlačenja unutar hidrofobnih regija, te mreže vodikovih veza koju mogu stvarati karakteristične grupe pojedine kationske i anionske PAT. Hlađenjem uzorka na RT izotropna tekućina na oko 464 K polagano prelazi u Malteške križeve s pojavom prvih znakova kristalizacije (slika 73 c), zbog čega se ovaj katanionik može definirati kao enantiotrop.²⁸⁵ Proces kristalizacije je izuzetno usporen i završava tek nakon 2 dana (48 sati, slika 73 d), a često se povezuje s postojanjem metastabilnih stanja, koja su uzrok duljeg oporavka i formiranja uređene strukture nakon termičke obrade. Ista pojava je prisutna i kod bromidnog analoga DTAB.²¹² Mikroskopijom je ustanovljena pojava manjih Sm konusnih tekstura.²⁹⁴

Fazni prijelazi, definirani kao moguća dehidratacija i/ili promjene u strukturi uzorka uočeni su i DTA analizom (slika 72 a), s odgovarajućim temperaturama od 335 K i 353 K, što je u skladu s rezultatima DSC analize. Blagi pad mase od oko 6 % u temperaturnom području 340 – 390 K na TGA krivulji, obuhvaća detektirani endotermni maksimum na 353 K (DTA), pa se može zaključiti da pri toj temperaturi izlazi voda. IR spektri u temperaturnom području 298 – 473 K za katanionsku PAT DTA–Ch prikazani su na slici 74 b. Promjene u IR baznoj liniji na 2000 cm^{-1} (slika 74 c) nisu detektirale prvi fazni prijelaz, ali je u temperaturnom području 300 – 358 K uočen pad intenziteta vrpce na 2958 cm^{-1} i 2871 cm^{-1} , koje su signali za antisimetrične odnosno simetrične istezne vibracije CH_3 skupina, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ i $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ (slika 75 a), a koje s povišenjem temperature mijenjaju položaj prema nižim valnim brojevima.²⁸⁵ Dodatno, raste intenzitet apsorbancije vrpce vibracija steroidnog kostura, $\nu(\text{C-C})$, na 1090 cm^{-1} i 1078 cm^{-1} . U istom temperaturnom području pada intenzitet vrpce isteznih vibracija hidroksilnih skupina kolatnog aniona, $\nu(\text{OH})$, čiji je signal uočen na 3359 cm^{-1} (slika 75 b).²⁸⁵ Budući da ovaj fazni prijelaz ne prati pad mase, a uočene su blaže promjene karakterističnih vrpce, postoji mogućnost da na ovoj temperaturi (DSC 327 K, DTA 335 K) dolazi do stvaranja strukturnog varijeteta RT faze, kojeg obično ne prate promjene u tipu kristalne strukture tj. stvaranja nove kristalne faze, već blage strukturne promjene, koje



Slika 74. a) DSC krivulja; b) IR spektri u temperaturnom području 298 – 468 K (puna linija je ciklus grijanja, a iscrkana ciklus hlađenja); c) temperaturna ovisnost apsorbancije bazne linije (prije korekcije) na 2000 cm^{-1} katanionske PAT DTA–Ch. Umetak prikazuje prvu derivaciju apsorbancije bazne linije za određivanje temperatura faznih prijelaza.²⁸⁵

se očituju malim pomacima difrakcijskih refleksa. Druga opcija je polimorfni prijelaz, koji obično uključuje promjenu u tipu kristalne faze. U prilog drugom faznom prijelazu, detektiranom na 353 K, ide nagli porast IR bazne linije na 2000 cm^{-1} u temperaturnom intervalu 358 – 400 K (slika 74 c), s maksimumom velike površine na oko 363 K (krivulja prve derivacije IR bazne linije na 2000 cm^{-1} , slika 74 c, umetak). Dodatno, promjene se vide u spektralnim obilježjima pojedinih karakterističnih skupina molekule. Široka vrpca istezne vibracije $\nu(\text{OH})$, dijeli se iznad 363 K na dvije vrpce; prva je na oko 3388 cm^{-1} , druga na 3218 cm^{-1} (slika 75 b). Budući OH skupine kolatnog aniona mogu s molekulama vode stvarati vodikove veze, pad intenziteta vrpce $\nu(\text{OH})$ može biti povezan i s dehidracijom (slika 75 c), dok se vrpce vibracija -C-C- veza steroidnog kostura povezuju u jednu pri dotičnoj temperaturi.²⁸⁵

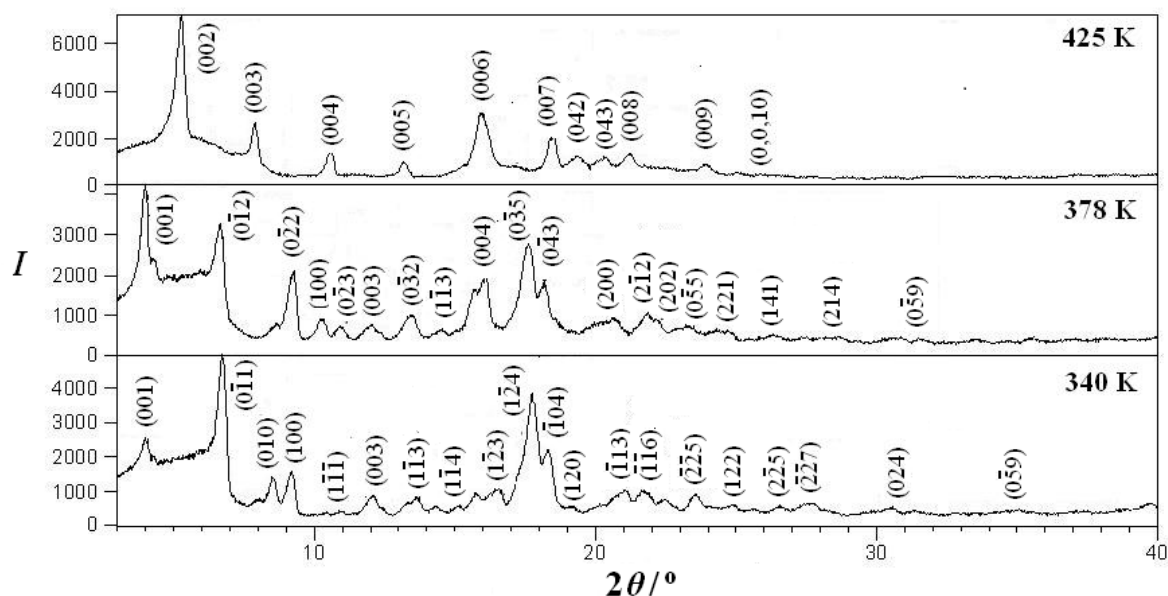


Slika 75. Karakteristične IR vrpce katanionske PAT DTA–Ch: **a)** temperaturna ovisnost vrpce $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ (plavo) i $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ (crveno); **b)** promjena pozicije maksimuma i dijeljenje vrpce $\nu(\text{OH})$; **c)** temperaturna ovisnost $\nu(\text{OH})$; **d)** temperaturno ponašanje vrpce $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$.²⁸⁵

Vrpce antisimetrične odnosno simetrične istezne vibracije CH_3 skupine, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ i $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$, u temperaturnom području 358 – 400 K se pomiču prema nižim valnim brojevima, te mijenjaju intenzitet, koji je naglo raste u temperaturnom intervalu 358 – 400 K (slika 75 a).²⁸⁵ Širokoj vrpci srednjeg intenziteta na 1655 cm^{-1} ($\nu(\text{C}=\text{C})$) koja ne mijenja poziciju, pada intenzitet s povišenjem temperature, te ista nestaje iznad 363 K, što upućuje na činjenicu da se keto-enolna ravnoteža mijenja u sada prevladavajuću keto formu kolatnog aniona.²⁸⁵ Promjene pri temperaturi od 363 K uočene se i kod vrpce antisimetrične istezne vibracije karboksilne grupe kolatnog aniona, $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$, kao što je prikazano na slici 75 d. Vrpca na 1560 cm^{-1} (298 K), prvotno prati pad intenziteta s povišenjem temperature, te pomak na više valne brojeve, pri čemu se detektira lagani porast intenziteta vrpce na 1565 cm^{-1} . Iznad temperature od 363 K prevladava vrpca na 1565 cm^{-1} kojoj i dalje raste intenzitet. Za razliku od antisimetrične, vrpca simetrične istezne vibracije karboksilne grupe kolatnog aniona, $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$, pada intenzitet, i vrpca se pomiče prema nižim valnim brojevima (s 1399 cm^{-1} na 1385 cm^{-1}). Promjena u ovom temperaturnom području uočena je i kod IR vrpce koja odgovara dodeciltrimetilamonijevom kationu, odnosno isteznoj vibraciji $\nu(\text{C}-\text{N}^+)$ na oko 1290 cm^{-1} .²⁸⁵ Ukoliko se prati vrpca $\nu(\text{C}-\text{N}^+)$, uočava se pomak prema višim valnim brojevima, ali i rast intenziteta apsorbancije, što ujedno može biti potvrda jačanja elektrostatske interakcije između kationske i anionske PAT koje grade ovaj spoj. Promjene intenziteta i položaja vrpce $\nu(\text{COO}^-)$, zajedno s pomakom i promjenom intenziteta vrpce $\nu(\text{C}-\text{N}^+)$, uz promjene u isteznim vibracijama hidroksilnih skupina kolata, upućuju na kompletnu dehidrataciju uzorka. Ove promjene događaju se paralelno s nestajanjem široke vrpce istezne vibracije $\nu(\text{C}=\text{C})$ i s promjenama oblika vrpce isteznih vibracija hidroksilnih skupina kolatnog aniona, $\nu(\text{OH})$.²⁸⁵ Promjene bi se mogle objasniti produljenjem veza unutar kolatnog aniona, što je popraćeno keto-enolnom ravnotežom. Kao posljedica javljaju se konformacijske promjene kolatnog aniona, što utječe i na ionsku interakciju s amonijevom grupom, uzrokujući polimorfizam krutine. Prema detektiranim pojavama može se pretpostaviti kako polimorfni prijelaz kruto \rightarrow kruto s paralelnom dehidratacijom uzorka odgovara temperaturi od oko 361 K.

Difrakcijska analiza na polikristalnom materijalu pri velikim kutovima temperaturno je pratila strukturne promjene ovog katanionika. Na slici 76 prikazani su difraktogrami uzorka DTA–Ch, dok su Millerovi indeksi, difrakcijski kutovi, te odgovarajuće vrijednosti međumrežnih udaljenosti na izabranim temperaturama prikazani u tablici 12. Općenito, tijekom promjena temperatura termičkog tretmana uzoraka moguće su pojave pomaka

difrakcijskih maksimuma prema manjim odnosno većim Braggovim kutovima, zatim promjene njihovih intenziteta, a isto tako i promjene vrijednosti međumrežnih razmaka. Na ovaj način mogu se utvrditi fazni prijelazi, a to uključuje i polimorfne promjene, formiranje strukturnih varijeteta te mezomorfizam.



Slika 76. Indeksirani difraktogrami praha uzorka DTA–Ch tijekom termičkog tretmana, s označenim temperaturama.

Difraktogram faze na 340 K DTA–Ch (slika 76) ne razlikuje se bitno od onog na RT, SC_1 faze (slika 68) s mnoštvom hkl refleksa koji označavaju pravilnost tj. periodičnost u sve tri dimenzije. Fazni prijelaz na 326 K nije okarakteriziran gašenjem difrakcijskih maksimuma, iako uzrokuje kod većine refleksa pomake prema manjim ili većim Braggovim kutovima, a time i promjene međumrežnih udaljenosti (tablica 7 i 12). Na ovoj temperaturi nije uočena promjena međumrežne udaljenosti koja odgovara difrakcijskom maksimumu 001, što znači da debljina dvosloja ostaje ista i iznosi $d_{001} = 21,79 \text{ \AA}$. Pri tome prema indeksiranim difrakcijskim maksimumima, ne dolazi do promjena u tipu kristalne rešetke i prostorne grupe (tablica 6 i 13), što znači da na temperaturi od 340 K faza DTA–Ch pripada monoklinskom kristalnom sustavu, prostorne grupe $P2$. Ovakve manje promjene uočene metodom WAXD u skladu su s manjim promjenama termodinamičkih parametara za detektirani fazni prijelaz, te bi isti mogao odgovarati manjim promjenama u strukturi (stvaranje strukturnog varijeteta RT faze, SC_{IV}). U prilog tome idu i rezultati TGA-DTA analize, kojom nije ustanovljen pad mase

kao detekcija evaporacije vode, sve do 353 K, te blaže promjene karakterističnih vrpca isteznih vibracija CH_3 skupina, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ i $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ i vibracija steroidnog kostura, $\nu(\text{C-C})$.²⁸⁵

Tablica 12. Millerovi indeksi, hkl , difrakcijski kutovi, 2θ , te vrijednosti međumrežnih udaljenosti, d , dobiveni metodom WAXD za visokotemperaturne faze DTA–Ch.

$T = 340 \text{ K}$			$T = 378 \text{ K}$			$T = 425 \text{ K}$		
hkl	$2\theta/^\circ$	$d/\text{Å}$	hkl	$2\theta/^\circ$	$d/\text{Å}$	hkl	$2\theta/^\circ$	$d/\text{Å}$
(001)	4,05	21,79	(001)	4,02	21,94	(001)*	1,32	33,22
(0 $\bar{1}$ 1)	6,82	12,94	(0 $\bar{1}$ 2)	6,76	13,05	(002)	5,31	16,61
(010)	8,58	10,29	(0 $\bar{2}$ 1)	9,18	9,63	(003)	7,91	11,16
(100)	9,20	9,60	(0 $\bar{2}$ 2)	9,29	9,51	(004)	10,69	8,27
($\bar{1}$ $\bar{1}$ 1)	10,95	8,07	(100)	10,34	8,55	(005)	13,15	6,72
(003)	12,14	7,29	(0 $\bar{2}$ 3)	10,96	8,07	(006)	15,86	5,58
(1 $\bar{1}$ 3)	13,68	6,47	(003)	12,05	7,34	(111)	17,15	5,16
(0 $\bar{2}$ 4)	14,35	6,17	(0 $\bar{3}$ 2)	13,57	6,52	(026)	18,36	4,83
($\bar{1}$ $\bar{1}$ 4)	15,18	5,83	(1 $\bar{1}$ 3)	14,52	6,09	(007)	18,59	4,77
(1 $\bar{2}$ 2)	15,78	5,61	(013)	15,67	5,65	(042)	19,31	4,59
(1 $\bar{2}$ 3)	16,62	5,33	(004)	16,11	5,50	(043)	20,37	4,35
(1 $\bar{2}$ 4)	17,73	4,99	(0 $\bar{3}$ 5)	17,71	5,00	(008)	21,29	4,17
($\bar{1}$ 04)	18,47	4,80	(0 $\bar{4}$ 3)	18,23	4,86	(009)	24,01	5,00
(120)	19,17	4,62	(200)	20,70	4,29	(117)	25,08	4,86
($\bar{1}$ 13)	21,11	4,20	(2 $\bar{1}$ 2)	21,84	4,06	(0,0,10)	26,64	4,29
($\bar{1}$ $\bar{1}$ 6)	21,69	4,09	(202)	22,26	3,99	(152)	28,93	4,06
(1 $\bar{1}$ 6)	22,51	3,94	(0 $\bar{5}$ 5)	23,34	3,81	(138)	30,29	3,99
($\bar{2}$ $\bar{2}$ 5)	23,60	3,76	(221)	24,72	3,60	(10,1,1)	31,79	3,81
(122)	24,88	3,57	(141)	26,26	3,39	(069)	37,19	3,60
(2 $\bar{2}$ 5)	25,61	3,47	(214)	28,70	3,11	(083)	38,59	3,39
($\bar{2}$ $\bar{3}$ 3)	26,52	3,36	(1 $\bar{6}$ 2)	30,85	2,89			
($\bar{2}$ $\bar{2}$ 7)	27,82	3,20	(0 $\bar{5}$ 9)	31,55	2,83			
(024)	30,55	2,92	(117)	33,48	2,67			
($\bar{2}$ $\bar{4}$ 5)	31,35	2,85	(053)	35,49	2,52			
(0 $\bar{5}$ 9)	34,90	2,57	(243)	36,90	2,43			
($\bar{2}$ $\bar{5}$ 7)	37,16	2,41						

Izraženije promjene difrakcijske slike uočene su nakon detektiranog faznog prijelaza na oko 360 K prema DSC analizi. Difraktogram visokotemperaturne faze na 378 K (slika 76) razlikuje se od prethodnog u položaju i intenzitetu refleksa. Ovaj fazni prijelaz (360 K) uzrokuje pomak 001 i 003 refleksa prema manjim Braggovim kutovima, porast intenziteta istih, što znači da raste i debljina dvosloja koja sada iznosi $d_{001} = 21,94 \text{ Å}$. Istovremeno se

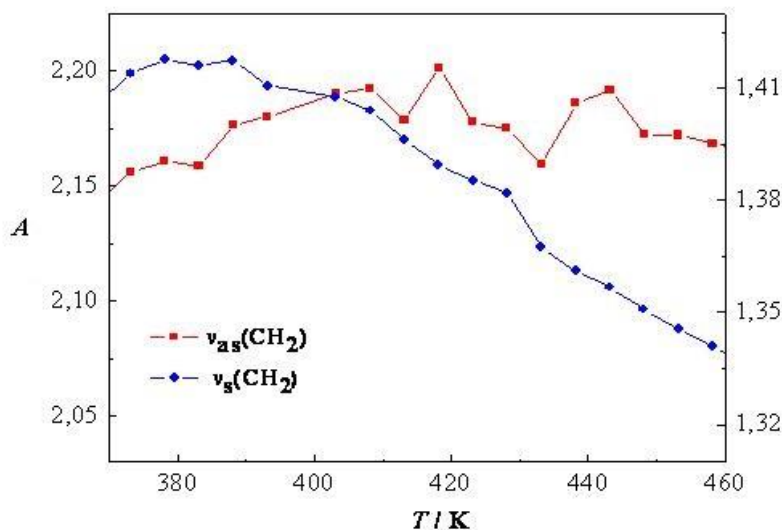
pojavljuje difrakcijski maksimum koji je indeksiran kao 004 refleks (tablica 12), što upućuje na sve uređeniju dvoslojnu fazu. Pri tome se većina *hkl* refleksa gase, ili mijenjaju svoj položaj, dok istovremeno nastaje mnoštvo *0kl* refleksa, koju upućuju na porast uređenosti strukture u dvije dimenzije, odnosno na porast 2D periodičnosti (tablica 12). Promjene u poziciji i relativnim intenzitetima difrakcijskih linija upućuje na rearanžiranje u kristalnoj ćeliji, moguće promjene u konformacijama i orijentaciji molekula. Polimorfna promjena popraćena dehidratacijom (stvaranje faze SC₂), kao posljedicu ostavlja i promjenu u *P2*₁ prostornu grupu, što znači da se simetrija molekula mijenja, dok kristalografski sustav ostaje isti (tablica 13).

Tablica 13. Parametri jedinične ćelije visokotemperaturnih faza katanionika DTA–Ch dobivenih pomoću WAXD.

<i>T/K</i>	Kristalografski sustav, prostorna grupa	Parametri jedinične ćelije					
		<i>a/Å</i>	<i>b/Å</i>	<i>c/Å</i>	$\alpha/^\circ$	$\beta/^\circ$	$\gamma/^\circ$
340	Monoklinski, <i>P2</i>	9,7(4)	13,4(6)	28,3(5)	90,0(4)	94,06(7)	90,00(5)
378	Monoklinski, <i>P2</i> ₁	8,565(9)	19,57(2)	26,21(4)	90,00	90,00(2)	90,00
425	Rompski, <i>C222</i>	5,48(3)	19,08(3)	33,39(6)	90,00	90,00	90,00

S daljnjim povišenjem temperature u TGA krivulji nije detektiran pad mase u rasponu 390 – 473 K, dok su dva endotermna maksimuma prisutna na DTA krivulji u istom temperaturnom području, na temperaturama od 395 K i 465 K, što je u skladu s kalorimetrijskim podacima dobivenih DSC-om (slika 74 a, tablica 10) i fenomenima uočenim mikroskopijom.²⁸⁵ Formiranje LC faza iz krutine podrazumijeva prijelaz u djelomično tekuće stanje, a uz promjene u strukturi, sa sobom ostavlja kao posljedicu slobodnije gibanje molekula unutar sustava i slabljenje veza između molekula, što se kao i kod polimorfizma može uočiti kao promjene u intenzitetu i položaju IR vrpce. U prilog formiranju LC faza ide blagi porast IR bazne linije na 2000 cm⁻¹ detektiran iznad 400 K, s maksimumom na oko 415 K na krivulji prve derivacije IR bazne linije na 2000 cm⁻¹ (slika 74 c). Od spektralnih obilježja karakterističnih skupina ovog katanionika, u temperaturnom području 400 – 460 K, zabilježena je daljnja separacija i smanjenje intenziteta vrpce istežne vibracije $\nu(\text{OH})$ (slika 75 b i c), porast intenziteta i pomak prema višim valnim brojevima vrpce antisimetrične istežne

vibracije $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ (slika 75 d), smanjenje intenziteta i pomak prema nižim valnim brojevima vrpce $\nu_s(\text{COO}^-)$.²⁸⁵

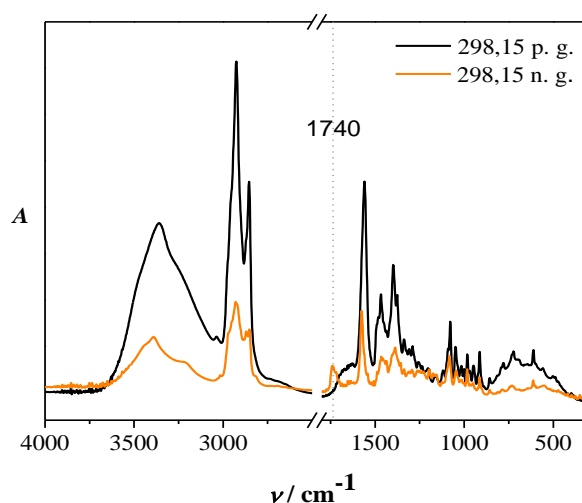


Slika 77. Temperaturna ovisnost vrpki simetričnih i antisimetričnih vibracija CH_2 skupina: crveno, $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ i plavo, $\nu_s(\text{CH}_2)$ za temperaturno područje 370 – 460 K.²⁸⁵

Nadalje, promjene u intenzitetu i položaju vrpki antisimetrične odnosno simetrične istežne vibracije $\nu_{as}(\text{CH}_3)$ i $\nu_s(\text{CH}_3)$, su neznatne ili male u ovom temperaturnom intervalu (slika 75 a), ukazujući da fazne promjene koje nastupaju bitno manje utječu na njih. S druge strane, antisimetrične odnosno simetrične istežne vibracije CH_2 skupina, $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ i $\nu_s(\text{CH}_2)$, podložne su većim promjenama.²⁸⁵ Vrpca $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ prati pomak prema višim valnim brojevima, dok vrpca simetrične istežne vibracije $\nu_s(\text{CH}_2)$ konstantno pada intenzitet u intervalu 390 – 460 K (slika 77). Dodatno, na oko 393 K dolazi i do promjena u intenzitetu vrpki vibracija steroidnog kostura, $\nu(\text{C-C})$, dok pri višim temperaturama, vrpca gubi intenzitet.²⁸⁵ Iz ovog proizlazi da su vrpce istežnih vibracija CH_2 skupina i steroidnog kostura znatno osjetljivije na fazne prijelaze koji se događaju u dotičnom temperaturnom području, odnosno formiranje LC faza i kasniju izotropizaciju prate vibracije CH_2 jedinica dodecilnih lanaca i cijelog steroidnog kostura. To je u skladu s činjenicom da potpunom narušavanju poretka molekula unutar rešetke, odnosno prelasku u izotropnu tekućinu, prethodi pojačano termičko gibanje u slojevima alkilnih lanaca i susjednih hidrofobnih dijelova koji grade sloj, zatim intramolekulske konformacijske promjene molekula, i gubitak orijentacijske i pozicijske urednosti, i posljedično, promjena organizacije ionskih slojeva.^{192,196,197}

Difraktogram DTA–Ch na 425 K (slika 76) ide u prilog faznom prijelazu koji je definiran kao formiranje LC faza. Naime, usporedbom difrakcijskih slika faza na 378 K i 425 K (slika 76, tablica 12), može se zaključiti kako ovaj fazni prijelaz uzrokuje potpuno gašenje većine *hkl* i *OkI* refleksa difrakcijskih linija detektiranih na 378 K. Pojavljuju se oštri difrakcijski *00l* maksimumi do 10-tog reda, čiji je odnos recipročnih vrijednosti međumrežnih udaljenosti karakterističan za periodičnu uređenost dugog doseg. Dodatno, difrakcijski maksimum čija je međumrežna udaljenost određena kao debljina dvosloja d_{001} , pomiče se prema puno manjim Braggovim kutovima, te iz tog razloga nije detektiran ovom metodom. Računom je dobivena približna vrijednost lamelne debljine Sm faze i iznosi $d_{001} = 33,22 \text{ \AA} \sim 3,32 \text{ nm}$, što znači da je ista znatno veća za LC fazu, u odnosu na RT tj. kristalnu fazu DTA–Ch. Gibanje fleksibilnih lanaca i njihova promjena položaja, te promjena kuta ukošenosti molekula razlog su povećanju debljine dvosloja. Pomak svih refleksa *00l* prema manjim difrakcijskim kutovima upućuje na povećanje odgovarajućih međumrežnih udaljenosti, što uzrokuje i povećanje jedinične ćelije u smjeru osi *c* (tablica 13). Difraktogram je okarakteriziran i pojavom 111 i 117 refleksima koji definiraju dvosloj.

IR spektar uzorka ohlađenog skladištenjem na zraku oko jedan sat, sadrži vrpcu na 1740 cm^{-1} koju najvjerojatnije generiraju istežne vibracije karbonilne grupe, $\nu(\text{C}=\text{O})$ kao što je prikazano na slici 78. Detektirana bi se promjena mogla objasniti hlađenjem uzokovanim pomakom keto-enolne ravnoteže u prevladavajuću keto formu.²⁸⁵

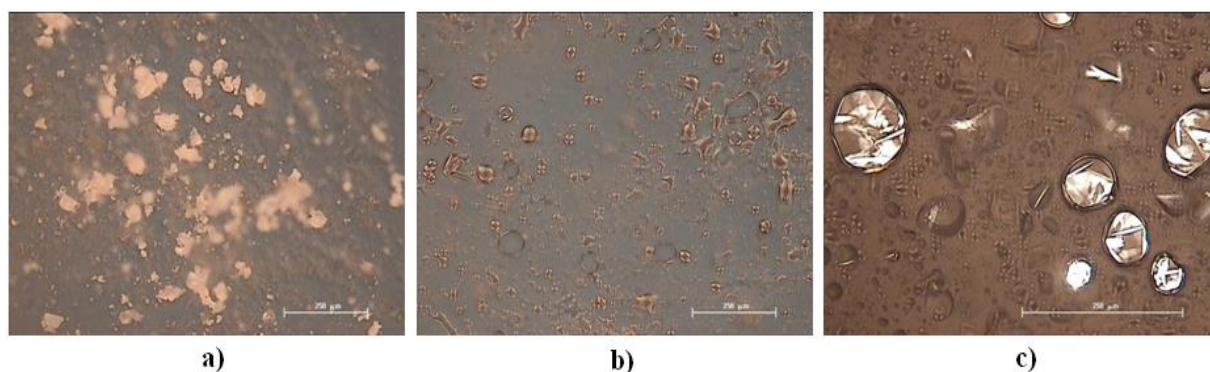


Slika 78. IR spektar DTA–Ch snimljen prije (p.g.) i nakon (n.g.) termičkog tretmana.²⁸⁵

U skladu s navedenim rezultatima, termičko ponašanje dodeciltrimetilamonijevog kolata, DTA–Ch, može se opisati formiranjem strukturnog varijeteta RT faze SC_{1v} , i polimorfizmom krutine (SC_2) te mezomorfizmom u grijanju i hlađenju, odnosno na slijedeći način:

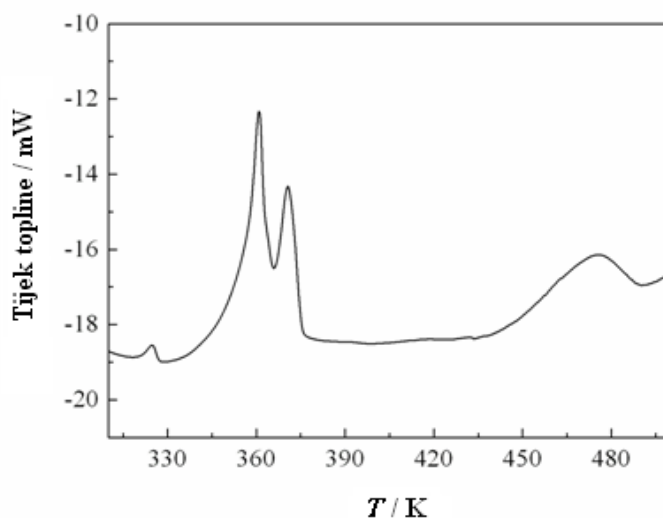


Uvođenje drugog dodecilnog lanca u strukturu kationske PAT, bitno mijenja termičko ponašanje sintetiziranog katanionskog spoja, u odnosu na prethodno okarakteriziran spoj DTA–Ch. DDA–Ch (shema 4 b, slika 79 a) je već pri temperaturi od oko 324 K sklon prelasku u LC fazu, što je detektirano vrlo niskim vrijednostima termodinamičkih parametara (tablica 10, slika 80).²⁸⁵ Isti je fenomen potvrđen i mikroskopijom, kao formiranje tzv. Malteških križeva, tipičnih za SmA fazu (slika 79 b),²⁹⁴ koja je definirana paralelnim razmještajem molekula unutar slojeva pri čemu su uzdužne osi molekula teže okomitosti na slojne ravnine.²⁰⁴ Sklonost termotropnom mezomorfizmu i polimorfizmu uočena je i kod bromidnog analoga, točnije didodecildimetilamonijevog bromida (DDAB), koji je ujedno i korišten u sintezi DDA–Ch.²¹³ Naime, DDAB pokazuje kompleksni termotropni polimorfizam kroz dvije visokotemperaturne LC faze, dok je treća formirana hlađenjem na RT.²¹³



Slika 79. Mikrografije karakterističnih tekstura katanionske PAT DDA–Ch, snimljene optičkim mikroskopom uz polarizirano svjetlo tijekom termičkog tretmana: **a)** RT; **b)** 326 K; **c)** 407 K. Oznaka predstavlja veličinu objekta od 250 μm .²⁸⁵

Polimorfne promjene u kristalnom stanju prije formiranja LC faza nisu detektirane ni kod bromidnog analoga DDAB,²¹³ ni kod dvolančanog katanionika DDA–Ch, za razliku od jednolančane katanionske PAT DTA–Ch. Iz ovoga proizlazi da je termičko ponašanje, pa tako i sklonost termotropnom mezomorfizmu, pod velikim utjecajem kationske komponente i njenih termičkih svojstava. Temperature faznih prijelaza katanionske PAT više su u odnosu na spomenuti bromidni analog,²¹³ što se može objasniti stvaranjem kompaktnije i pritom stabilnije stukture koju je teže narušiti. Prema DSC analizi (slika 80, tablica 10) dvostruki endotermni maksimum na oko 360 K posljedica je isparavanja vode. S druge strane, na oko 407 K vidljiv je određeni tip kristalizacije (slika 79 c), a ove forme stabilne su do idućeg faznog prijelaza.

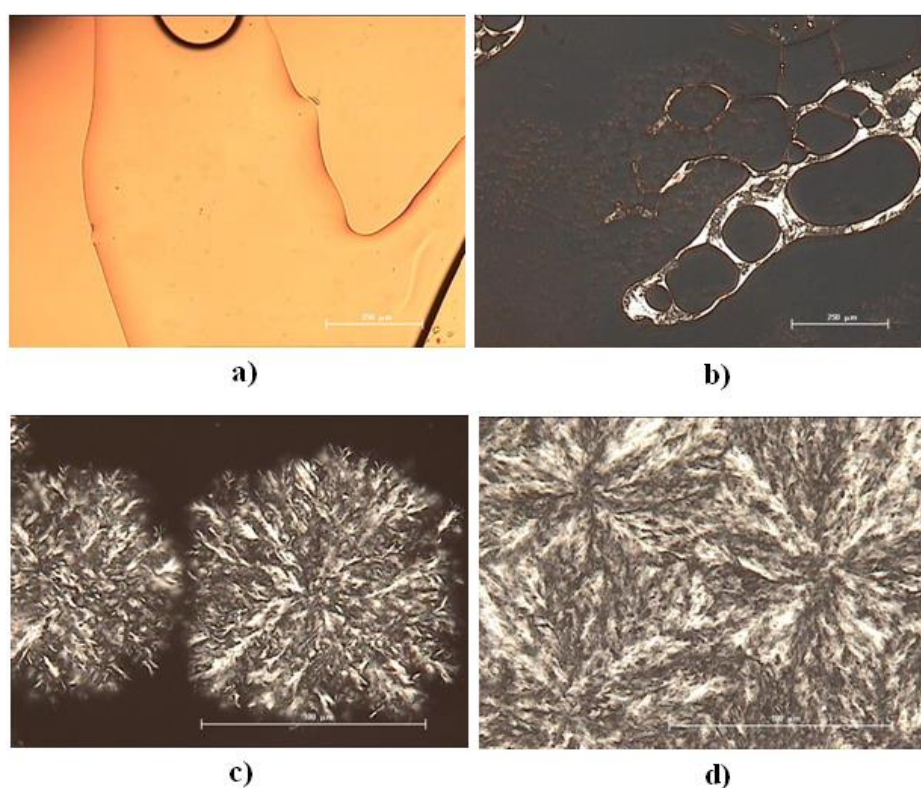


Slika 80. DSC krivulja katanionske PAT DDA–Ch.²⁸⁵

Promjena u brzini snimanja faznih prijelaza putem DSC analize nije rezultirala uspješno odvojenim maksimumima. Međutim, blagi pad mase od oko 5 % u intervalu 330 – 360 K na TGA krivulji, s detektiranim maksimumom na oko 350 K (slika 72 b) potvrđuje dehidraciju kao jednu od detektiranih promjena povezanih s dvostrukim maksimumom. Kristalizacija (Cr) na oko 407 K moguća je indikacija djelomične dekompozicije uzorka i prije izotropizacije, budući da su LC faze formirane na nižim temperaturama, a sama kristalizacija nije povezana s promjenom u tipu mezofaze. Također, TGA-DTA analiza okarakterizirala je temperaturno područje 460 – 550 K izrazitim padom mase uzorka do 37 %, i s maksimumom na oko 515 K.

Stoga je, u skladu s tim podatkom, fazni prijelaz detektiran na oko 474 K kao izotropizacija (DSC) i paralelna kompletna dekompozicija uzorka, što je uočeno i mikroskopijom kao lagana degradacija paralelna s formiranjem izotropne tekućine.²⁸⁵

Fazni prijelazi katanionika didodecildimetilamonijevog kolata, DDA–Ch, mogu se opisati pojavom tekućih kristala iz RT kristalne faze (SC), prije kristalizacije i izotropizacije koje prati i dekompozicija uzorka, odnosno slijedom:

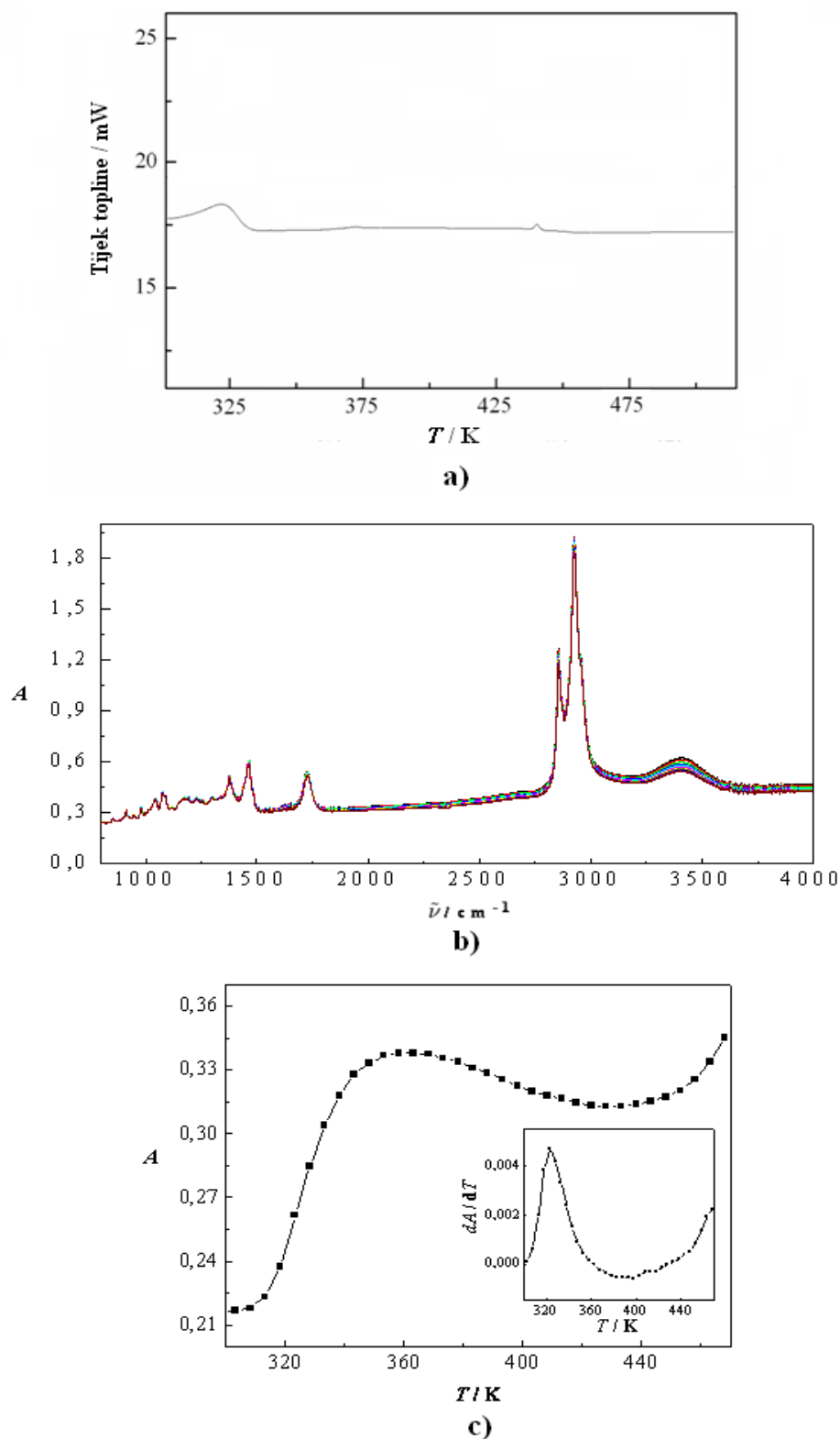


Slika 81. Mikrografije karakterističnih tekstura katanionske PAT TDMA–Ch, snimljene optičkim mikroskopom uz polarizirano svjetlo tijekom termičkog tretmana: **a)** RT; **b)** 330 K; **c)** par sati nakon hlađenja na RT i **d)** idući dan. Oznaka predstavlja veličinu objekta od 250 μm (**a** i **b**) i 100 μm (**c** i **d**).

Viskozna masa katanionske PAT TDMA–Ch (shema 4 c, slika 81 a), kao i prethodno istraženi spoj DDA–Ch, prelazi u LC fazu na dosta niskoj temperaturi, točnije na 320 K (tablica 10, slika 82 a). Pojava Malteških križeva i Gradjean tekstura (slika 81 b) upućuje na formiranje SmA faze,²⁹⁴ kakva je uočena i kod TDMAC,¹²¹ koji je halogenidni analog

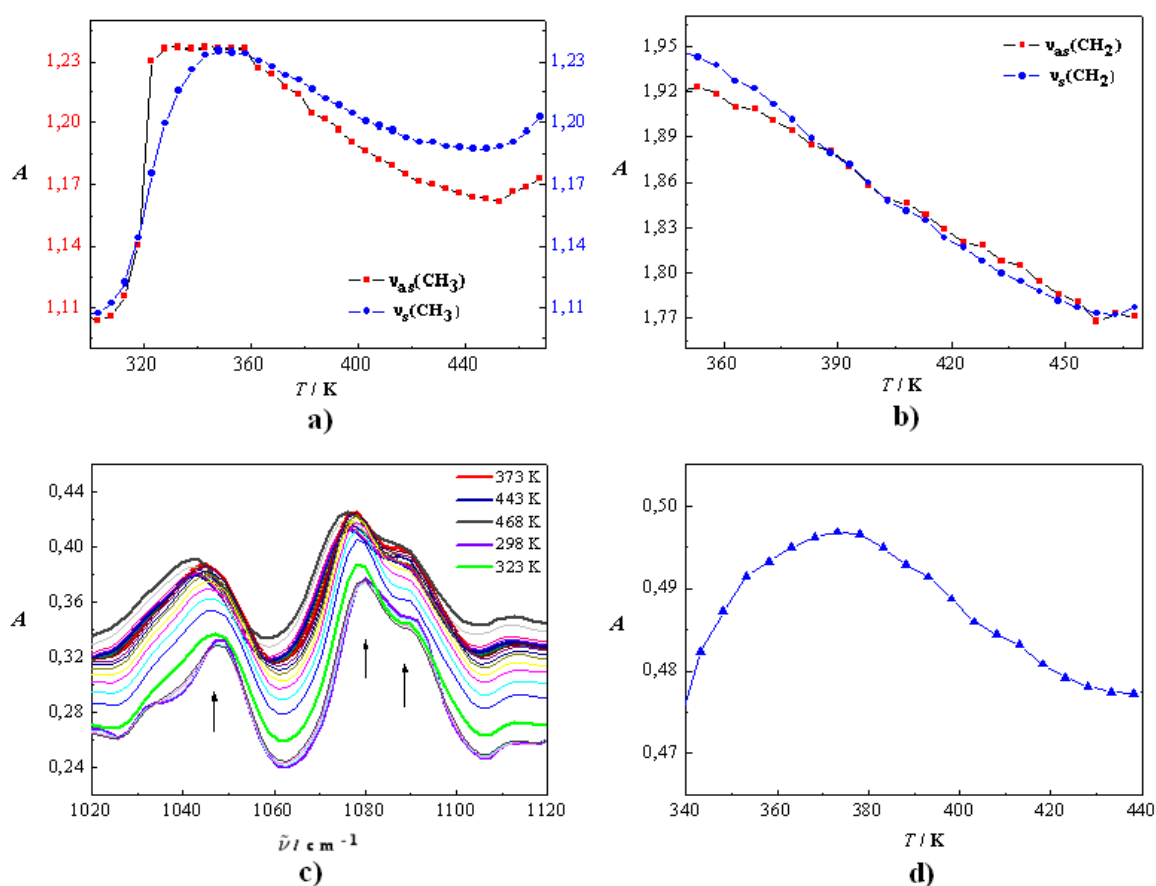
sintetizirane katanionske PAT, a korišten je kao kationska komponenta u njenoj sintezi. Prijelaz u izotropnu tekućinu slijedeći je fazni prijelaz detektiran DSC analizom na temperaturi od 440 K (tablica 10, slika 82 a),²⁸⁵ koja je znatno viša u odnosu na temperaturu izotropizacije TDMAC (379 K).¹²¹ Kristalizacija u ciklusu hlađenja nije detektirana DSC analizom, ali je mikroskopijskim pregledom uočena tek nakon hlađenja na RT. Katanionska PAT TDMA–Ch započinje kristalizaciju u obliku vrpce koje srastaju u forme nalik dendritima (slika 81 c), a kasnije teksture podsjećaju na smektičke (slika 81 d). Inače se konusne teksture s defektima pripisuju SmC fazi.²⁰⁷ Cijeli proces kristalizacije je usporen i praktički završava nakon 24 h.²⁸⁵

Na slici 82 b prikazani su IR spektri u temperaturnom području 298 – 473 K, iz kojih su preuzeti signali bazne linije na 2000 cm^{-1} . Fazni prijelaz na oko 320 K detektiran DSC analizom prati nagli porast intenziteta IR bazne linije na 2000 cm^{-1} (interval 319 – 360 K, slika 82 c), što prema IR-u odgovara maksimumu na oko 323 K (slika 82 c, umetak).²⁸⁵ Vrpce isteznih vibracija hidroksilnih skupina kolatnog aniona (3400 cm^{-1}) nisu pretjerano osjetljive na dotični fazni prijelaz, što ide u prilog promjenama koje nisu povezane s dehidratacijom. Strmi porast intenziteta uočen je kod vrpce simetričnih isteznih vibracija CH_3 skupina (2872 cm^{-1}), $\nu_s(\text{CH}_3)$, u intervalu 300 – 373 K (slika 83 a).²⁸⁵ Unutar istog intervala, vrpce antisimetričnih isteznih vibracija CH_3 skupina (2954 cm^{-1}), $\nu_{as}(\text{CH}_3)$, strmo raste intenzitet, doseže maksimum na oko 323 K, te zadržava svoju vrijednost otprilike istom sve do 373 K (slika 83 a), bez promjene u poziciji. Ukoliko se prate vrpce simetričnih i antisimetričnih isteznih vibracija CH_2 skupina, $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ i $\nu_s(\text{CH}_2)$, uočavaju se pomaci prema višim valnim brojevima, i pojačanje intenziteta vrpce do cca. 350 K, a nakon toga intenzitet pada (slika 83 b).²⁸⁵ Budući da su u ovom temperaturnom području najveće promjene viđene, odnosno pobuđene vibracije CH_3 i CH_2 skupina, dok je interakcija karboksilne i amonijeve grupe znatno manje osjetljiva na promjenu temperature, smatra se da je ovaj fazni prijelaz povezan s reorganizacijom alkilnih lanaca.



Slika 82. a) DSC krivulja; b) IR spektri u temperaturnom području 298 – 468 K; c) temperaturna ovisnost apsorbancije bazne linije (prije korekcije) na 2000 cm^{-1} katanionske PAT TDMA–Ch. Umetak je prva derivacija apsorbancije bazne linije za određivanje temperatura faznih prijelaza.²⁸⁵

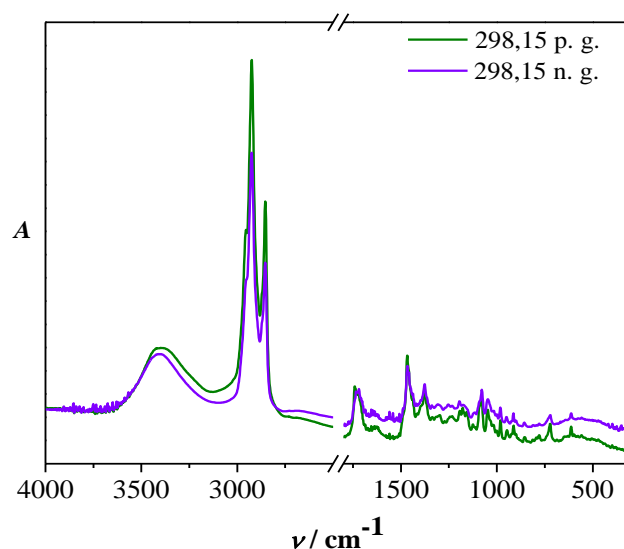
Nadalje, uočene su i promjene intenziteta i pozicije vrpce vibracija -C-C- veza (slika 83 c) steroidnog kostura (1091 cm^{-1} , 1079 cm^{-1} , 1048 cm^{-1} na 298 K). Iz ovoga proizlazi da je detektirani fazni prijelaz posljedica, kao i kod uzorka DTA–Ch, pojačanog termičkog gibanja u sloju alkilnih lanaca.^{192,196,197} Takva molekulska gibanja uzrokuju prijelaz u LC fazu,^{192,196,197} što je u skladu s dobivenim kalorimetrijskim podacima (slika 82 a, tablica 10) i uočenim teksturama na istoj temperaturi (slika 81 b).²⁸⁵



Slika 83. Karakteristične IR vrpce katanionske PAT TDMA–Ch: **a)** temperaturna ovisnost vrpce $\nu_{as}(\text{CH}_3)$ (crveno) i $\nu_s(\text{CH}_3)$ (plavo); **b)** temperaturna ovisnost vrpce $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ (plavo) i $\nu_s(\text{CH}_2)$ (crveno); **c)** promjene pozicija i intenziteta vrpce vibracija -C-C- veza steroidnog kostura; **d)** temperaturno ponašanje vrpce $\nu(\text{C}=\text{O})$.²⁸⁵

Uočene promjene intenziteta i pozicije vrpce vibracija -C-C- veza (slika 83 c) steroidnog kostura (1091 cm^{-1} , 1079 cm^{-1} , 1048 cm^{-1} na 298 K) obuhvaćaju i idući fazni prijelaz.²⁸⁵ Kao što je već prije navedeno, izotropizacija je fazni prijelaz potpunog narušavanja uređenosti strukture kao posljedica toplinom potaknutih vibracija u vidu pomaka -CH₂- i -CH₃ jedinica,

skraćivanja i produljenja -C-C- veza i konformacijskih promjena.^{192,196,197} Osim uočenih vibracija steroidnog kostura, osjetljivost vrpce vibracija CH₃ i CH₂ skupina potvrđuju pretpostavljeni fazni prijelaz. Nakon 373 K intenzitet vrpce na 2954 cm⁻¹ i 2872 cm⁻¹ (v_{as}(CH₃) i v_s(CH₃)) konstantno pada, a isto ponašanje prati i vrpce antisimetrične i simetrične istežne vibracije CH₂ skupina. Osim toga, prijelaz u izotropnu tekućinu, prema DSC analizi na oko 440 K, popraćen je i manjim promjenama intenziteta IR bazne linije na 2000 cm⁻¹ (slika 82 c) u rasponu temperatura 360 – 460 K, a u skladu je i s detektiranom promjenom na krivulji prve derivacije bazne linije na 2000 cm⁻¹, u vidu maksimuma temperature od oko 433 K.²⁸⁵ Široka vrpca srednjeg intenziteta, koja potječe od istežnih vibracija C=O skupine (1740 cm⁻¹), mijenja intenzitet, tako da isti raste tijekom termičkog tretmana, sve do 373 K, kada intenzitet naglo pada, što upućuje na mogući pomak keto-enolne ravnoteže prema enolnoj formi. Usporedba IR spektra RT faze prije termičkog tretmana s IR spektrom uzorka hlađenog na RT nakon termičkog tretmana, ne detektira bitne razlike (slika 84), što znači da hlađenje potiče pomak keto-enolne ravnoteže prema keto formi.²⁸⁵



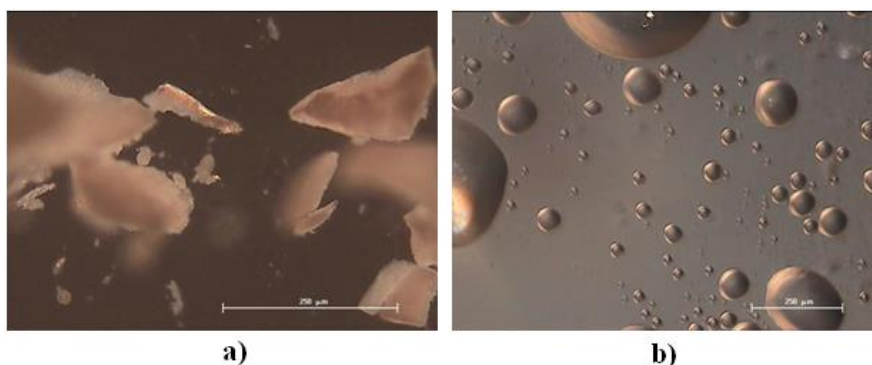
Slika 84. IR spektar TDMA–Ch snimljen prije (p.g.) i nakon (n.g.) termičkog tretmana.²⁸⁵

Termičko ponašanje tridodecilmetilamonijevog kolata, TDMA–Ch, u skladu s korištenim tehnikama može se opisati sklonošću termotropnom mezomorfizmu odnosno slijedom:



4.1.3.2. Katanionski kolati s kvaternim amonijevim solima različitog broja amonijevih grupa ($n_h = 2 - 4$)

Prva u nizu korištenih kationskih PAT s variranim brojem amonijevih grupa je ona koja sadrži dvije amonijeve grupe, i posljedično tome, dva dodecilna lanca, zbog čega ju nazivamo dimernom PAT, (12-2-12)Br₂, a katanionsku molekulu sintetiziranu za ovaj rad Dimer-Ch (shema 4 d, slika 85 a). Prema TGA analizi, uzorak gubi oko 5 % mase u temperaturnom rasponu 330 – 370 K (slika 72 d), što bi odgovaralo dehidraciji, s temperaturom (DTA analiza) od oko 362 K. DSC analiza detektira dva fazna prijelaza prije izotropnog, prvi na oko 369 K, drugi na oko 424 K (slika 86, tablica 10). Prvi fazni prijelaz nije detektiran mikroskopijom, odnosno nisu vidljive promjene u teksturi uzorka. Endotermnom maksimumu na oko 369 K na DSC krivulji odgovara maksimum zabilježen na 360 K na DTA krivulji, odnosno dehidraciji.²⁸⁵ To je u skladu i s povišenim vrijednostima utrošene toplinske energije za ovaj proces (tablica 10).

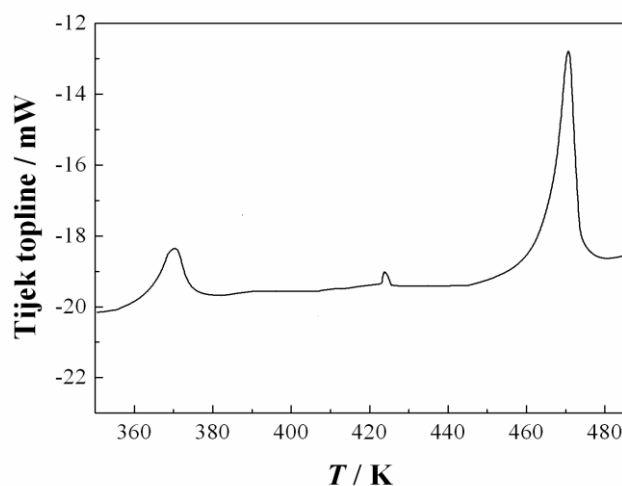


Slika 85. Mikrografije karakterističnih tekstura katanionske PAT Dimer-Ch, snimljene optičkim mikroskopom uz polarizirano svjetlo (**a**) i fazni kontrast (**b**), tijekom termičkog tretmana: **a**) RT; **b**) 425 K. Oznaka predstavlja veličinu objekta od 250 µm.²⁸⁵

Na oko 410 K, bez pada mase na TGA krivulji, vidi se endotermni maksimum relativno male površine (slika 72 d), što je u skladu i s niskim vrijednostima termodinamičkih parametara faznog prijelaza uočenog DSC-om na oko 424 K (tablica 10). Mikroskopijom je detektirana promjena praškaste teksture u teksture Malteških križeva na oko 420 K (slika 85 b),²⁸⁵ što znači da je ovaj fazni prijelaz definiran kao prijelaz u LC fazu, najvjerojatnije tipa SmA,²⁹⁴ koja je, uz SmC fazu, detektirana i kod bromidnog analoga (12-2-12)Br₂.²¹² Nakon formiranja LC faze, uzorak se u potpunosti rastali na oko 465 K, što je viša temperatura u odnosu na temperaturu istog faznog prijelaza dimerne PAT (439 K),²¹² koja je korištena u sintezi ovog

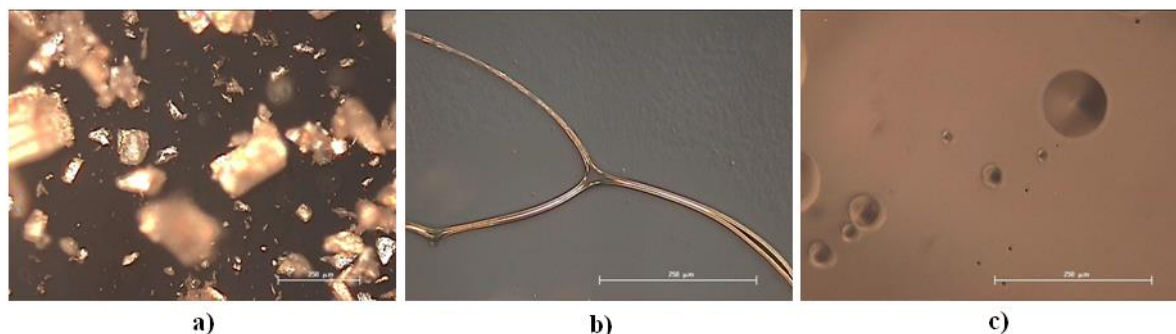
katanionika. Ovaj fazni prijelaz je popraćen oku vidljivom promjenom u izotropnu tekućinu (IL), ali i izrazito visokim vrijednostima termodinamičkih parametara. Velika količina utrošene toplinske energije i promjena entropije, koja upućuje na stanje izrazitog nereda u sustavu (tablica 10, slika 86), zajedno s činjenicom da već iznad 473 K prema rezultatima TGA-DTA uzorak počinje gubiti nešto veći dio mase (slika 72 d), upućuje na izotropizaciju popraćenu paralelnom dekompozicijom,²⁸⁵ koja je detektirana i kod bromidnog analoga.²¹² Stoga se termičko ponašanje bis(*N,N*-dimetil-*n*-dodecil)etilen-1,2-diamonijevog dikolata, Dimer–Ch, može opisati slijedom:

SC → SmA → IL (dekompozicija).



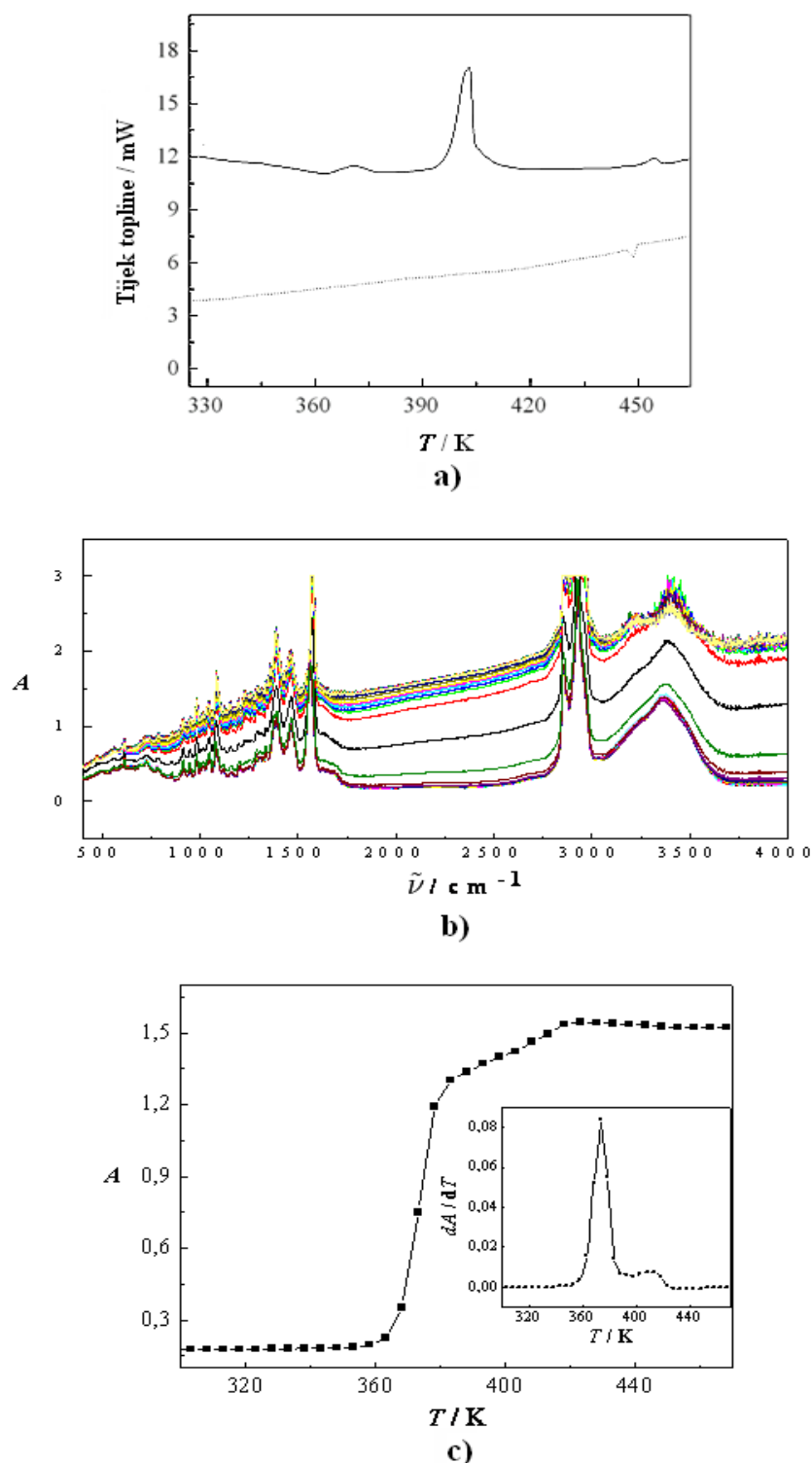
Slika 86. DSC krivulja katanionske PAT Dimer–Ch.²⁸⁵

Katanionska PAT Trimer–Ch (shema 4 e, slika 87 a) prema DSC mjerenjima na oko 374 K (tablica 10, slika 88 a) mogla bi prolaziti kroz fazni prijelaz koji mikroskopijom nije detektiran kroz morfološke promjene. Prema rezultatima TGA-DTA analize Trimer–Ch u temperaturnom intervalu 353 – 415 K (DTA 380 K) gubi oko 4 % mase, što bi odgovaralo i dehidraciji uzorka (slika 72 e).²⁸⁵ Termotropni mezomorfizacija detektirana je u vidu formiranja SmA faze na oko 411 K kao Grandjean teksture (slika 87 b), a prije izotropizacije. SmA faza uočena je i kod "roditeljske" trimerne PAT,²¹² koja je bromidni analog katanionika Trimer–Ch.



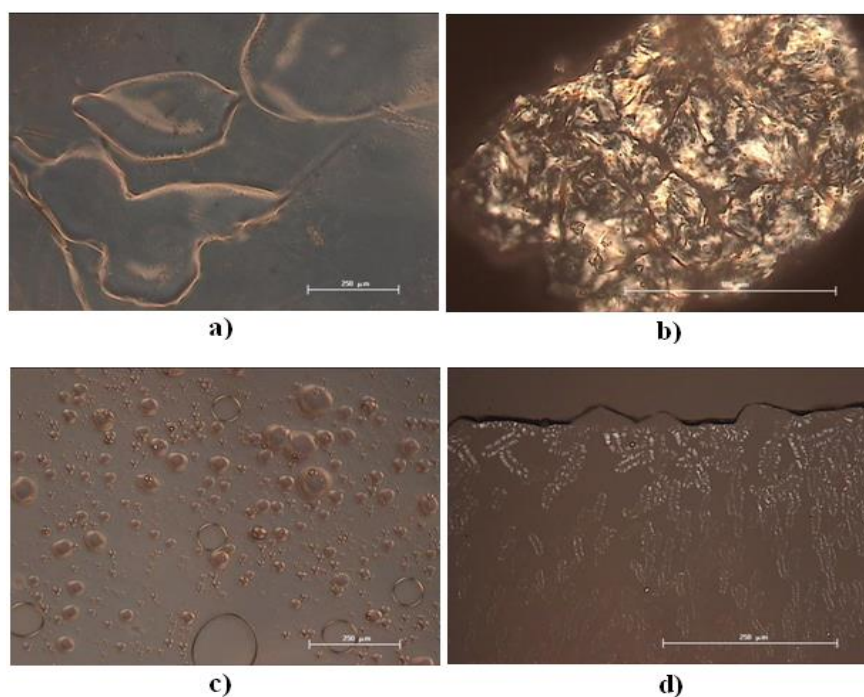
Slika 87. Mikrografije karakterističnih tekstura katanionske PAT Trimer–Ch, snimljene optičkim mikroskopom uz polarizirano svjetlo tijekom termičkog tretmana: **a)** RT; **b)** 415 K, i **c)** 48 h nakon hlađenja na RT. Oznaka predstavlja veličinu objekta od 250 µm.²⁸⁵

Najznačajniji pad mase prema TGA detektiran je iznad 473 K, koji među ostalim obuhvaća degradaciju katanionske PAT, dekompoziciju kvaterne amonijeve soli, odnosno trimerne PAT (497 K)²¹² pirolizu i kompletan raspad steriodnog kostura (iznad 523 K).²⁹³ S obzirom na to da je na DTA krivulji uočen i endotermni maksimum vrlo male površine, tipičan za izotropizaciju, a vrlo blizu najznačajnijeg pada mase, bilo je potrebno vrlo oprezno provoditi DSC analizu na povišenim temperaturama odabirom odgovarajuće brzine snimanja, kako bi se dobili razdvojeni maksimumi koji su u DTA krivulji detektirani kao jedan dvostruki maksimum.²⁸⁵ Prema DSC analizi formiranje amorfnе izotropne tekućine detektirano je na oko 457 K, i prema mikroskopijskom pregledu nije uočena dekompozicija odnosno karbonizacija. Kristalizacija u hlađenju započinje nakon izotropizacije, prvo u formi Malteških križeva, na oko 450 K, a 48 h kasnije vidljive su forme konusa (slika 87 c).²⁸⁵ Konusi vidljivi na slici 87 c dadu se objasniti defektima tipičnih za SmA fazu.²⁹⁴ Unutar SmA faze, molekule su pakirane međusobno paralelno, pri čemu su dvoslojevi poredani jedan iznad drugog i fleksibilni. Kada se dvoslojevi savijaju, zadržavaju međusobnu udaljenost koja je određena duljinom molekule, stoga restrikcija u debljini dvosloja dovodi do tzv. deformirane geometrije (elipsa) tijekom koje su dvoslojevi vidljivi kao teksture na slici 87 c.²⁹⁴

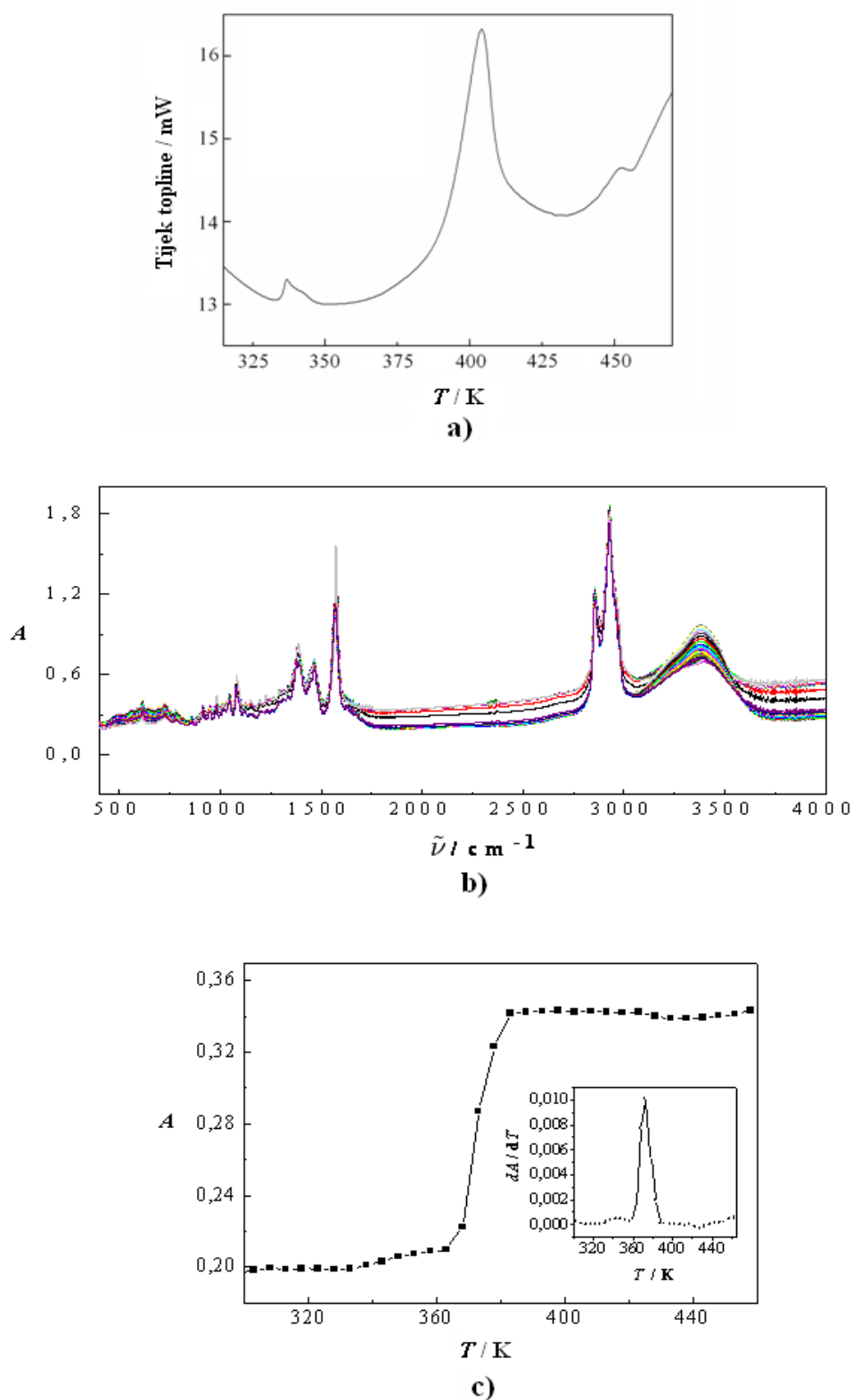


Slika 88. a) DSC krivulja (puna linija označava ciklus grijanja, a iscrtkana linija ciklus hlađenja); b) IR spektri u temperaturnom području 298 – 468 K; c) temperaturna ovisnost apsorbancije bazne linije (prije korekcije) na 2000 cm^{-1} (prije korekcije) katanionske PAT Trimer–Ch. Umetak prikazuje prvu derivaciju apsorbancije bazne linije za određivanje temperatura faznih prijelaza.²⁸⁵

Za razliku od tetramerne "roditeljske" PAT, koja pokazuje dekompoziciju paralelnu s taljenjem,²¹² katanionik Tetramer–Ch (slika 89 a) prolazi kroz neke morfološke i moguće, strukturne promjene.²⁸⁵ Prema DSC analizi (tablica 10, slika 90 a) prvi fazni prijelaz je na oko 336 K okarakteriziran niskim vrijednostima promjene termodinamičkih parametara, a prema mikroskopiji detektiran kao promjena u teksturi (slika 89 b). U prilog ovom rezultatu ide i detektirani maksimum u DTA krivulji na oko 330 K (slika 72 f). Drugi fazni prijelaz prati puno veće vrijednosti termodinamičkih parametara na oko 404 K, a mikroskopijom je detektiran kao formiranje Malteških križeva (slika 89 c).²⁸⁵ Ukoliko se promatraju TGA-DTA krivulje, blagi pad mase zamijećen je u rasponu temperatura 330 – 415 K, a prema DTA, krivulja podliježe laganom porastu, unutar kojeg nije detektiran maksimum. Unutar istog područja djelomično su obuhvaćena oba detektirana maksimuma, što bi se moglo objasniti dehidratacijom praćenim promjenama u strukturi ovog spoja. Na oko 453 K uzorak prelazi u izotropnu tekućinu, te kristalizira tri dana (72 h) nakon hlađenja na RT (slika 89 d).²⁸⁵



Slika 89. Mikrografije karakterističnih tekstura katanionske PAT Tetramer–Ch, snimljene optičkim mikroskopom uz fazni kontrast (**a**, **c**) i polarizirano svjetlo (**b** i **d**) tijekom termičkog tretmana: **a**) RT; **b**) 340 K; **c**) 404 K; **d**) 72 h nakon hlađenja na RT. Oznaka predstavlja veličinu objekta od 250 μm (**a**, **c**, **d**) i 100 μm (**b**).²⁸⁵

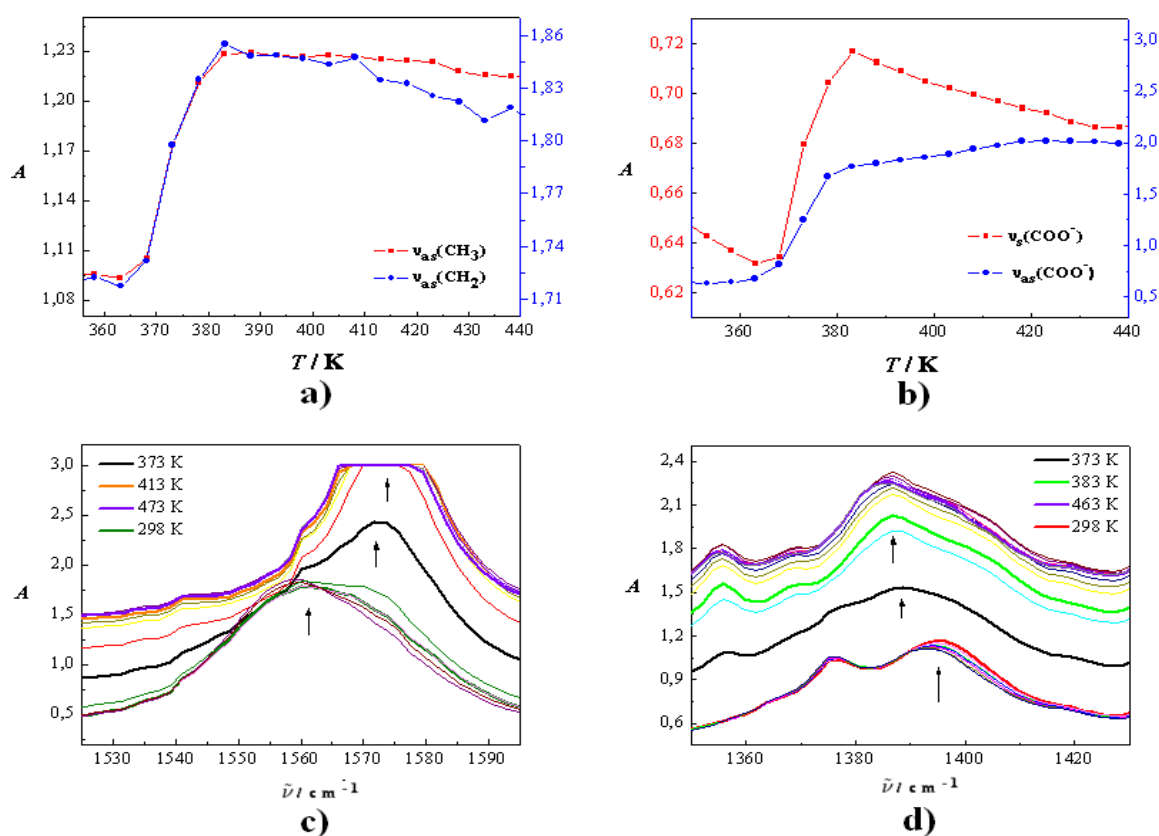


Slika 90. a) DSC krivulja; b) IR spektri u temperaturnom području 298 – 468 K; c) temperaturna ovisnost apsorbancije bazne linije (prije korekcije) na 2000 cm^{-1} katanionske PAT Tetramer-Ch. Umetak prikazuje prvu derivaciju bazne linije za određivanje temperatura faznih prijelaza.²⁸⁵

Temperature izotropizacije trimerne (501 K) i tetramerne (546 K) "roditeljske" PAT²¹² više su u odnosu na temperature istog faznog prijelaza sintetiziranih katanionskih kolatnih analoga, koje iznose 457 K (Trimer–Ch) i 453 K (Tetramer–Ch).²⁸⁵ Ovo se može objasniti relativno stabilnijom strukturom trimerne i tetramerne kationske PAT, te njihovim kompaktnijem, odnosno povoljnijem pakiranjem s manjim anorganskim ionom. Manje uređena struktura katanionika Trimer–Ch i Tetramer–Ch, u odnosu na bromidne analoge posljedica je mogućih geometrijskih faktora i smetnji izazvanih zamjenom bromidnih aniona s tri odnosno četiri velika kolatna aniona, vlastitih hidrofilno-hidrofobnih svojstava. Prema dimenzijama, anion kolata (duljina, $l_a \sim 1,5$ nm) veći je od bromidnog aniona (termokemijski radijus, $r_s = 0,196$ nm) pa će se i teže uklapati u cijelu slojevitu strukturu, unutar koje postoje i fleksibilni dodecilni lanci, a sve to može uzrokovati niz steričkih smetnji koja tada onemogućavaju uređenije pakiranje molekula.

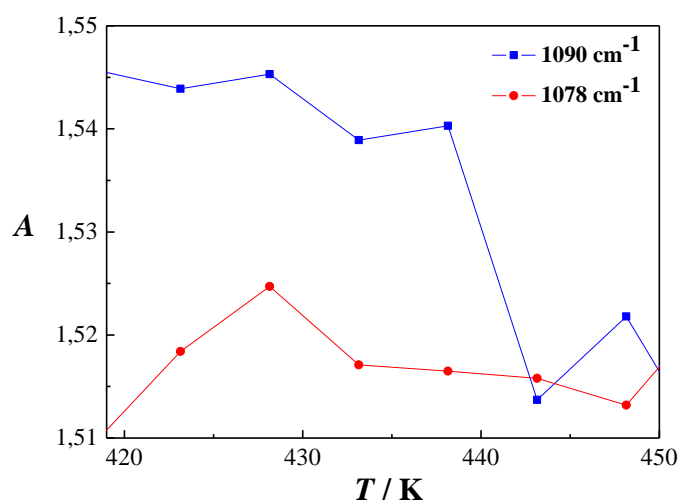
S obzirom na sličnost, kako u strukturi, tako i u termičkom ponašanju, IR spektri katanionika Trimer–Ch (slika 88 b) i Tetramer–Ch (slika 90 b) interpretirati će se zajedno, kako ne bi došlo do nepotrebnog ponavljanja rezultata. Za Tetramer–Ch, prije promjena IR spektara koje su detektirane u oba spoja, detektiran je porast bazne linije na 2000 cm^{-1} u rasponu temperatura 330 – 360 K (slika 90 c) odnosno na temperaturi od oko 343 K (slika 90 c, umetak), što je u skladu s promjenama u strukturi na 336 K, prema DSC analizi (tablica 10, slika 91 a), i promjenom teksture (slika 91 b).²⁸⁵ Za oba katanionika naglo raste apsorbancija s porastom temperature od 360 K do 380 K (slika 88 c, slika 90 c), pri čemu je prvom derivacijom krivulje (slika 88 c, slika 90 c, umetci) ustanovljen maksimum, tj. temperatura faznog prijelaza na oko 373 K.²⁸⁵ Temperatura ovog faznog prijelaza u skladu je s DSC analizom (374 K) i navedenim mogućim promjenama unutar strukture katanionika Trimer–Ch, koje se mogu tumačiti kao stvaranje strukturnih varijeteta ili pak kao polimorfizam krutine. S druge strane, isti endotermni maksimum nije uočen DSC analizom katanionika Tetramer–Ch, a mogao bi upućivati na jednake promjene kao i kod prethodnog spoja. U prilog ovim rezultatima idu i promjene karakterističnih spektralnih obilježja za oba spoja. Temperaturno ovisno ponašanje vrpce isteznih vibracija hidroksilnih skupina kolatnog aniona, $\nu(\text{OH})$ definirano je naglim pojačanjem intenziteta apsorbancije na oko 373 K u IR spektru oba spoja. Vrpce antisimetričnih isteznih vibracija CH_3 grupa, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, mijenjaju položaj prema nižim valnim brojevima (slika 91 a), dok se vrpca simetričnih isteznih vibracija $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$, bitno mijenja intenzitet.²⁸⁵ Antisimetrične i simetrične istezne vibracije

CH₂ grupa, $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ i $\nu_s(\text{CH}_2)$ generiraju vrpce koje do 373 K prati nagli porast intenziteta (slika 91 a). Široka vrpca isteznih vibracija $\nu(\text{C}=\text{C})$ srednjeg intenziteta na 1655 cm⁻¹ ne mijenja poziciju, ali joj intenzitet konstantno pada, a iznad temperature od 373 K nestaje, što se može protumačiti kao pomak keto-enolne ravnoteže u sada prevladavajuću keto formu kolatnog aniona u obje katanionske PAT.²⁸⁵ Vrpca antisimetrične istezne vibracije karboksilne grupe kolatnog aniona $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ na 1590 cm⁻¹ (298 K) u oba uzorka kontinuirano mijenja položaj prema višim frekvencijama, te joj raste intenzitet u promatranom temperaturnom području (slika 91 b i c), dok istovremeno vrpca simetrične istezne vibracije $\nu_s(\text{COO}^-)$ na 1399 cm⁻¹ (298 K) prati pomak prema nižim valnim brojevima i porast intenziteta apsorbancije (slika 91 b i d). Promjene su uočene i porastom intenziteta vrpca isteznih vibracija -C-C- veza na 1090 cm⁻¹ i 1078 cm⁻¹, i njihovim povezivanjem u jednu vrpca pri temperaturi od 373 K.²⁸⁵



Slika 91. Karakteristične IR vrpce katanionskih PAT Trimer–Ch i Tetramer–Ch: **a)** temperaturna ovisnost vrpce $\nu_{as}(\text{CH}_3)$ (crveno) i $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ (plavo); **b)** promjene intenziteta vrpce $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ (plavo) i $\nu_s(\text{COO}^-)$ (crveno) s temperaturom. Promjene pozicija vrpce s temperaturom: **c)** $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ i **d)** $\nu_s(\text{COO}^-)$.²⁸⁵

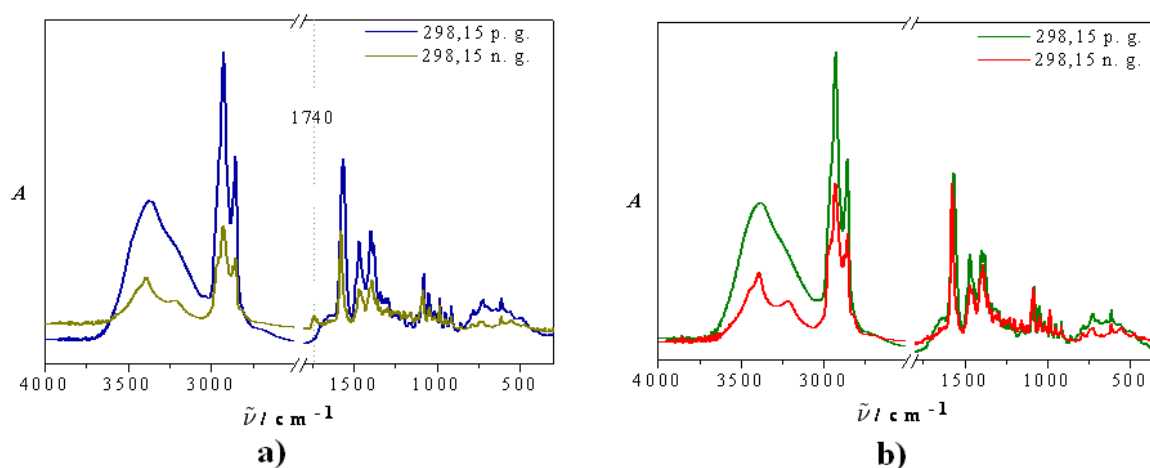
Drugi (za Trimer–Ch) odnosno treći fazni prijelaz (za Tetramer–Ch) detektiran IR spektroskopijom praćen je promjenom apsorbancije bazne linije na 2000 cm^{-1} u temperaturnom rasponu $380 - 420\text{ K}$, pri čemu je porast kod spoja Trimer–Ch strmiji u odnosu na spoj Tetramer–Ch, kod kojeg je uočen izrazito blagi porast krivulje (slika 88 c, slika 90 c).²⁸⁵ Ovim promjenama u intenzitetu apsorbancije odgovaraju temperature od oko 413 K i 423 K za Trimer–Ch odnosno Tetramer–Ch. Široka vrpca isteznih vibracija $\nu(\text{OH})$, dijeli se iznad 373 K na dvije vrpce; prva je na oko 3395 cm^{-1} , druga na 3211 cm^{-1} . Prvoj novonastaloj vrpki raste intenzitet, dok se druga ne mijenja.²⁸⁵ Vrpku antisimetrične istezne vibracije $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, i dalje prati promjena položaja prema nižim valnim brojevima, ali i izraziti porast intenziteta zagrijavanjem do 413 K odnosno 423 K (slika 91 a). S druge strane, vrpki simetrične istezne vibracije $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$, pada intenzitet iznad navedenih temperatura, te ista vrpca pri tome mijenja položaj s 2958 cm^{-1} na 2869 cm^{-1} . Promjena položaja s 2926 cm^{-1} odnosno 2855 cm^{-1} , na 2930 cm^{-1} odnosno 2956 cm^{-1} uočena je kod vrpki antisimetrične odnosno simetrične istezne vibracije $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ i $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$, pri čemu je pad intenziteta vrpce $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ uočen iznad 373 K (slika 91 a), dok $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ ostaje više-manje nepromijenjena.²⁸⁵ Prema detektiranim signalima, izgleda da kao i u prethodnim slučajevima, termički tretman uzrokuje izrazite promjene u vibracijama CH_3 i CH_2 grupa, što kao posljedicu omogućava stvaranje strukturnih varijeteta, polimorfizam ili mezomorfne promjene. Vrpca isteznih vibracija -C-C- veza pomiče se prema nižim frekvencijama kod oba uzorka, te joj intenzitet apsorbancije pada s porastom temperature iznad 413 K odnosno 423 K (slika 92).²⁸⁵



Slika 92. Temperaturno ponašanje vrpki vibracija -C-C- veza steroidnog kostura.²⁸⁵

Najdrastičnije promjene u signalima u temperaturnom području iznad, prema DSC analizi uočenih formiranja LC faza, potječu od karboksilnih grupa. Antisimetrične i simetrične istezne vibracije karboksilne grupe kolata prvotno rastu u intenzitetu do 413 K odnosno 423 K, a nakon toga intenzitet drastično pada, bez promjene položaja (slika 91 b – d), što upućuje na jasne promjene u interakcijama ionskih grupa, a u skladu je s činjenicom da fazni prijelaz izotropizacije prate promjene u ionskim slojevima PAT kojima prethode molekulska gibanja unutar hidrofobnih regija.^{194,197} Baš se taj utjecaj molekulskih gibanja može opisati vibracijama -C-C- veza, kao i vibracijama CH₃ i CH₂ grupa, a objašnjava se sve jačim termičkim pomacima jedinica dodecilnih lanaca i steroidnog kostura, što uzrokuje slabljenje međumolekulskih interakcija, postupno udaljavanje molekula i pucanje veza, te kao krajnji rezultat formiranje izotropne tekućine.²⁸⁵

Nakon termičkog tretmana uzorka, isti su ohlađeni na RT. Spektar Trimer–Ch (slika 93 a) više slični onome na povišenim temperaturama, nego spektru na 298 K. Kod spoja Trimer–Ch dodatno je uočena nova vrpca na oko 1740 cm⁻¹, koja odgovara isteznim vibracijama karbonila v(C=O) kolatnog aniona. To znači da hlađenjem prevladava keto forma kod Trimer–Ch, a enolna forma kod Tetramer–Ch (slika 93 b) na spomenutom segmentu C12 – C13 – C18.²⁸⁵

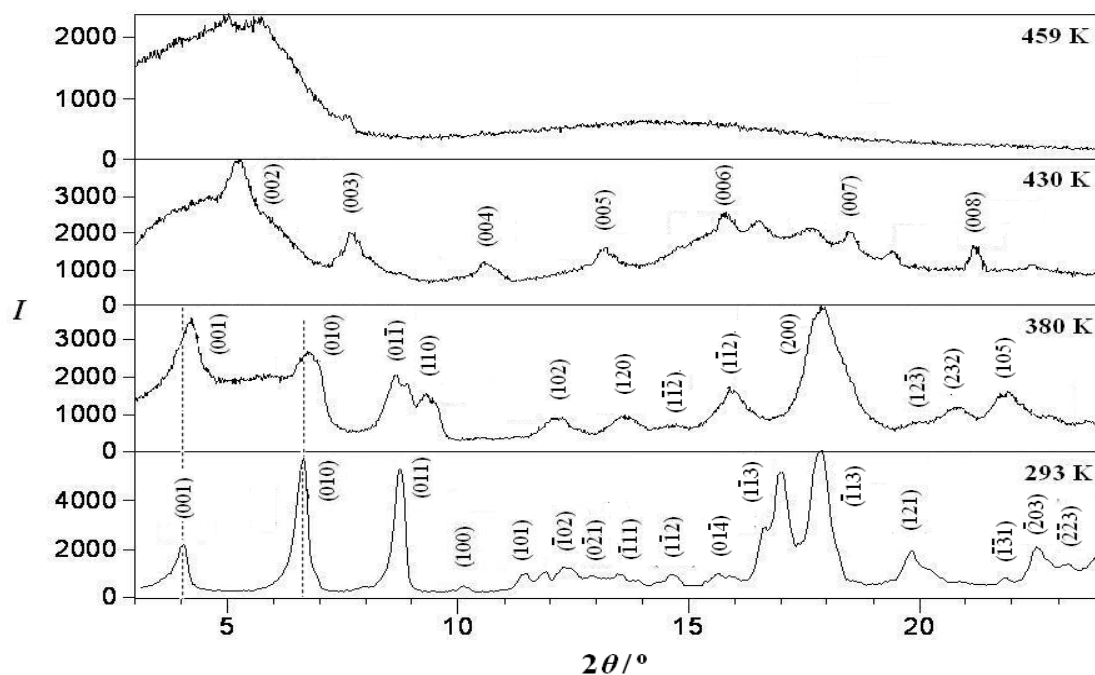


Slika 93. IR spektri katanionskih PAT **a)** Trimer–Ch i **b)** Tetramer–Ch, snimljeni prije (p.g.) i nakon (n.g.) termičkog tretmana.²⁸⁵

Difraktogrami praha Trimer–Ch snimljeni tijekom termičkog tretmana uzorka prikazani su na slici 94. Zagrijavanje do temperature od 380 K uzrokuje promjene u difraktogramu uzorka

u odnosu na RT fazu (slika 68), tako da se dosta *hkl* refleksa gasi (tablica 8 i 14), ili dolazi do stapanja u šire maksimume. S druge strane, neki refleksi primjerice 001 i 010 šire se i postaju difuzniji, mijenjaju relativni intenzitet, te se pomiču prema većim Braggovim kutovima, a time i vrijednosti međumrežnih udaljenosti padaju. Praktički je cijeli difraktogram prožet nizom širih difuznijih maksimuma, u odnosu na RT fazu (slika 68), što znači da se kristaliničnost spoja smanjuje s povišenjem temperature. Visokotemperaturna faza okarakterizirana je kao triklinska, prostorna grupa *P1*, jednako kao i RT faza (tablica 15). Uočene strukturne promjene uslijed toplinskog širenja kristalne rešetke idu u prilog niskim vrijednostima promjena termodinamičkih parametara, te izrazitim promjenama u vibracijama CH_3 i CH_2 grupa i -C-C- veza steroidnog kostura, što znači da se formira strukturni varijetet RT faze (SC_v).

Daljnje zagrijavanje uzrokuje gašenje refleksa difrakcijskih linija detektiranih za prethodnu fazu i porast 1D periodičnosti u smjeru osi *c*. Pojava većine difrakcijskih maksimuma čije recipročne vrijednosti međumrežnih udaljenosti na 430 K daju omjer 2 : 3 : 4 : 5 : 6 : 7 : 8, upućuje na mezofaznu uređenost smektičkog tipa. Metodom WAXD nije detektiran maksimum koji odgovara 001 refleksu, stoga je isti izračunat pomoću poznate vrijednosti međumrežne udaljenosti 002 refleksa.



Slika 94. Indeksirani difraktogrami praha uzorka Trimer–Ch tijekom termičkog tretmana, s označenim temperaturama.

Difrakcijski maksimum 001 na manjim difrakcijskim kutovima označava veću lamelnu debljinu u odnosu na onu RT faze, a iznosi $d_{001} = 33,64 \text{ \AA} \sim 3,36 \text{ nm}$. Dvosloj je definiran i 111 i 114 ravninama koje ga presijecaju. Informacije dobivene WAXD metodom dodatno potvrđuju uočene promjene u teksturi uzorka, tj. formiranje Grandjean teksture (slika 87 b), detektirane promjene karakterističnih IR vrpce te vrijednosti termodinamičkih parametara za ovaj fazni prijelaz. To znači da je fazni prijelaz na oko 411 K doista formiranje LC faze, nakon kojeg slijedi prijelaz u izotropnu tekućinu, a vidi se kao široko amorfno područje na difrakcijskoj slici pri 459 K (slika 94).

Tablica 14. Millerovi indeksi, hkl , difrakcijski kutovi, 2θ , te vrijednosti međumrežnih udaljenosti, d , dobiveni metodom WAXD za visokotemperaturne faze Trimer–Ch.

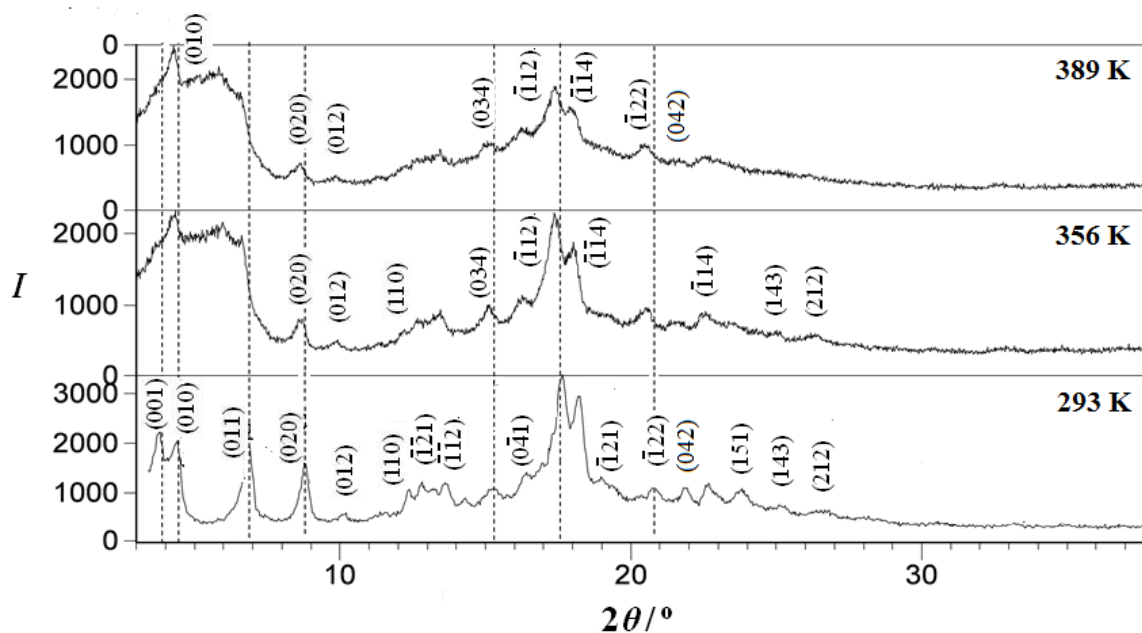
$T = 380 \text{ K}$			$T = 430 \text{ K}$		
hkl	$2\theta/^\circ$	$d/\text{\AA}$	hkl	$2\theta/^\circ$	$d/\text{\AA}$
(001)	4,20	20,99	(001)*	1,31	33,64
(010)	6,77	13,04	(002)	5,25	16,82
(01 $\bar{1}$)	8,66	10,20	(003)	7,69	11,48
(110)	9,32	9,48	(004)	10,51	8,41
(102)	12,16	7,27	(005)	13,15	6,72
(120)	13,58	6,52	(006)	15,79	5,60
(1 $\bar{1}$ $\bar{2}$)	14,72	6,01	(111)	16,47	5,37
(1 $\bar{1}$ 2)	16,02	5,53	(120)	17,59	5,04
(200)	17,90	4,94	(007)	18,45	4,80
(12 $\bar{3}$)	20,88	4,25	(114)	19,40	4,57
(232)	21,29	4,05	(008)	21,17	4,19
(105)	22,88	3,88	(106)	22,41	3,96
(03 $\bar{2}$)	23,70	3,75			
(135)	24,86	3,58			

*izračunato

Tablica 15. Parametri jedinične ćelije visokotemperaturnih faza katanionika Trimer–Ch dobivenih pomoću WAXD.

T/K	Kristalografski sustav, prostorna grupa	Parametri jedinične ćelije					
		$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$\alpha/^\circ$	$\beta/^\circ$	$\gamma/^\circ$
380	Trikliniski, $P1$	10,5(3)	14,4(4)	22, 0(1)	75, 0(1)	83,10(5)	70,26(5)
430	Rompski, $P222$	5,605(6)	22,96(9)	33,62(4)	90,00	90,00	90,00

Difrakcijske slike visoko-temperaturnih faza katanionika Tetramer–Ch prije termotropnog mezomorfizma i izotropizacije (slika 95), bitno se ne razlikuju od RT faze, što kao posljedicu karakterizira ovaj katanionik monoklinskim kristalografskim sustavom i prostornom grupom $P2$ tijekom cijelog odabranog temperaturnog intervala. Povišenje temperature prate pomaci na manje difrakcijske kutove, a pri tome i manja povećanja vrijednosti međumrežnih udaljenosti (tablica 16).



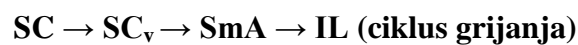
Slika 95. Indeksirani difraktogrami praha uzorka Tetramer–Ch tijekom termičkog tretmana, s označenim temperaturama.

Pri tome refleksi usred toplinskog širenja kristalne rešetke postupno gube relativni intenzitet i postaju širi, difuzni. Do širenja difrakcijskih maksimuma dolazi tijekom morfoloških promjena uzorka, a to je u skladu i s promjenama uočenima na 356 K (slika 89 b). Može se reći da je difraktogram na 356 K odnosno 389 K posljedica dehidracijom praćenih manjih strukturnih promjena tijekom kojih se uočavaju niske vrijednosti promjena termodinamičkih parametara, odnosno promjene položaja i intenziteta isteznih vibracija CH_3 i CH_2 grupa, te istezne vibracije karboksilne grupe i steroidnog kostura kolatnog aniona.

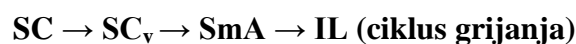
Tablica 16. Millerovi indeksi, hkl , difrakcijski kutovi, 2θ , te vrijednosti međumrežnih udaljenosti, d , dobiveni metodom WAXD za visokotemperaturne faze Tetramer–Ch.

365 K			398 K		
hkl	$2\theta/^\circ$	$d/\text{Å}$	hkl	$2\theta/^\circ$	$d/\text{Å}$
(010)	4,36	20,24	(010)	4,36	20,24
(011)	6,55	13,47	(011)	6,55	13,47
(020)	8,63	10,23	(020)	8,65	10,21
(012)	10,00	8,83	(012)	10,00	8,83
(110)	12,19	7,25	(110)	12,19	7,25
($\bar{1}\bar{2}1$)	12,60	7,02	($\bar{1}\bar{2}1$)	12,60	7,02
($\bar{1}\bar{1}2$)	13,45	6,57	($\bar{1}\bar{1}2$)	13,45	6,57
($0\bar{3}4$)	15,00	5,89	($0\bar{3}4$)	15,00	5,89
($0\bar{4}1$)	16,15	5,48	($0\bar{4}1$)	16,15	5,48
($\bar{1}12$)	17,20	5,15	($\bar{1}12$)	17,15	5,17
($\bar{1}\bar{1}4$)	18,00	4,92	($\bar{1}\bar{1}4$)	17,85	4,96
($\bar{1}22$)	20,50	4,32	($\bar{1}22$)	20,31	4,37
(042)	21,52	4,12	(042)	21,52	4,12
($\bar{1}14$)	22,48	3,95	($\bar{1}14$)	22,48	3,95
(151)	23,49	3,78	(151)	23,49	3,78
(143)	25,14	3,53			
(212)	26,60	3,35			

U skladu s korištenim tehnikama, fazni prijelazi oligomernih kolata mogu se objasniti formiranjem strukturnih varijeteta RT faze, SC_v , i SmA mezofaza prije izotropizacije, te mezomorfizmom (Sm) i kristalizacijom (SC) u povratnom ciklusu. Tako je za N -bis[2-(N' , N' -dimetil- n -dodecilamonio)etilen]- n -dodecil- N -metil-1,2-diamonijev trikolat, Trimer–Ch, slijed faznih prijelaza prikazan kao:



dok je za N,N' -bis[2'-(N'' , N'' -dimetil- n -dodecylamonio)etilen]-di- n -dodecil- N,N' -dimetil-etilen-1,2 diamonijev tetrakolat, Tetramer–Ch, slijed faznih prijelaza:



4.1.3.3. Termičko ponašanje spojeva baziranih na dodecylpiridinijevom kationu

Termičko i termotropno ponašanje promatrano je i kod spojeva baziranih na dodecylpiridinijevom kationu, tj. sintetiziranih iz dodecylpiridinijevog klorida, DPyC, koji je zapravo kvaterna amonijeva sol bitno drugačije ionske grupe u odnosu na prethodno korištene kationske PAT. Kako je kao jedan od ciljeva rada istraživanje utjecaja strukture kationske odnosno anionske komponente na svojstva rezultirajućeg spoja, u ovom dijelu varirana je anionska komponenta, što je postignuto sintezama s natrijevim kolatom (NaCh), 4-(1-pentilheptil)benzenesulfonatom (NaDBS) i kalijev pikratom (KP). Termičko ponašanje sintetiziranih spojeva ispitivano je kombinacijom mikroskopije i DSC metodom, a WAXD metodom je potvrđeno postojanje i određen tip mezofaze. Odgovarajuće temperature, i termodinamički parametri faznih prijelaza prikazani su u tablici 17. Budući da je u ovom dijelu doktorata naglasak na utjecaj anionske komponente na svojstvo termotropnog mezomorfizma, odnosno određivanje uvjeta istog fenomena, tehnika IR spektroskopije se nije koristila.

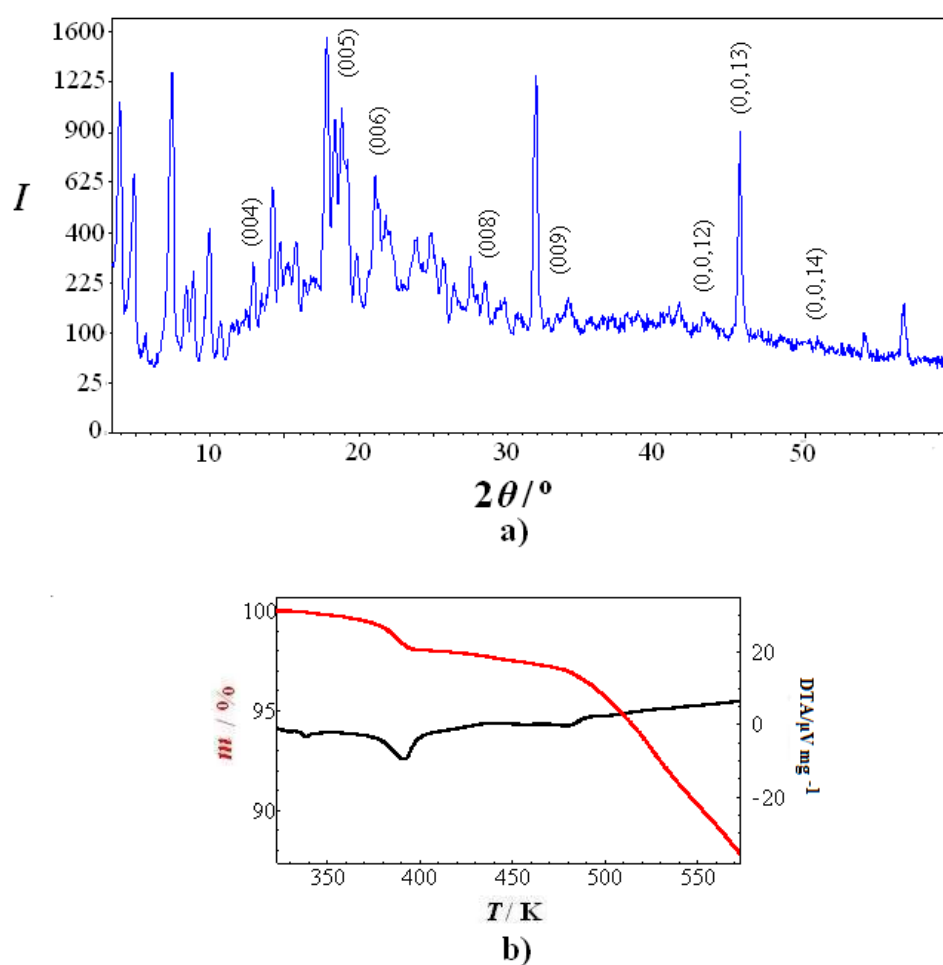
Tablica 17. Temperature, T/K , promjene reakcijske entalpije, $\Delta_r H/kJ mol^{-1}$, i entropije, $\Delta_r S/J mol^{-1} K^{-1}$, faznih prijelaza istraženih spojeva.²¹⁴

Spoj	Ciklus grijanja			Ciklus hlađenja		
	T/K	$\Delta_r H/kJmol^{-1}$	$\Delta_r S/JK^{-1}mol^{-1}$	T/K	$\Delta_r H/kJmol^{-1}$	$\Delta_r S/JK^{-1}mol^{-1}$
DPy–Ch	382,6	19,0	45,9	Dekompozicija		
DPy–P	308,7	9,4	30,5	Usporena kristalizacija (24 h)		
DPy–DBS	380,2	7,5	19,6	367,1	-7,7	-21,1
	424,9	0,8	1,8	422,0	-0,8	-1,8

Žuti igličasti kristali dodecylpiridinijevog klorida, DPyC, prolaze kroz proces formiranja LC faze pri relativno niskoj temperaturi od oko 343 K, a prije same izotropizacije koja slijedi pri temperaturi od 418 K.²¹⁴ Iako teksture podsjećaju na Sm LC, SAXD je detektirao difrakcijske maksimume, čije se vrijednosti međumrežnih udaljenosti odnose kao $1 : 1/\sqrt{3} : 1/\sqrt{4}$, a to znači da se zapravo radi o heksagonskoj stupčastoj mezofazi, Col_h. Niske vrijednosti reakcijske entalpije i entropije u ciklusu hlađenja ukazuju na kristalizaciju s

formiranjem LC faza, vidljivim kao mozaične teksture na oko 407 K, te lepezaste teksture na oko 417 K.²¹⁴

Spojevi bazirani na DPy⁺ sintetizirani za ovaj doktorat, pokazuju relativno drugačije ponašanje u odnosu na kationsku PAT DPyC, ali se i dosta međusobno razlikuju. Struktura katanionske PAT dodecilpiridinijevog kolata, DPy–Ch (shema 5 a) je na RT okarakterizirana kao dvoslojna (slika 96 a, slika 97 a),²¹⁴ budući da difraktogram pokazuje oštre difrakcijske maksimume čiji je odnos recipročnih d vrijednosti (slika 96 a, tablica 18) tipičan za dvoslojne strukture kristalnih faza i tekuće kristalnih Sm faza.



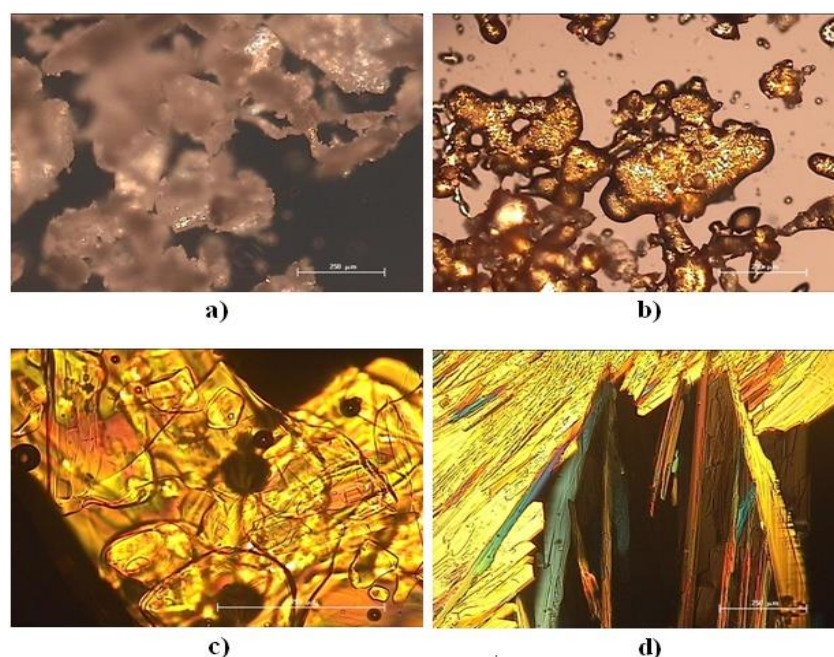
Slika 96. a) Difraktogram snimljen na sobnoj temperaturi²¹⁴ i **b)** termogram (crvena krivulja) i rezultat DTA analize (crna krivulja) za katanionski spoj DPy–Ch.

Budući da je vrijednost međumrežnog razmaka koja odgovara 004 refleksu prva u nizu uočena na difrakcijskoj slici, vrijednost debljine dvosloja je izračunata i iznosi $d_{001} = 24,80 \text{ \AA}$

= 2,48 nm.²¹⁴ Struktura, odnosno pakiranje molekula DPy–Ch može se kao i kod prethodno istraženih katanionskih kolata pretpostaviti prema slici 71, ali se ista mora potvrditi nekim drugim metodama, primjerice rentgenskom difrakcijom na monokristalu ili kvantnokemijskim računima.

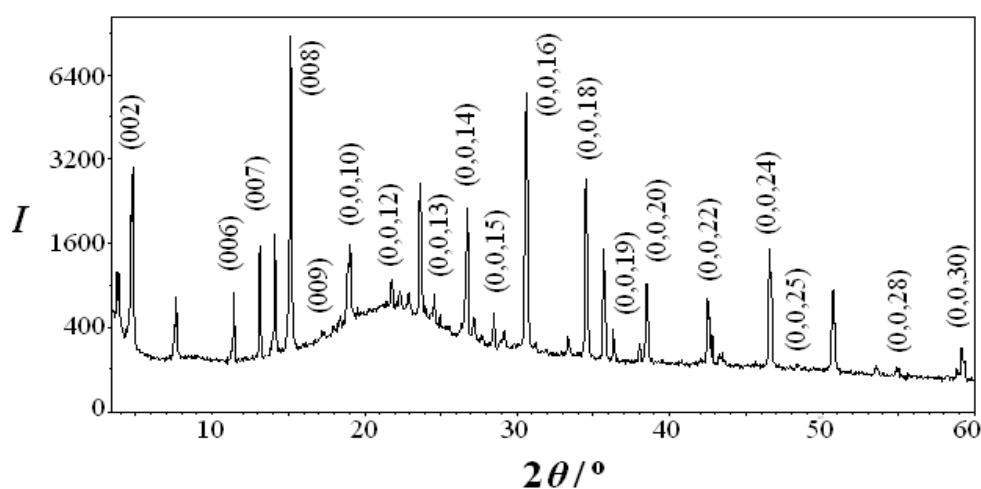
Prema DSC analizi (tablica 17), endotermni maksimum na oko 383 K okarakteriziran je kao taljenje, što je niža temperatura od kloridnog analoga (DPyC),²¹⁴ a prema TGA-DTA (slika 96 b) nakon temperature od 380 K masa uzorka konstantno pada, što upućuje na moguću paralelnu dekompoziciju uzorka zajedno s formiranjem izotropne tekućine. U prilog rezultatima idu i mikroskopijske opservacije tijekom kojih se na dotičnoj temperaturi detektira omekšavanje kristala, a zatim postupni prelazak u izotropnu tekućinu i istovremena karbonizacija (slika 97 b). Za razliku od prethodno opisanih alkilamonijevih kolata,²⁸⁵ i svojeg kloridnog analoga, DPyC,²¹⁴ dodecilpiridinijev kolat, DPy–Ch ne pokazuje sklonost polimorfnim promjenama i termotropnom mezomorfizmu, stoga se fazni prijelaz opisuje kao izotropizacija s paralelnom dekompozicijom:

SC → IL (dekompozicija).



Slika 97. Mikrografije snimljene optičkim mikroskopom uz polarizirano svjetlo tijekom termičkog tretmana za uzorak DPy–Ch na: **a)** RT; **b)** 385 K; i uzorak DPy–P na: **c)** RT; i **d)** 24 h nakon hlađenja na RT. Oznaka predstavlja veličinu objekta od 250 µm.²¹⁴

Jednako kao i kod DPy–Ch, WAXD tehnika pokazala je da žuti kristali dodeciliridinijevog pikrata, DPy–P (shema 5 b, slika 97 c) stvaraju reflekske čiji je odnos d vrijednosti jednak onome kod dvoslojnog pakiranja molekula. Iz slike 98 i tablice 18 vidi se kako je riječ o refleksima do 30-tog reda, a ukoliko se vrijednost međumrežne udaljenosti koja odgovara onoj 001 refleksa uzme kao debljina dvosloja, tada ona iznosi $d_{001} = 46,76 \text{ \AA} \sim 4,68 \text{ nm}$. Dvoslojne strukture pronađene su i kod spojeva raznih kvaternih amonijevih soli i pikrata,^{121,230} te adicijskog kompleksa 18C6KP.²⁹⁵ S druge strane, prema metodi rentgenske difrakcije na monokristalu ovaj spoj kristalizira u triklinskom sustavu, prostornoj grupi $P1$, s dimenzijama jednične ćelije: $a = 10,4651 \text{ \AA}$, $b = 21,1785 \text{ \AA}$, $c = 26,2984 \text{ \AA}$, $\alpha = 112,682^\circ$, $\beta = 90,022^\circ$, $\gamma = 104,143^\circ$. Nažalost, opetovano snimanje i pokušaji rješavanja kristalne strukture ovog spoja zasada nije dalo objašnjive rezultate. Ono što se može pretpostaviti, ukoliko se uzmu u obzir rezultati WAXD tehnike, jest okvirno pakiranje molekula. Naime, poznavajući duljinu n -dodecilnog lanca ($l_c = 1,67 \text{ nm}$),²⁸⁸ termokemijski radijus benzena ($r_b = 0,25 \text{ nm}$),²⁹⁶ te termokemijski radijus trinitrofenola ($r_t \sim 0,42 \text{ nm}$),²⁹⁶ izračunata približna duljina ispružene molekule iznosi $d_m = 3,01 \text{ nm}$. Kako bi se procijenio stvarni način pakiranja, izračunat je koeficijent (d_m/d_{001}) iz odnosa duljine ispružene molekule ispitivanog spoja, d_m , i eksperimentalno određene vrijednosti lamelne debljine, d_{001} . Općenito, neke od mogućih pretpostavki pakiranja unutar lamelnog dvosloja na temelju ovakvog izračuna uključuju: a) djelomično uklopljene alkilne lance, b) ispružene alkilne lance koji mogu biti i ukošeni, te c) kombinaciju pretpostavki a) i b).



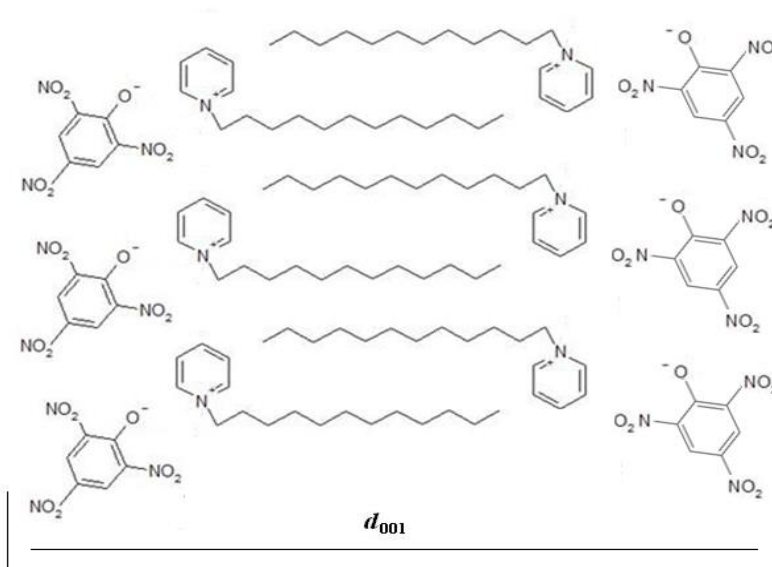
Slika 98. Difraktogram RT faze DPy–P snimljene metodom WAXD.²¹⁴

Tablica 18. Difrakcijski kutovi, 2θ , vrijednosti međumrežnih udaljenosti, d , te Millerovi indeksi, hkl , dobiveni metodom WAXD za RT faze DPy–Ch i DPy–P.²¹⁴

DPy–Ch			DPy–P		
<i>hkl</i>	$2\theta/^\circ$	$d/\text{Å}$	<i>hkl</i>	$2\theta/^\circ$	$d/\text{Å}$
(001)*	1,77	24,80	(001)*	0,94	46,76
	3,94	22,40	(002)	3,78	23,38
	4,90	18,00		3,95	22,37
	5,67	15,56		4,80	18,39
	7,47	11,82		7,66	11,53
	8,41	10,50	(006)	11,43	7,73
	8,89	9,93	(007)	13,14	6,72
	9,97	8,86		14,15	6,25
	10,62	8,32	(008)	15,15	5,84
	11,4	7,75	(009)	17,24	5,13
	12,90	6,85		17,93	4,94
	13,41	6,59		18,39	4,81
(004)	14,25	6,21	(0,0,10)	19,04	4,65
	14,69	6,02		19,53	4,54
	15,17	5,60		21,79	4,07
	16,26	5,44		22,31	3,98
	16,80	5,27	(0,0,12)	22,91	3,87
(005)	17,86	4,96		23,66	3,75
	18,39	4,82		24,01	3,70
	18,83	4,70	(0,0,13)	24,58	3,61
	19,28	4,59		24,96	3,56
	19,84	4,47		25,53	3,48
	21,07	4,21	(0,0,14)	26,74	3,33
(006)	21,38	4,15		27,17	3,27
	21,79	4,07		27,74	3,22
	22,10	4,01	(0,0,15)	28,47	3,13
	23,86	3,72		29,18	3,05
	24,87	3,58	(0,0,16)	30,62	2,92
	25,79	3,45		31,24	2,86
	26,35	3,37		33,36	2,68
	27,50	3,24	(0,0,18)	34,54	2,59
	27,98	3,18		35,70	2,51
(008)	28,57	3,12	(0,0,19)	36,33	2,47
	29,85	2,99	(0,0,20)	38,04	2,36
	30,59	2,92		38,48	2,34
	31,93	2,80	(0,0,22)	42,48	2,12
(009)	32,75	2,73		42,84	2,10
	33,28	2,68		43,36	2,09
	34,07	2,62	(0,0,24)	46,56	1,95
	35,62	2,51	(0,0,25)	48,40	1,87
	38,02	2,36	(0,0,26)	50,67	1,80
	38,76	2,32	(0,0,27)	53,51	1,71
	40,80	2,20	(0,0,28)	54,94	1,67
	41,56	2,17		58,84	1,57
	43,21	2,09	(0,0,30)	59,15	1,56
(0,0,13)	45,60	1,98			
	48,58	1,87			
(0,0,14)	50,97	1,79			
	53,94	1,69			

*izračunato

U skladu s vrijednostima $d_m = 0,64 d_{001}$, možemo pretpostaviti da je debljina dvosloja, dobivena iz d vrijednosti 001 difrakcijskog maksimuma (tablica 18) veća od izračunate duljine molekule DPy-P, ali je manja od njene dvostruke vrijednosti (6,02 nm). Iz ove činjenice slijedi da je moguće pakiranje molekula DPy-P u dvosloju takvo da uključuje međusobno uklopljene fleksibilne dodecilske lance kako bi se prilagodili debljini dvosloja (slika 99). Kao i kod već riješenih struktura raznih alkilamonijevih pikrata^{121,230,297} takvo pakiranje uključuje jasno odijeljene hidrofobne regije lanaca i regije pikratnih jedinica s piridinijevim grupama. U skladu s tom pretpostavkom, struktura je prožeta $\pi\cdots\pi$ interakcijama aromatskih prstenova, hidrofobnim interakcijama između dodecilskih lanaca, te mrežom vodikovih veza koju čine atomi vodika aromatskog prstena piridinija i atomi kisika pikratnog aniona.^{121,230,297}



Slika 99. Prikaz mogućeg pakiranja DPy-P unutar strukture nalik na dvosloj pri RT.

Zamjena kolatnog aniona pikratnim anionom, uzrokuje bitno drugačije termičko ponašanje. Prema TGA analizi DPy-P stabilan je do oko 403 K, i do dotične temperature nije detektiran pad mase. Termodinamički parametri određeni DSC analizom (tablica 17) i mikroskopijski pregled upućuju na taljenje žutih kristala DPy-P na oko 309 K, te za razliku od kloridnog analoga DPyC,²¹⁴ bez prethodne pojave LC mezofaza. U usporedbi s već istraženim piridinijevim pikratom,²⁹⁸ uvođenje dodecilskog lanca u strukturu piridinija uzrokuje neočekivani gubitak sklonosti polimorfnim promjenama pri nižim temperaturama, te

sniženje temperature taljenja. Odgovarajući egzotermni maksimum u ciklusu hlađenja nije uočen, što se objašnjava temperaturnom histerezom i postojanjem metastabilnih stanja. To znači da je potrebno dulje vrijeme kako bi se dodecilni lanci i pikratne jedinice posložili u stabilno i uređeno pakiranje. Kristalizacija je uočena tek idući dan u formi šarenih sabljastih tekstura (slika 97 d), koje su prethodno detektirane i kod grupe alkilamonijevih pikrata s varirajućim brojem dodecilnih lanaca¹²¹ i amonijevih grupa²³⁰ te dodecilamonijevog pikrata.²⁹⁷ U skladu s dobivenim rezultatima, termičko ponašanje dodecilpiridinijevog pikrata, DPy–P, opisuje se prijelazom u izotropnu tekućinu (IL) direktno iz RT kristalne faze (SC), i povratno, usporenom kristalizacijom, odnosno:

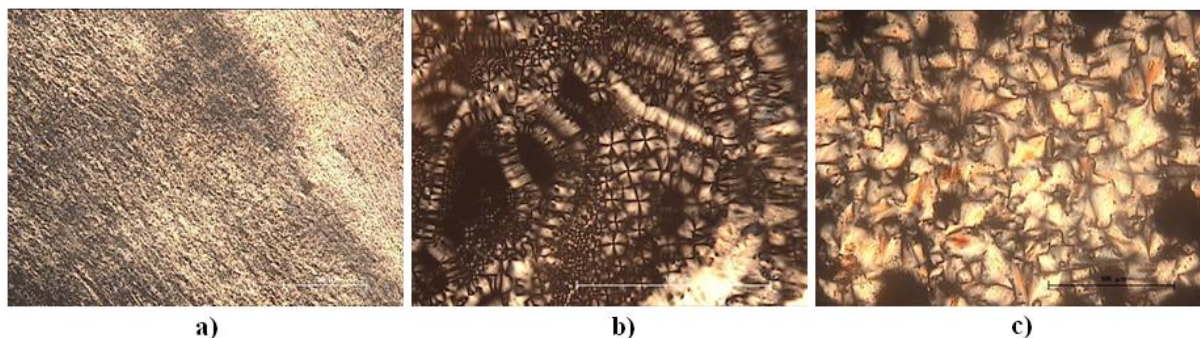
SC → IL (ciklus grijanja)

IL $\xrightarrow{24\text{ h}}$ SC (ciklus hlađenja).

Uočena temperaturna histereza, kristalizacija u formi sabljastih tekstura i taljenje bez prethodnih polimorfni promjena i formiranja mezofaza, upućuju na dominantnost pikrata u promociji termičkih svojstava ovog spoja. S obzirom da su interakcije u ionskim slojevima jače od hidrofobnih interakcija dodecilnih lanaca, očekivano je da se ionski slojevi pikratnih jedinica s piridinijevim grupama ne mijenjaju, dok konformacijske i pozicijske promjene dodecilnih lanaca uzrokuju polimorfne promjene pri nižim temperaturama. Pri višim temperaturama nered u sloju dodecilnih lanaca, a kasnije i u sloju ionskih grupa dovodi do formiranja mezofaza i izotropne tekućine.²⁹⁷ Međutim, taljenje kao samo jedan fazni prijelaz uočen kod DPy–P, upućuje na istovremena termička gibanja u oba sloja, što kao posljedicu ostavlja nemogućnost formiranja LC faza.²¹⁴

Fazni prijelazi dodecilpiridinijevog 4-(1-pentilheptil)benzenesulfonata, DPy–DBS (shema 5 c), okarakterizirani su kao reverzibilni. Metodom TGA-DTA ustanovljen je izraziti gubitak mase od oko 83 % iznad 473 K, što upućuje na dekompoziciju spoja. Ovaj katanionik ponaša se specifično u odnosu na prethodno istražene spojeve, i pokazuje izrazitu sklonost formiranja LC faza. Na sobnoj temperaturi detektirana je tzv. pješčana tj. zrnata tekstura (slika 100 a), koja je obično odlika SmC faze,²⁹⁴ a fazni prijelaz detektiran DSC-om na oko 380 K (tablica 17) može se pripisati termotropnom polimorfizmu. U prilog tome idu i formiranje konusnih tekstura s uljnim nitima (slika 100 b), često viđene kod SmA faza.²⁹⁴ Redoslijed pojavljivanja mezofaza vođen je tzv. sekvencijskim pravilom kod koje vrijedi da se s povišenjem temperature pojavljuje faza veće entropije, odnosno manjeg stupnja uređenosti, što znači da

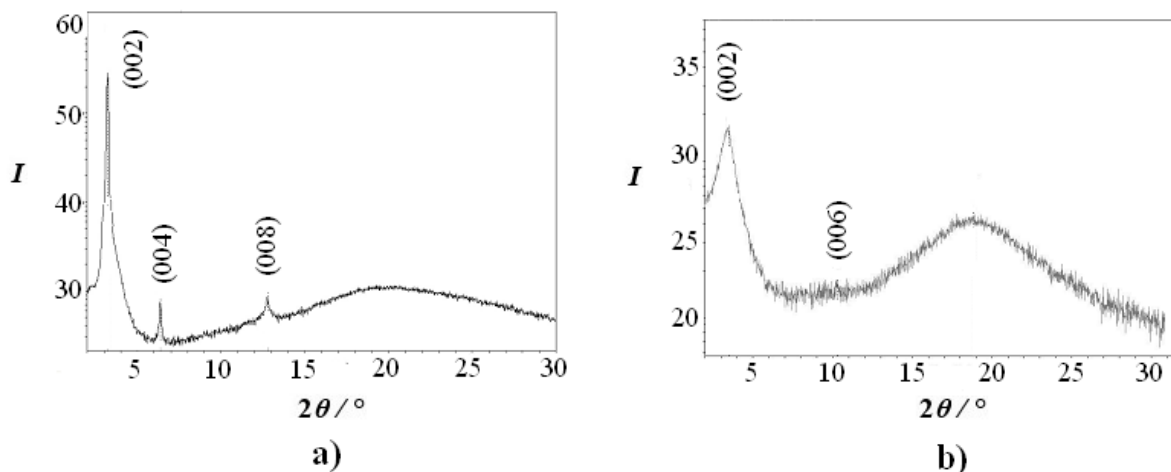
SmA fazi obično prethodi uređenija SmC faza,^{202,210} a to je u skladu s pretpostavljenim ponašanjem ovog katanionika. Nakon izotropizacije na 425 K, u hlađenju na oko 422 K se formiraju Malteški križevi SmA faze, a kristalizacija započinje na oko 367 K pojavom lepezastih tekstura žuto-smeđe boje s defektima (slika 100 b), koje su tipične za SmC fazu.²⁹⁴



Slika 100. Mikrografije karakterističnih tekstura katanionske PAT DPy-DBS, snimljene optičkim mikroskopom uz polarizirano svjetlo tijekom termičkog tretmana: **a)** 300 K; **b)** 390 K; i u hlađenju: **c)** 300 K. Oznaka predstavlja veličinu objekta od 250 μm (**a**) i 100 μm (**b**, **c**).

Difraktogram uzorka na 300 K (slika 101 a, tablica 19) potvrđuje termotropni mezomorfizam u tipu smektika, s recipročnim vrijednostima međumrežnih udaljenosti u omjeru 1 : 2 : 4 : 8. Radi nižeg stupnja uređenja mezofaza u usporedbi s kristalnom, do difrakcije dolazi pri manjim Braggovim kutovima, stoga se često refleks 001 ne detektira metodom WAXD. U skladu s time, međumrežna udaljenost d_{001} , koja se odnosi na lamelnu debljinu detektirane Sm faze, izračunata je i iznosi $d_{001} = 5,44$ nm. S povišenjem temperature na 383 K, maksimumi se pomiču prema većim difrakcijskim kutovima, postaju širi i difuzni, a zadnji se gasi (slika 101 b, tablica 19), što osim postojanja LC polimorfa, upućuje i na skoro formiranje izotropne tekućine. Vrijednost lamelne debljine neznatno pada s povišenjem temperature, te na oko 383 K iznosi $d_{001} = 5,40$ nm. Tipično kao i kod svih dosad istraženih katanionika, u području velikih kutova pojavljuje se difuzni maksimum od oko 4,5 Å koji odgovara fleksibilnim alkilnim lancima. Budući da je poznata duljina razgranatog lanca ($l_{rc} = 1,32$ nm),^{120,288} duljina *n*-dodecilnog lanca ($l_c = 1,67$ nm)²⁸⁸ termokemijski radijusi sulfatnog iona ($r_s = 0,258$ nm)²⁸⁸ i benzena ($r_b = 0,25$ nm),²⁹⁶ izračunata duljina ispružene molekule DPy-DBS iznosi $d_m = 4,51$ nm. Vrijednost lamelne debljine veća je od duljine ispružene

molekule, odnosno $d_m = 0,83 d_{001}$, ali je istovremeno manja od vrijednosti dviju ispruženih molekula DPy–DBS koje grade dvosloj ($d_{2m} = 1,65 d_{001}$).



Slika 101. Difraktogrami DPy–DBS dobiveni metodom WAXD na: **a)** 300 K; **b)** 383 K.²¹⁴

Tablica 19. Difrakcijski kutovi 2θ , vrijednosti međumrežnih udaljenosti, d , te Millerovi indeksi $00l$, dobiveni metodom WAXD za RT i visokotemperaturnu fazu DPy–DBS.²¹⁴

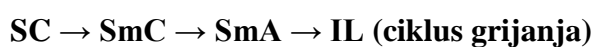
300 K			380 K		
$00l$	$2\theta/^\circ$	$d/\text{Å}$	$00l$	$2\theta/^\circ$	$d/\text{Å}$
(001)*	0,81	54,44	(001)*	0,80	50,40
(002)	3,24	27,22	(002)	3,50	25,20
(004)	6,36	13,84	(006)	10,28	8,59
(008)	12,78	6,92			

* izračunato

Ovakav izračun upućuje na ukošenost molekula unutar dvosloja,²¹⁴ bilo da su u dodecilni lanci uklopljeni ili neuklopljeni, što je u skladu s činjenicom da unutar dvosloja SmC faze osi molekula nisu okomite na slojne ravnine, već su molekule ukošene pod nekim kutom, ali u paralelnom razmještaju.²⁰⁴ U slučaju SmA faze, razlike u vrijednostima duljine dviju molekula i debljine dvosloja može se objasniti mogućom uklopljenosti ispruženih molekula. Pojava SmA faze uočena je i kod anionske PAT NaDBS, i dodecilbensulfonatne kiseline,²⁹⁹ za razliku od DPyC kao kloridnog analoga ovog katanionika, kod kojeg je detektirano pakiranje molekula u stupčastu mezofazu Col_h.²¹⁴ Može se zaključiti kako je

sklonost formiranju mezofaza posljedica utjecaja i kationske i anionske komponente koje grade ovaj spoj, budući da obje same po sebi pokazuju istu sklonost, a ista je uočena i kod raznih katanionskih PAT kojima su komponente aliklbenzensulfonatni anion i/ili alkilpiridinijev kation.^{121,123,137,300} S druge strane, tip mezofaze posljedica je i geometrije tj. oblika rezultirajućeg sklopa, koji je u slučaju DPy–DBS štapićasti (kalamitni), što je u skladu s pojavom Sm mezofaza.

Prema dobivenim rezultatima, dodeciliridinijev 4-(1-pentilheptil)benzensulfonat, DPy–DBS, može se okarakterizirati kao enantiotrop, sa sklonošću formiranja termotropnih mezofaza u ciklusu grijanja i hlađenja:

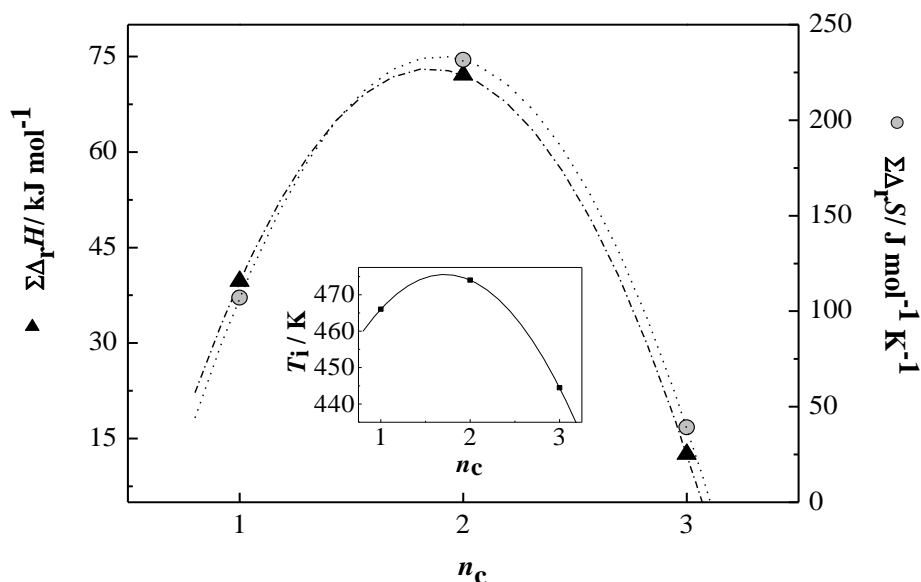


4.1.4. Utjecaj kationske i anionske komponente na termička svojstva katanionskih kolata

Metodom precipitacije sintetizirane su i okarakterizirane katanionske PAT bazirane na natrijevoj soli 3 α -,7 α -,12 α -trihidroksi-5 β -kolan-24-ske kiseline, koja je biološka anionska PAT. Kao kationske PAT u sintezi su se koristile razne kvaterne amonijeve soli temeljene na *n*-dodecilnom lancu, i to one s rastućim brojem *n*-dodecilnih lanacana na istoj amonijevoj grupi ($n_c = 1 - 3$), tj. dodeciltrimetilamonijev bromid, didodecildimetilamonijev bromid i tridodecilmetilamonijev klorid, te s rastućim brojem amonijevih grupa ($n_h = 2 - 4$) odnosno dimerna, trimerna i tertamerna PAT bazirane na dodeciltrimetilamonijevom bromidu. Dodatno, koristila se i kvaterna amonijeva sol *n*-dodeciliridinijev klorid, čija se ionska grupa bitno razlikuje od prethodno spomenutih kationskih PAT, tako da je ovom dijelu variran i anionski konstituent, pri čemu se uz natrijev kolat, koristili i natrijev 4-(1-pentilheptil)benzensulfonat, te kalijev pikrat. Varirani broj *n*-dodecilnih lanaca i broja polarnih grupa, te vrsta kationske i anionske polarne grupe bitno utječu na arhitekturu samoorganizirajućih sklopova, njihovu termičku stabilnost, termička svojstva, odnosno broj i tip faznih prijelaza, te na sklonost polimorfnim i mezomorfnim promjenama.

Ovisnost temperature izotropizacije, T_i , i ukupne promjene reakcijske entalpije, $\Sigma\Delta_r H$ i entropije, $\Sigma\Delta_r S$ faznih prijelaza, o ukupnom broju *n*-dodecilnih lanaca na istoj amonijevoj grupi ($n_c = 1 - 3$) unutar katanionskih kolata prikazana je na slici 102. S obzirom da kod DDA–Ch detektriranu izotropizaciju prati i početak dekompozicije uzorka, vrijednosti

termodinamičkih parametara izotropizacije kod svih uzoraka nisu uzete u račun, budući da bi kao posljedicu moglo uzrokovati njihovo krivo tumačenje.



Slika 102. Grafički prikaz ovisnosti temperatura izotropizacije (T_i , umetak), ukupne promjene reakcijske entalpije ($\Sigma \Delta_r H$, crni trokut) i ukupne promjene reakcijske entropije ($\Sigma \Delta_r S$, sivi krug) faznih prijelaza pojedinog katanionika o broju dodecilnih lanaca na istoj amonijevoj grupi kationske PAT, n_c .²⁸⁵

Vidljiva razlika u dotičnim vrijednostima upućuju na bitan utjecaj kationskog dijela molekule, tj. njegove strukture. Ovisnosti temperatura izotropizacije i ukupne promjene reakcijske entalpije i entropije o ukupnom broju n -dodecilnih lanaca određene su nelinearnom regresijom, polinomom drugog stupnja (Slika 102). Stoga, temperature izotropizacije (22) i ukupne promjene termodinamičkih parametara (23) i (24) za DTA–Ch ($n_c = 1$), DDA–Ch ($n_c = 2$), TDMA–Ch ($n_c = 3$) slijede polinomnu ovisnost o ukupnom broju n -dodecilnih lanaca:²⁸⁵

$$T_i / K = 420,54 + 62,26 n_c - 18,76 n_c^2 \quad (R = 1) \quad (22),$$

$$\Sigma \Delta_r H / kJ mol^{-1} = -84,64 + 170,31 n_c - 45,97 n_c^2 \quad (R = 1) \quad (23),$$

$$\Sigma \Delta_r S / J mol^{-1} K^{-1} = -334,33 + 599,89 n_c - 158,47 n_c^2 \quad (R = 1) \quad (24).$$

Iz slike 102 je vidljivo da je temperatura izotropizacije viša za katanionski spoj DDA–Ch, u odnosu na spojeve DTA–Ch i TDMA–Ch, odnosno ista temperatura raste s porastom broja n -dodecilnih lanaca do dvolančanog kolata, a zatim pada. Isto ponašanje prate i ukupne

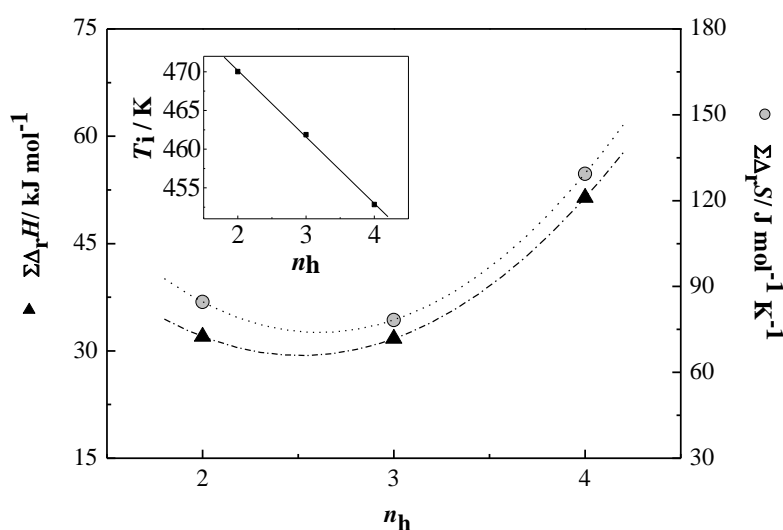
promjene reakcijskih entalpija i entropija faznih prijelaza tijekom termičkih tretmana ovih uzoraka.²⁸⁵ S druge strane, ove katanionske PAT se gušće pakiraju u odnosu na halogenidne analoge^{121,211,213} i pritom stvaraju stabilnije stukture koje je teže narušiti, stoga su im i temperature faznih prijelaza više od istih, DTAB, DDAB odnosno TDMAC. Ovi katanionski kolati na RT formiraju dvoslojne strukture. Elektrostatske interakcije između polarnih grupa, zajedno s hidrofobnim interakcijama između dodecilnih lanaca, s dodatnim pakirajućim ograničenjima lanaca te njihovim konformacijama,³⁰¹ zatim vodikove veze te raspodjela naboja³⁰² doprinose energiji kristalne rešetke te njihova jačina određuje kristalnu strukturu. U usporedbi sa slabim hidrofobnim interakcijama, sile u ionskom sloju su znatno jače, uzrokujući segregaciju ionskih dijelova i pakiranje u slojeve. Uspoređujući niz katanionskih kolata s rastućim brojem *n*-dodecilnih lanaca, niža temperatura izotropizacije za TDMA–Ch mogla bi upućivati na manje kompaktno pakiranje s tri fleksibilna dodecilna lanca unutar molekule, zbog uvećanog konformacijskog nereda, i steričkih smetnji, pri čemu se umanjuje efekt van der Waalsovih interakcija između lanaca.³⁰³ S druge strane, izgleda da stabilizaciji strukture dvolančane katanionske molekule DDA–Ch, dodatno doprinosi i sama geometrija rezultirajuće molekule s parnim brojem *n*-dodecilnih lanaca, parnim brojem metilnih skupina i kolatnim anionom.²⁸⁵ Pri tome je za povećanje termičkih gibanja unutar takve strukture očito potrebna veća količina toplinske energije, a isto tako temperatura izotropizacije je viša u odnosu na druga dva katanionika. Problem formiranja uređenije, kompaktnije strukture može se vidjeti i kroz usporeni period kristalizacije iz taline u ciklusu hlađenja, koji za katanionik s jednim dodecilnim lancem (DTA–Ch) počinje trenutno i djelomično se detektira DSC tehnikom, ali traje 48 h, dok za katanionik s tri dodecilna lanca (TDMA–Ch) kristalizacija počinje nakon dvadesetak, a završava nakon 24 h.²⁸⁵

Ovisnost temperature izotropizacije, T_i , i ukupne promjene reakcijske entalpije, $\Sigma\Delta_r H$ i entropije, $\Sigma\Delta_r S$ faznih prijelaza, o ukupnom broju amonijevih grupa koje sadrži kationska PAT ($n_h = 2 - 4$) prikazana je na slici 103. Ovisnost temperatura izotropizacije o ukupnom broju amonijevih grupa određena je linearnom regresijom, dok su ovisnosti ukupnih promjena reakcijske entalpije i entropije o ukupnom broju amonijevih grupa određene nelinearnom regresijom polinomom drugog stupnja (Slika 103). Budući da detektiranu izotropizaciju Dimer–Ch istovremeno prati i dekompozicija, u račun nisu uzete promjene termodinamičkih parametara zadnjeg faznog prijelaza PAT u ovoj seriji (izotropizacije). Usporedba temperatura izotropizacije dimernog i oligomernih kolata upućuje na činjenicu da termička

stabilnost katanionika vidno ovisi o strukturi kationske PAT koja ga gradi, ali i jednim dijelom o kolatnom anionu.²⁸⁵ Za razliku od bromidnih analoga čije temperature izotropizacije slijede linearan rast,²¹² povećanje stupnja oligomerizacije katanionskih kolata, uzrokuje niže vrijednosti temperature izotropizacije, odnosno s porastom broja amonijevih grupa u spoju, n_h , temperatura izotropizacije katanionskih kolata linearno pada kao što je prikazano na slici 103 i pomoću izraza (25):²⁸⁵

$$T_i/K = 485,56 - 8,59 n_h \quad (R = 0,9493) \quad (25).$$

S obzirom da je struktura polimernih materijala znatno složenija, a pri tome uključuje više i jače intermolekulske sile između konstituenata, očekivano bi bilo da temperatura izotropizacije raste sa stupnjem oligomerizacije katanionika, kao što raste za bromidne analoge, tj. "roditeljske" kationske PAT,²¹² kod kojih je pakiranje okarakterizirano jačim elektrostatskim interakcijama između ionskih grupa i protuiona, te privlačnim silama između *n*-dodecilnih lanaca. Sniženje temperatura izotropizacije sa stupnjem oligomerizacije kod katanionika koji sadrže te iste katione bromidnih analoga može se objasniti utjecajem geometrije sintetiziranih molekula, budući da uz oligomernu komponentu iste sadrže i odgovarajući broj kolatnih aniona, a koji su puno veći u odnosu na bromidne ione.



Slika 103. Grafički prikaz ovisnosti temperatura izotropizacije (T_i , umetak), ukupne promjene reakcijske entalpije ($\Sigma \Delta_r H$, crni trokut), i ukupne promjene reakcijske entropije ($\Sigma \Delta_r S$, sivi krug) faznih prijelaza pojedinog katanionika o broju amonijevih grupa kationske PAT, n_h .²⁸⁵

U skladu s time, vezanje sve većeg broja kolatnih aniona u strukturu koja sadrži sve veći broj ionskih grupa, a posljedično tome i veći broj n -dodecilnih lanaca, uzrok je sve nepovoljnijih steričkih utjecaja, koji onemogućavaju potpuno uklapanje komponenti u slojevitu strukturu, a time čvrsto i termički stabilno pakiranje katanionika, što onda uzrokuje i pad temperatura izotropizacije u spomenutom nizu.²⁸⁵ Osim za trend ponašanja u nizu katanionika, isto se može zaključiti i kod međusobne usporedbe pojedinih vrijednosti temperatura izotropizacije bromidnih i kolatnih analoga trimerne i tetramerne PAT.

S druge strane, za razliku od bromidnih analoga, vrijednosti ukupne promjene reakcijske entalpije (26) i entropije (27) faznih prijelaza u nizu dimernog i oligomernih kolata prati polinomni trend:²⁸⁵

$$\Sigma\Delta_r H / \text{kJ mol}^{-1} = 92,60 - 50,30 n_h + 10 n_h^2 \quad (R = 1) \quad (26),$$

$$\Sigma\Delta_r S / \text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1} = 269,40 - 149,75 n_h + 28,70 n_h^2 \quad (R = 1) \quad (27).$$

Ukupna promjena reakcijske entalpije i entropije faznih prijelaza neznatno pada u nizu do Trimer–Ch, a zatim neznatno raste sa stupnjem oligomerizacije, točnije s ukupnim brojem amonijevih grupa, i posljedično tome, brojem n -dodecilnih lanaca.²⁸⁵ Za Tetramer–Ch koji je praktički polimernog karaktera potrebno je nešto više toplinske energije za fazne prijelaze tijekom termičkog tretmana.²⁸⁵ Povećanje vrijednosti ukupne promjene entropije posljedica je povećanog nereda unutar strukture cijelog katanionskog sklopa tijekom termičkog ciklusa; što je struktura kompleksnija, to je potrebna veća toplinska energija za njeno razaranje, a time i entropija raste zbog povećanih termičkih gibanja.

Sve kompleksnija arhitektura, bliža polimernoj, oligomernih kationskih PAT uzrokuje sve složeniji proces kristalizacije nakon termičke obrade uzoraka, koji s uvođenjem amonijevih grupa u kationsku PAT postaje znatno sporiji u odnosu na ostale pripadnike ove skupine, te prethodno spomenute kolate s rastućim brojem n -dodecilnih lanaca na istoj amonijevoj grupi.²⁸⁵ Znatno usporena kristalizacija posljedica je već spomenutog utjecaja kompletne arhitekture i geometrije katanionskih kolata. Njome je uzrokovano otežano sparivanje naboja i formiranje kristalne rešetke, a to se vidi kroz izrazito sporu solidifikaciju u ciklusu hlađenja nakon izotropizacije, koje traje 48 h odnosno 72 h, kod katanionika Trimer–Ch odnosno Tetramer–Ch.²⁸⁵

Termičko ponašanje ispitivanih katanionskih kolata funkcija je strukture nastalog sklopa, ali i utjecaja strukture i termičkih svojstava kvaternog amonijevog kationa koji se koristi u sintezi, te manjim dijelom kolatnog aniona.²⁸⁵ Uz broj faznih promjena, individualna

katanionska PAT bazirana na kolatu pokazuje drugačije ponašanje u odnosu na iduću u PAT nizu; razlike se uočavaju u sklonosti polimorfnim promjenama ili formiranju strukturnih varijeteta, zatim sklonosti termotropnom mezomorfizmu i tipu Sm faza, izotropizaciji koja može ili ne mora biti popraćena degradacijom uzorka, usporenoj kristalizaciji, koja je popraćena formiranjem Sm tekstura ili kristalne faze. Porastom kompleksnosti strukture unutar skupine kolata s rastućim brojem *n*-dodecilnih lanaca gasi se svojstvo polimorfizma krutine, dok porast kompleksnosti strukture kolata s rastućim brojem amonijevih grupa uzrokuje izražene strukturne promjene u krutini. Sklonost termotropnom mezomorfizmu uočena je u obje grupe istraživanih kolata, i to kod svih uzoraka. Kod prethodno istraživanih dioktadecildimetilamonijevog i dinonildimetilamonijevog kolata nije uočena sklonost formiranja LC faza.¹⁵⁰ S druge strane, kod poli(oksietilen) kolesterol etera s oksietilenskim lancima s do deset oksietilenskih jedinica, što odgovara broju do dvadeset ugljikovih atoma u jedinici, izražena su mezostrukturna svojstva.²³³ Kao i kod poli(oksietilen) kolesterol etera, pojava LC faza kod istraživanih katanionika u skladu je s poznatom činjenicom da s brojem ugljikovih atoma unutar alkilnog lanca raste sklonost formiranja LC faza i njihova stabilnost, a takva svojstva su najizraženija kod molekula s brojem ugljikovih atoma između 10 – 18,^{124,219} ali i sam broj dodecilnih lanaca bi mogao dodatno pridonijeti ovim svojstvima. Promocija termotropnog mezomorfizma razlikuje se u tipu uočenih Sm mezofaza, ali i u enantiotrofnim svojstvima, koja su detektirana kod DTA–Ch, TDMA–Ch i Trimer–Ch.

Uvođenjem u strukturu potpuno drugačije ionske grupe kvaterne amonijeve soli, točnije dodecilpiridinijevog kationa, bitno se mijenjaju termička svojstva katanionskog kolata, tako da istraženi DPy–Ch u usporedbi s DTA–Ch, alkilamonijevim kolatom koji se razlikuje od DPy–Ch po ionskoj grupi, posjeduje nižu temperaturu izotropizacije, te gubi sklonost polimorfnim promjenama i termotropnom mezomorfizmu. Budući da su Coluombove interakcije u ionskim slojevima jače od van der Wallsovih sila u sloju hidrofobnih lanaca, obično se strukturne promjene PAT pri nižim temperaturama pripisuju termičkim gibanjima u vidu konformacijskih promjena alikilnih lanaca,^{192,196,197} tj. gibanja u hidrofobnom sloju, a s daljnim povišenjem temperature molekulska gibanja i vibracije uzrokuju potpuni gubitak uređenosti unutar strukture i potiču stvaranje LC faza i izotropizaciju^{192,196,197} što se događa kod DTA–Ch, odnosno svih ispitivanih alkilamonijevih kolata. Smatra se da je termičko ponašanje DPy–Ch jednim dijelom i posljedica delokaliziranog pozitivnog naboja unutar cijelog aromatskog sustava piridinja, zbog kojeg ionska grupa ima veći radijus, time i manju

gustoću naboja od alkilamonijeve grupe, a to istovremeno oslabljuje elektrostatsku interakciju između dodecylpiridinijevog kationa i kolatnog aniona.³⁰⁴ Ovakav utjecaj dovodi tijekom termičkog tretmana do narušavanja uređenosti strukture u jednom koraku, a to znači da se osim termičkih gibanja u sloju dodecylnih lanaca, istovremeno javljaju i molekulska gibanja i vibracije u sloju ionskih grupa, te posljedično nastupa taljenje kao jedini uočeni fazni prijelaz. Budući da su elektrostatske interakcije jače kod DTA–Ch, s povišenjem temperature omogućene su razne konformacijske promjene u hidrofobnim slojevima, što pridonosi i većem broju faznih prijelaza.

U grupi spojeva baziranih na dodecylpiridinijevom kationu razlike u ponašanju su vidljive kroz izostanak mezomorfni svojstava i formiranje sabljastih tekstura kod DPy–P, termotropni mezomorfizam kod DPy–DBS, te dekompoziciju paralelnu s izotropizacijom kod DPy–Ch.²¹⁴ Afinitet formiranja mezofaza, ali i njihova stabilnost ovisi o protuionima i supstituentima oko piridinijeve jezgre. Piridinij je kemijski stabilna struktura, koja sadrži reaktivni dušikov centar, a koji je lako dostupan za razne sintetske transformacije u supstituirani mezogeni kation.³⁰⁵ Isto tako, poznato je da su različite molekulske konformacije i veličine molekula odgovorne za razliku u pakiranju i svojstvima spojeva u krutom stanju.³⁰⁶ Pokretačke sile formiranja piridinijevih mezogena su hidrofobne interakcije dugolančanih supstituenata, ionske, dipol-dipol, kationske π interakcije i $\pi\cdots\pi$ interakcije aromatskih grupa. Posljedično tome, Sm LC faze su česta pojava kod piridinijevih spojeva.^{122,229,232,305,307} Katanionski spoj DPy–DBS posjeduje jedan linearan i jedan razgranati dodecylni lanac, koji utječu na formiranje i stabilnost LC mezofaze. Slično ponašanje, odnosno sklonost polimorizmu i mezomorfizmu s povišenjem temperature detektirano je kod piridinijevih spojeva koji sadrže više od jednog alkilnog lanca, bez obzira na njihovu duljinu,³⁰⁸ primjerice kod *N*-(*n*-alkil)piridinijevih hidrogensulfata,²²⁹ bis(*N*-alkilpiridinijevih) tetraklorokuprata²³² i raznih heksadecylpiridinijevih katanionika.²²⁶ Anionske komponente, NaCh i KP nisu sklone formiranju mezofaza, dok NaDBS posjeduje mezomorfna svojstva,²⁹⁹ što ukazuje i na djelomični utjecaj aniona u promociji termičkih svojstava sintetiziranih spojeva, budući da je kationska PAT DPyC mezogena molekula.²¹⁴

Poznato je i da kod katanionskih PAT asimetrija hidrofobnih dijelova može biti također jedan od faktora koji utječu na termičko ponašanje. Usporedba spojeva s dodecylpiridinijevim kationom pokazuje da bi još jedan od mogućih faktora mogla biti simetričnost odnosno asimetričnost molekule po pitanju duljine lanaca. DPy–DBS posjeduje benzensulfonatnu

grupu koja je bitno strukturno različita od pikratne i kolatne, a benzenski prsten se smatra ekvivalentom četiri do pet metilenskih grupa alkilnog lanca.³⁰⁸ Praktički bi se DPy–DBS mogao smatrati simetričnim katanionikom, budući da je duljina razgranatog lanca kompenzirana benzensulfonatnom grupom anionskog dijela molekule, što znači da se oba lanca smatraju dodecilmima. Za takve simetrične molekule vrijedi kompleksno termičko ponašanje okarakterizirano sa po nekoliko faznih prijelaza. Često su takve promjene reverzibilne u hlađenju, a u smislu formiranja mezofaza, katanionik je enantiotrop.¹⁹² Može se reći da je termičko ponašanje DPy–DBS u skladu s predloženim termičkim ponašanjem za simetrične katanionike.²¹⁴ S druge strane, molekula DPy–P pokazuje ponašanje asimetričnih molekula,²¹⁴ koje su okarakterizirane različitim brojem faznih prijelaza u ciklusu grijanja i hlađenja, te vrlo često temperaturnom histerezom u hlađenju.¹⁹²

Raznoliko termičko ponašanje istraživanih spojeva u ovom dijelu doktorata upućuje na relativno kompleksno i uzajamno djelovanje geometrijskih i strukturnih faktora molekula, odnosno pakiranja lanaca i/ili steroidnog kostura te ionskih grupa, veličine, tipa i kemijske prirode ionskih grupa, broja alkilnih lanaca te simetrije hidrofobnih dijelova molekule, zatim elektrostatskih interakcija i sila koje djeluju u slojevima. Isto tako, prisutni su i utjecaji kationskih i anionskih komponenti koji čine molekulu, pri čemu jedna većim dijelom pokazuje dominaciju i promovira termička svojstva koja kao individualna komponenta posjeduje.

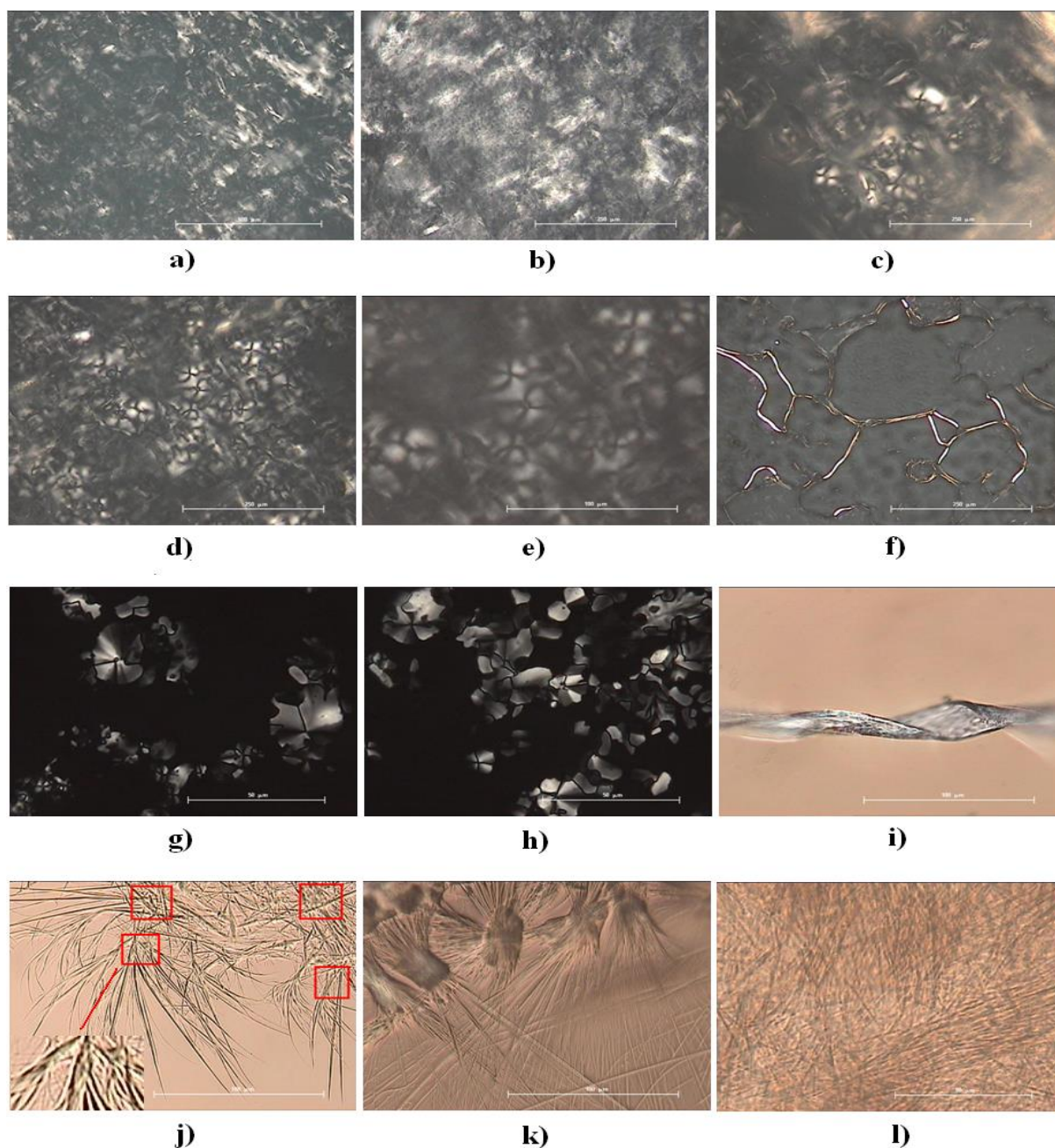
4.2. Metaloamfilni spojevi kolatnog aniona

4.2.1. Utjecaj metode priprave na morfologiju i strukturu metaloamfifila

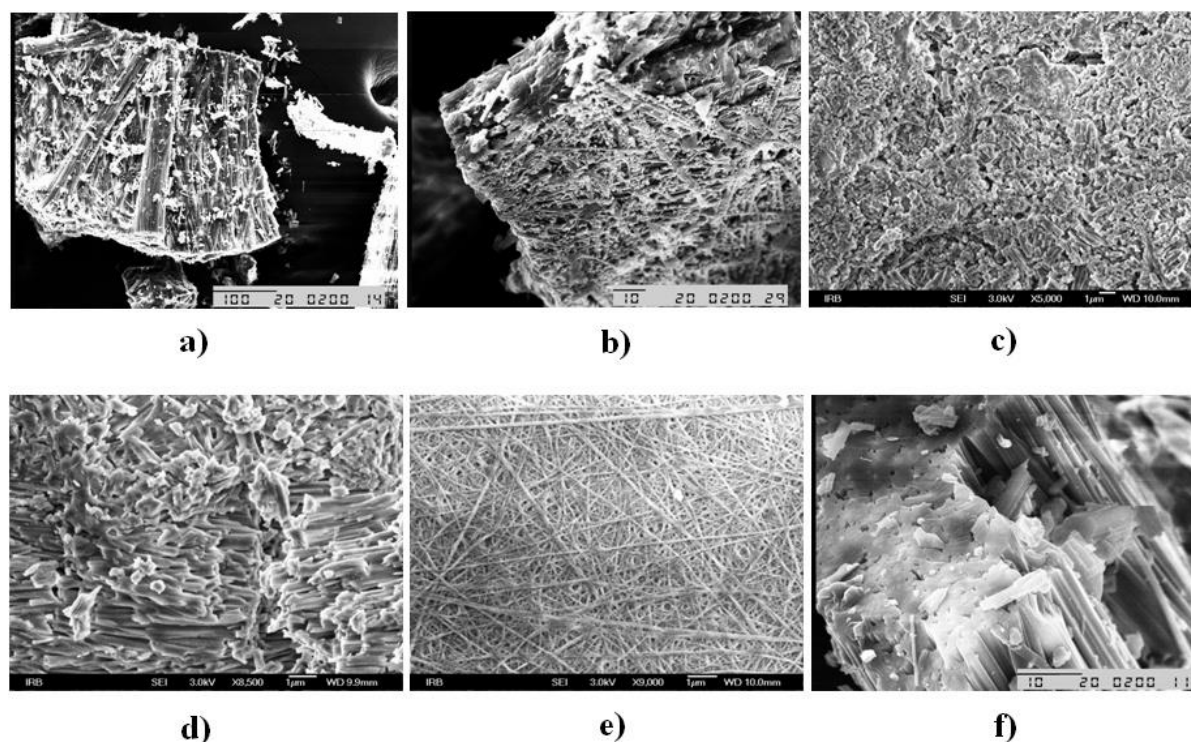
Metaloamfilni kompleksi sintetizirani su na dva različita načina korištenjem ekvimolnih koncentracija komponenata. Korištenje različite metode sinteze rezultiralo je i različitim morfologijama uzoraka. Jednako kao i kod istraživanih kompleksa kolata i odabranih soli,^{44,75,108–110} međudjelovanje natrijevog kolata, NaCh, i metalnih nitrata ili klorida, uzrokuje formiranje hidrogelova (superskript G) Ag–Ch^G, Ba–Ch^G, Ca–Ch^G i La–Ch^G, dok su neutralizacijom metalnih oksida ili hidroksida kolnom kiselinom (HCh) formirani kompleksi praškaste konzistencije (superskript N) kod Ag–Ch^N i Ca–Ch^N, kao kod interakcija cezija ili stroncija s kolatnim molekulama.^{115,155} Čvrsti gelovi su za potrebe daljnjih ispitivanja sušenjem do konstantne težine u vakuum sušioniku na RT prevođeni u suhe gelove, tzv. kserogelove. Metaloamfilni kompleksi baziraju se na interakcijama mono-, di- ili viševalentnih metalnih kationa, i odgovarajućeg broja kolatnih aniona (izrazi (4) i (5)). Kompletna struktura, uključenost protuiona i molekula vode u strukturu te stehiometrija vezanja metal : kolat, ispitana je CHN analizom, IR spektroskopijom, i WAXD analizom, te kvantnokemijskim računima za otopine.

Nakon sinteze metaloamfifila međudjelovanjem NaCh i odabranih metalnih soli, praćenjem hidrogelova tijekom starenja, uočavaju se promjene u teksturi uzoraka. Po formiranju gelova (slika 104 a i b) makroskopski se detektira usporeno nakupljanje zaobljenih grudičastih tvorevina, zajedno s pojavom Schlieren (slika 104 c – e) i Grandjean tekstura (slika 104 f) koje su odlika kolesteričkih tj. kiralnih nematičkih faza. Derivati kolesterola često formiraju kolesteričke mezofaze,^{75,110,309} budući da su molekule kiralne,³⁰⁹ stoga nije ni iznenađujuća pojava ovakvih tekstura i kod kolatnih metaloamfifila. Tri do četiri sata nakon sinteze, teksture LC su i dalje stabilne i većeg su broja, a pojedinačno nakupljanje grudičastih tvorevina je izraženije, te gel postaje gušći. Gel se daje razbiti, ali opet reverzibilno očvrstne, te je gotovo voskastog karaktera. Ukoliko se stakalce pod mikroskopom ostavi sušiti na zraku, uočljivije su statične pseudokonusne kolesteričke teksture sivih nijansi (slika 104 g i h). Već 5 – 6 sati nakon sinteze sve više se ističu spiralne niti koje tvore mrežu gela (slika 104 i), a lagano nestaju LC teksture. Vrijeme starenja sustava utječe na morfologiju gela, kao i kod prethodno istraživanih hidrogelova steroida⁴⁴ tako da su ravne, i većim dijelom savijene iglice vidljive nakon 24 sata, ali i nakon filtriranja uzorka (slika 104 j). Pet dana kasnije, 3D mreža

gela je postojana, a čine ju prevladavajuće ravne odnosno nesavijene, deblje iglice (slika 104 k i l).



Slika 104. Mikrografije tekstura metaloamfifila snimljene optičkim mikroskopom uz polarizirano svjetlo (a – f, i) i fazni kontrast (g, h, j – l): formiranje gelova a) Ag–Ch^G i b) La–Ch^G sat vremena nakon priprave sustava; nastale kolesteričke mezofaze: Schlieren teksture c) Ba–Ch^G i d), e) Ca–Ch^G, te f) Grandjean teksture La–Ch^G; g) i h) pseudokonusne kolesteričke teksture Ag–Ch^G; i) spiralna nit Ba–Ch^G; j) prevladavajuće savijene iglice i spiralne niti 24 h nakon priprave sustava Ca–Ch^G; k) prevladavajuće ravne, nesavijene iglice 5 dana nakon priprave sustava Ca–Ch^G; i l) mreža gela Ag–Ch^G. Oznaka predstavlja veličinu objekta od 500 μm (a), 250 μm (b – d, f), 100 μm (e, i – k) i 50 μm (g, h, l).

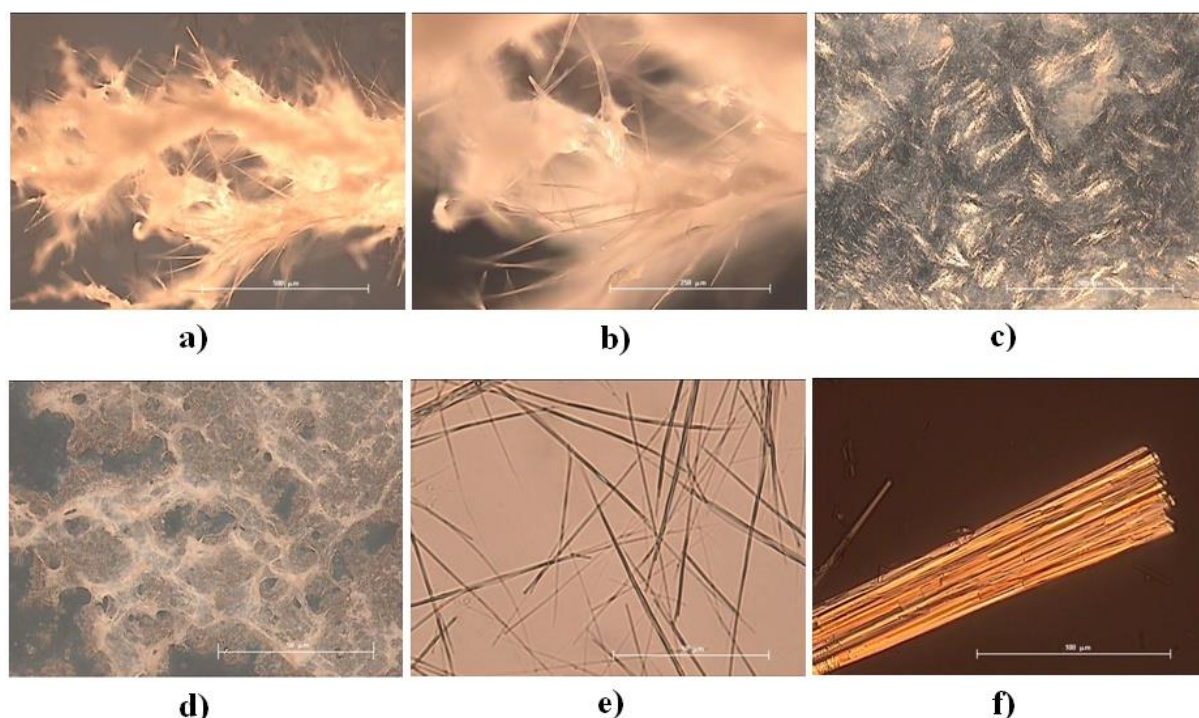


Slika 105. SEM mikrografije uzoraka: **a) i b)** Ba–Ch^G; **c) i d)** Ca–Ch^G; **e) i f)** La–Ch^G; **f)** Ag–Ch^N. Povećanja su označena na pojedinoj mikrografiji.

SEM mikrografije uzoraka (slika 105) upućuju na velike nepravilne i pločaste nakupine (slika 105 a) koje se sastoje od nasumično i bez orijentacije, rjeđe pravilno i međusobno paralelno složenih iglica (vrpci), koje se međusobno isprepliću u gustu mrežu (slika 105 b – d).

Sušenje u kserogel (slika 106 a i b) uzorkuje formiranje tvrde konstrukcije gela, koja na oko prema morfologiji sličići praškastom uzorku dobivenom drugom metodom neutralizacije, a prema SEM mikrografijama i dalje sadrži vlaknastu mrežu (slika 105 e). Pregledom praškastih, polikristalnih uzoraka dobivenih precipitacijom pomoću metode neutralizacije metalnih oksida ili hidroksida kolnom kiselinom, uočavaju se dugačke, tanke iglice (slika 106 e i f). Debljina iglica se ne mijenja, dok im s vremenom duljina raste, što onemogućava formiranje monokristala s ciljem rješavanja strukture. U prilog tome ide i detaljniji pregled SEM-om kojim se detektira prisutnost punih iglica, zataljenih na krajevima vlakana-ispunjenog volumena (slika 105 f). Izgleda da su igličaste tvorevine tj. vrpce građene od niza međusobno slijepljenih niti, što dodatno otežava formiranje monokristala. Promjena morfologije gela s vremenom starenja sustava, i rezultirajuća deblja vlakna koja se sastoje od

niza sitnih nitastih tvorevina rezultat je sklonosti steroidnih molekula da formiraju hijerarhijske strukture, vrlo slično kao i proteini,¹⁵⁶ glikolipidni derivati,³¹⁰ te DNA.³¹¹ Ovim mehanizmom steroidne molekule iz bimolekulskog sklopa oblikuju spiralne nakupine međusobnim povezivanjem molekula, u ovom slučaju kolatnih aniona, u cikličku mrežu vodikovih veza preko hidroksilnih skupina, a one se dalje povezuju u veće i deblje snopove.^{137,156} Istraživanja primjenjena na androstenolnom derivatu detektirala su aktivacijsku energiju agregacije od oko $27,2 \text{ kJ mol}^{-1}$, što je u skladu s mehanizmom povezivanja agregata vodikovim vezama,³¹² a time je i potvrđen mehanizam hijerarhijske asocijacije steroidnih molekula.

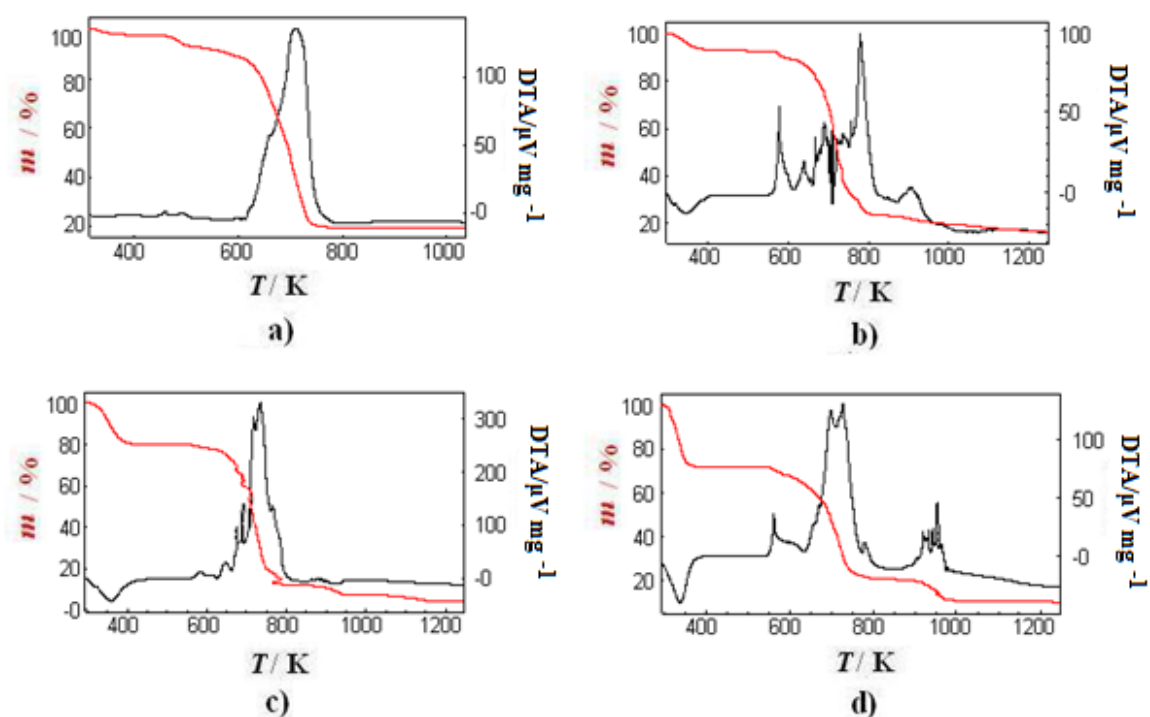


Slika 106. Mikrografije tekstura metaloamfifila snimljene optičkim mikroskopom uz polarizirano svjetlo (**a – d**) i fazni kontrast (**e, f**): **a**) i **b**) kserogel $\text{Ca}-\text{Ch}^{\text{G}}$; gel $\text{La}-\text{Ch}^{\text{G}}$ **c**) prije i **d**) nakon zagrijavanja na 373 K; igličaste tvorevine **e**) $\text{Ag}-\text{Ch}^{\text{N}}$ i **f**) $\text{Ca}-\text{Ch}^{\text{N}}$. Oznaka predstavlja veličinu objekta od 500 μm (**a, c**), 250 μm (**b**), 100 μm (**f**) i 50 μm (**e, d**).

Prema ovim rezultatima, izgleda da je za geliranje vrlo bitan tip odnosno struktura steroidne molekule. Tako primjerice, za razliku od sustava s kolatom, sustav s deoksikolatom ne formira mrežu gela, već dolazi do izrazito brze precipitacije.¹¹⁴ Jedan od razloga može biti slabija hidrofilnost deoksikolatnog aniona,¹¹⁴ što ujedno ukazuje i na važnost hidrofilno-

hidrofobne ravnoteže, odnosno na bitnu prisutnost OH grupa, koje omogućavaju formiranje guste mreže vodikovih veza, a time i stabilizaciju gela. S druge strane, formiranje praha neutralizacijom $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ili Ag_2O kolnom kiselinom, upućuje i na bitan utjecaj pH vrijednosti sustava, koja je u gelovima iznosila $\text{pH} > 6,8$, dok je u sustavima s formiranim precipitatom iznosila $\text{pH} \sim 5,0$. Poznato je da u izrazito kiselom području taloži kolna kiselina ($\text{pH} < 6,5$),^{6,75,110} koja može u gelirajućim sustavima utjecati na njihovu stabilnost, tako da razara gel formiranjem precipitata.¹¹⁰ Također, u istraživanju sustava tetradecilamonijevog klorida i NaCh, detektirana je istovremena precipitacija katanionika tetradecilamonijevog kolata i HCh u području $\text{pH} < 6,0$, odnosno formiranje dikolata, a u sustavu CaCl_2 i NaCh do djelomične protonacije karboksilne grupe kolatnog aniona dolazi pri $\text{pH} < 6,5$.⁷⁵ Iz ovoga slijedi da u sustavima metalnih soli i NaCh, pH bitno utječe na formiranje gela, na taj način da onemogućava protonaciju kolatnog aniona, time i precipitaciju HCh, što za posljedicu ostavlja stabilan hidrogel. To znači da u ovim sustavima postoji ravnoteža HCh i NaCh, koja međudjelovanje komponenti vodi ili u smjeru agregacije i precipitacije ili geliranja.¹¹⁰

Zagrijavanjem vlažnog gela, opaža se gubljenje vode, ali se istovremeno ne narušava mrežasta struktura. U početku formirani nitasti i prozračniji gel (slika 106 c) prelazi u jače umreženi, kompaktniji gel (slika 106 d), pri čemu kao i u prethodno istraživanom sustavu metaloamfifilnog gela¹¹⁴ iglice postaju deblje, odnosno podsjećaju na deblja vlakna. S aspekta termičkog ponašanja, metaloamfifili u obliku gela i praha ne ukazuju na polimorfne promjene i promjene povezane s formiranjem termotropnih mezofaza. Prema TGA-DTA analizi gelova, promjene su viđene kao ev. dehidratacija pri nižim temperaturama, dok povišene temperature prati taljenje i kompletna dekompozicija uzoraka. Najznačajniji pad mase, zajedno s temperaturnim intervalom prema TGA krivulji, i odgovarajućom temperaturom tranzicije prema uočenim egzotermnim DTA maksimumima, te točan postotak gubitka mase uzoraka, prikazani su u tablici 20. Dekompozicija uzoraka se događa se u dva stupnja za Ag-Ch^G (slika 107 a), ili u više stupnjeva kod ostalih uzoraka (slika 107 b – d). Osim mikroskopijskih opažanja, tijekom kojih se detektiraju samo fazni prijelazi taljenja popraćeni degradacijom uzorka, u prilog ovakim rezultatima ide i činjenica da prema TGA krivulji iznad 523 K dolazi do dekarboksilacije kolatnog aniona, a iznad 600 K do dekompozicije cijelog steroidnog kostura.²⁹³



Slika 107. Termograni (crvena linija) i rezultat DTA analize (crna linija) za gelove metaloamfifila: **a)** Ag–Ch^G; **b)** Ba–Ch^G; **c)** Ca–Ch^G; **d)** La–Ch^G.

Tablica 20. Temperaturno područje s istaknutim padom mase tijekom termogravimetrijske analize metaloamfifila. Temperatura tranzicije, T_{trans} , je točka infleksije TGA krivulje u području pada mase, a određena je pomoću DTA signala, a Δm je pad mase uzorka u odnosu na početnu masu uzorka m_0 .

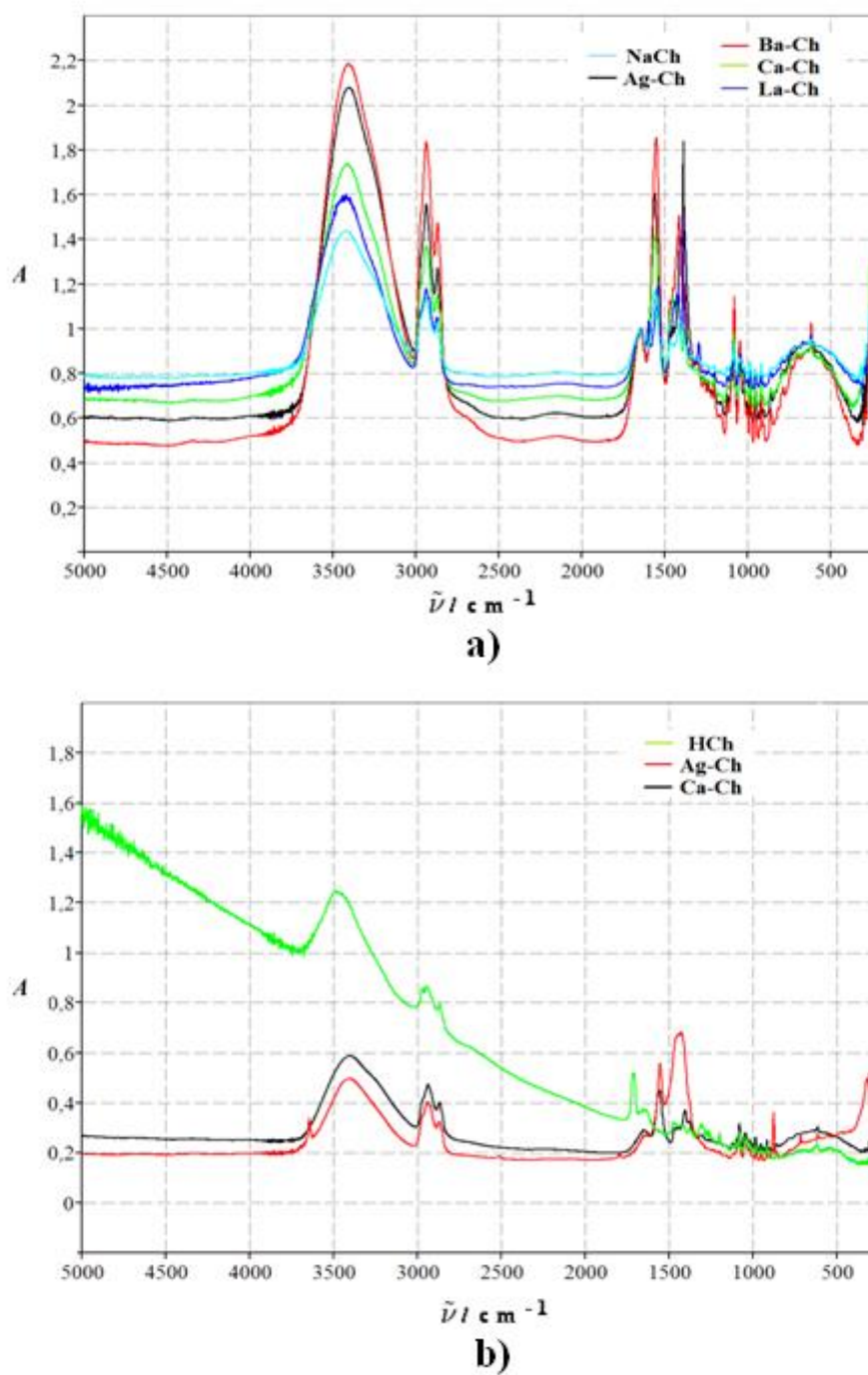
Metaloamfifil	Temperaturno područje/K	T_{trans}/K	$\Delta m/m_0$
Ag–Ch ^G	500 – 740	675	0,77
Ba–Ch ^G	600 – 800	720	0,72
Ca–Ch ^G	550 – 800	740	0,85
La–Ch ^G	550 – 755	700	0,60

Spektroskopijom infracrvenog zračenja dobivena je detaljnija informacija o vezanju metalnih iona na karboksilnu grupu kolatnog aniona. IR spektri metaloamfifilnih kompleksa na RT prikazani su na slici 108, a tablice 21 i 22 prikazuju odgovarajuće funkcionalne skupine asignirane prema IR spektrima na RT. Interpretacija rezultata dobivenih IR spektrima

može se podijeliti na tri različite spektralne regije. Prva je u području valnih brojeva 3500 – 2800 cm^{-1} , unutar kojih su prisutna spektralna obilježja OH i CH_x ($x = 1 - 3$) skupina, dok drugo područje odgovara rasponu valnih brojeva od 1800 do 1290 cm^{-1} , gdje se pojavljuju istezne vibracije COOH, COO^- i NO grupa, pa je i najrelevantnije za određivanje obrasca vezanja kolatnog aniona. Treće spektralno područje 1290 – 400 cm^{-1} , okarakterizirano je kao apsorpcijsko područje modova nižih frekvencija, te se bitno ne razlikuje kod pojedinog kolatnog kompleksa, stoga nije uzeto u obzir prilikom interpretacije rezultata. Međusobnom usporedbom IR spektara $\text{Ag}-\text{Ch}^{\text{G}}$ i $\text{Ag}-\text{Ch}^{\text{N}}$, te $\text{Ca}-\text{Ch}^{\text{G}}$ i $\text{Ca}-\text{Ch}^{\text{N}}$ (slika 108 a i b, tablica 21 i 22) nije uočena bitnija razlika u poziciji karakterističnih skupina kolatnog aniona.

Široka intenzivna vrpca prisutna u IR spektrima svih istraživanih kompleksa u području 3470 – 3400 cm^{-1} potječe od isteznih vibracija OH skupina kolatnog aniona. Vrpce na oko 2968 \pm 2 cm^{-1} i 2867 \pm 3 cm^{-1} rezultat su antisimetrične i simetrične istezne vibracije CH_3 grupe, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ i $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$. Vibracije CH_2 skupina formiraju vrpce na oko 2908 i 2855 cm^{-1} kod HCh, a za $\text{La}-\text{Ch}^{\text{G}}$ prisutne na 2918 cm^{-1} i 2855 cm^{-1} , dok za ostale metaloamfifile je detektirana samo vrpca $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ na oko 2851 \pm 3 cm^{-1} . Vrpce na oko 2938 \pm 3 cm^{-1} odgovaraju isteznim vibracijama CH skupina steroidnog kostura. Zanimljivo spektralno obilježje koje se pojavljuje u IR spektrima svih metaloamfifila je vrpca na 1645 \pm 15 cm^{-1} koji bi se kao i kod katanionskih kolata mogla pripisati istezanjima C=C segmenta, odnosno keto-enolnoj ravnoteži unutar kolatnog aniona.

IR spektar kolne kiseline, HCh (slika 108 b, tablica 22) posjeduje dublet na 1715 cm^{-1} i 1708 cm^{-1} , sa separacijom maksimuma od $\Delta = 7 \text{ cm}^{-1}$, karakterističan za isteznu vibraciju karbonila, koji je dio protonirane karboksilne grupe, COOH. Izostanak ovih vrpca u spektrima NaCh (slika 108 a, tablica 22) i sintetiziranih metaloamfifilnih kompleksa (slika 108, tablice 21 i 22) upućuje na neprotonirani dio karboksilata, COO^- , što ujedno i potvrđuje kompleksiranje kolatnog aniona s metalnim ionima (Ag^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , La^{3+}). Kao dokaz tome ide u prilog i postojanje vrpca u spektralnom području 1530 – 1555 cm^{-1} odnosno 1403 – 1420 cm^{-1} , koje odgovaraju antisimetričnoj odnosno simetričnoj isteznoj vibraciji COO^- skupine.³¹³ Praktički se spektri sintetiziranih metaloamfifila $\text{Ag}-\text{Ch}^{\text{N}}$ i $\text{Ca}-\text{Ch}^{\text{N}}$ (tablica 22) u usporedbi sa spektrom HCh razlikuju u izostanku navedenih vrpca kod HCh. S druge strane, spektri metaloamfifila sintetiziranih iz NaCh (tablica 21) ne pokazuju bitnije razlike u spektralnim obilježjima u odnosu na NaCh, osim $\text{La}-\text{Ch}^{\text{G}}$, o čemu će se diskutirati kasnije.



Slika 108. IR spektri metaloamfilnih kompleksa na sobnoj temperaturi: **a)** kompleksi dobiveni međudjelovanjem NaCh i metalnih nitrata ili klorida; **b)** kompleksi dobiveni neutralizacijom metalnih oksida ili hidroksida HCh.

Monovalentni Ag kation u interakciji s kolatnim anionom generira vrpce antisimetrične istežne vibracije COO^- skupine, $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ na 1556 cm^{-1} , dok je apsorpcija na 1403 cm^{-1} pripisana simetričnoj istežnoj vibraciji COO^- skupine, $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$. Vežanje kolatnog aniona za dvovalentne katione, Ca^{2+} i Ba^{2+} uzrokuje formiranje vrpce $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$, na 1552 cm^{-1} i 1549 cm^{-1} , te $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$, na 1420 cm^{-1} i 1409 cm^{-1} . Spektar $\text{La}-\text{Ch}^{\text{G}}$ upućuje na vežanje kolatnih karboksilnih grupa s La^{3+} ionom, pri čemu su vrpce antisimetrične i simetrične istežne vibracije COO^- asignirane na 1538 cm^{-1} i 1417 cm^{-1} . Svojstvo žučnih kiselina, naročito kolne kiseline i njihovih soli, da stvaraju koordinacijske veze, najčešće preko karboksilne grupe, omogućava interakciju s metalima, i formiranje raznih metalomfifilnih kompleksa. Koordinacijski mod se vrlo lako može odrediti iz razlike pozicija antisimetrične, ν_{as} i simetrične, ν_{s} istežne vibracije COO^- grupe (28):³¹⁴

$$\Delta\nu = \nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}} \quad (28).$$

S obzirom na poziciju spomenutih signala, vrijednosti separacije antisimetričnih i simetričnih modova za pojedini metaloamfifil iznose: za NaCh $\Delta = 157 \text{ cm}^{-1}$, za $\text{Ag}-\text{Ch}$ $\Delta = 153 \text{ cm}^{-1}$, za $\text{Ca}-\text{Ch}$ $\Delta = 132 \text{ cm}^{-1}$, za $\text{Ba}-\text{Ch}^{\text{G}}$ $\Delta = 140 \text{ cm}^{-1}$, za $\text{La}-\text{Ch}^{\text{G}}$ $\Delta = 121 \text{ cm}^{-1}$. Separacija antisimetričnih i simetričnih istežnih vibracija COO^- upućuje na bidentantni koordinacijski mod kolatnog aniona s metalnim ionom, odnosno nastajanje kelatnih kompleksa.³¹⁴

IR spektar $\text{La}-\text{Ch}^{\text{G}}$ (slika 108 a, tablica 21) razlikuje se od spektara ostalih istraživanih metaloamfifila, po nekim spektralnim obilježjima. Naime, u spektru $\text{La}-\text{Ch}^{\text{G}}$, za razliku od ostalih, pojavljuju se vrpce srednjeg intenziteta na 1594 cm^{-1} i 1291 cm^{-1} , s vrpcom jakog intenziteta na 1384 cm^{-1} . Budući da je $\text{La}-\text{Ch}^{\text{G}}$ sintetiziran iz NaCh i LaNO_3 , dotične vrpce su najvjerojatnije generirane zbog prisutnosti NO_3 skupine u kompleksu. Prema dosadašnjim istraživanjima u IR spektrima anorganskih soli koje sadrže nitro skupinu, u određenom spektralnom rasponu pojavljuju se dva relevantna moda, koji odgovaraju antisimetričnoj i simetričnoj istežnoj vibraciji $\nu(\text{ONO}_2)$, s pozicijom vrpce koja bitno ovisi o metalnom ionu, kristalnoj strukturi i eventualnoj prisutnosti drugih liganada.³¹⁴⁻³¹⁶ Međutim Frost i suradnici otkrili su da NO_3^- u kompleksima s metalnim ionima generira čak tri vrpce, od kojih jedna odgovara simetričnoj istežnoj vibraciji.³¹⁷ Isto su opazili Leavit i suradnici u studiji klastera dvovalentnih metala Mg^{2+} , Ca^{2+} i Sr^{2+} s NO_3^- , u plinovitom stanju, pri čemu nitrati koordiniraju kation kao monodentantni, bidentantni ligandi te most ligandi.³¹⁸ Cijepanje antisimetričnog istežnog moda koji potječe od interakcije s metalnim kationom u smislu bidentantne koordinacije, prisutno je i u kompleksu $\text{La}-\text{Ch}^{\text{G}}$. Stoga, vrpca na 1291 cm^{-1}

odgovara simetričnoj isteznoj vibraciji NO_3^- iona, dok su vrpce na 1384 cm^{-1} i 1594 cm^{-1} signali njegovih antisimetričnih isteznih vibracija. Kao rezultat generiranih vrpce, može se zaključiti da u kompleksu $\text{La}-\text{Ch}^{\text{G}}$ dvije vrste liganada koordiniraju La^{3+} ion, i to kolatni i nitratni ligand, te oba u bidentantnom modu.

Tablica 22. Prikaz funkcionalnih skupina asigniranih prema IR spektrima na RT za metaloamfifile sintetizirane metodom neutralizacije. Intenziteti vrpce su označeni kao vs - izrazito jak, s - jak, m - srednje jak, w - slab, vw - izrazito slab, b - širok. Vibracije karakterističnih skupina označene su grčkim slovima ν - istezna vibracija (ν_{as} antisimetrična, ν_{s} simetrična); δ - deformacijska vibracija; γ - savijanja.

HCh	Ag–Ch ^N	Ca–Ch ^N	Asignacija
3467 vs, b	3400 vs, b	3412 vs, b	$\nu(\text{OH})$
2967 m	2960 s	2970 s	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
2941 s	2935 s	2937 s	$\nu(\text{CH})$
2908 m			$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$
2865 m, sh	2867 s	2867 s	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
2855 w, sh	2850 m, sh	2851 m	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$
1715 vs			$\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{COO}^-}$
1708 vs			$\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{COO}^-}$
1637 m, b	1649 m, b	1647 m, b	$\nu(\text{C}=\text{C})$
	1556 vs	1552 vs	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$
1470 w	1466 w	1463 s	$\delta(\text{CH}_2)$
1443 vw	1445 w	1446 s	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
1429 vw		1437 s	$\delta(\text{OH})$
	1403 m	1420 s	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$
1374m	1376 m	1375 s	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
1077 m	1078 m	1078 m	$\nu(-\text{C}-\text{C}-)$
1043 m	1045 m	1047 m	$\nu(-\text{C}-\text{C}-)$
1033m		1034 m	$\nu(-\text{C}-\text{C}-)$
912 m	915 m	914 m	$\gamma(\text{CH}_3)$
		782 w	$\gamma(\text{CH}_2)$
614 m, vb	650 s,vb	614 s, vb	$\gamma(\text{C}=\text{CH}_2)$

Iako je u svim metaloamfifilnim kompleksima detektirana bidentantna koordinacija kolatnog aniona, broj kolatnih aniona oko odgovarajućeg kationa nije poznata, te se može odrediti pomoću CHN i TGA-DTA analize. S obzirom da su kompleksi sintetizirani odabirom ekvimolnih koncentracija NaCh i HCh kao anionskih PAT, te odgovarajućih metalnih soli, oksida i hidroksida, ovakvi uvjeti kationu metala omogućavaju pristup odgovarajućem broju kolatnih aniona, tako da reakcija izmjene aniona ishodnih komponenti s kolatnim anionom uzrokuje formiranje stehiometrijskog kompleksa s obzirom na organski (kolatni) dio, te u skladu s valencijama kationa i aniona. Pri tome se kao kod katanionskih PAT opisanih u

prethodnom poglavlju, a prema već poznatom i opisanom modelu fenomena taloženja PAT (slika 21),^{84,85} izdvaja željeni spoj, a protuioni koji ne stupaju u interakciju s kompleksom ostaju prisutni u otopini i bivaju odvojeni filtriranjem. U skladu s ovim svojstvima, pretpostavljeni odnos metal : kolat (Ch) za pojedine metaloamfifile iznosio je redom: Ag : Ch = 1 : 1; Ba : Ch = 1 : 2; Ca : Ch = 1 : 2, te La : Ch = 1 : 3, a prema tom odnosu su izračunate molekulske mase M , i mogući postotci ugljika i vodika unutar pojedinog metaloamfifila (tablica 23). Međutim, rezultati CHN analize sintetiziranih metal – kolat kompleksa (tablica 23) ukazuju razliku između teorijskih (izračunatih, očekivanih) i eksperimentalnih podataka.

U prilog CHN analizi idu i razmatranja rezultata TGA-DTA analize gelova, prikazani u tablici 20. Tijekom razmatranja rezultata TGA-DTA analize, u obzir se uzima već uočen pad mase na TGA krivulji NaCh iznad 523 K koji odgovara pirolizi kolatne molekule, odnosno dekarboksilaciji, a iznad 600 K dolazi do raspada cijelog steroidnog kostura.²⁹³ To znači da se iznad 523 K gubi i raspada kolatni dio kompleksa. Značajniji pad mase, nakon dehidracije, u krivuljama kompleksa Ag–Ch^G, Ca–Ch^G, Ba–Ch^G i La–Ch^G (slika 107), u skladu s prethodno navedenim podacima,²⁹³ jednako tako odgovara dekompoziciji kolatnog dijela kompleksa. Ovaj podatak iskorišten je za usporedbu s izračunatim masenim udjelom kolata u kompleksima odgovarajuće stehiometrije, prikazane u tablici 24, te je na taj način određen odnos metal : kolat u Ag–Ch, Ca–Ch, Ba–Ch^G i La–Ch^G kompleksima.

Tablica 23. Usporedba pretpostavljenih masenih udjela ugljika i vodika unutar pojedinog kompleksa s rezultatima CHN analize, i odgovarajuće molekulske mase, M , i formule kompleksa.

Kompleks	$M/g\ mol^{-1}$		$w(C)/\%$		$w(H)/\%$		Molekulska formula	
	teor.	eksp.	teor.	eksp.	teor.	eksp.	teor.	eksp.
Ag–Ch ^G	515,44	569,50	55,93	49,95	7,63	8,08	AgC ₂₄ H ₃₉ O ₅	AgC ₂₄ H ₃₉ O ₅ · 3 H ₂ O
Ba–Ch ^G	952,08	670,44	60,00	43,05	8,00	7,58	BaC ₄₈ H ₇₈ O ₁₀	[BaC ₂₄ H ₃₉ O ₅] ⁺ Cl ⁻ · 5 H ₂ O
Ca–Ch ^G	855,22	608,74	67,00	48,10	9,00	8,83	CaC ₄₈ H ₇₈ O ₁₀	[CaC ₂₄ H ₃₉ O ₅] ⁺ Cl ⁻ · 7 H ₂ O
La–Ch ^G	1361,61	1016,04/ 1034,06	63,00	56,90	8,00	7,72	LaC ₇₂ H ₁₁₇ O ₁₅	LaC ₄₈ H ₇₈ O ₁₃ N/ LaC ₄₈ H ₇₈ O ₁₃ N · H ₂ O
Ag–Ch ^N	515,44	515,44	55,93	55,34	7,63	8,00	AgC ₂₄ H ₃₉ O ₅	AgC ₂₄ H ₃₉ O ₅
Ca–Ch ^N	855,22	590,76	67,00	48,76	9,00	9,20	CaC ₄₈ H ₇₈ O ₁₀	CaC ₂₄ H ₄₀ O ₆ · 7 H ₂ O

Tablica 24. Izračunati maseni udjeli kolata, $w(\text{Ch})$, drugih prisutnih aniona, $w(\text{anion})$, te metala, $w(\text{metal})$, za komplekse odgovarajućih omjera metal : kolat.

Metaoamfil	$w(\text{Ch})$	$w(\text{anion})$	$w(\text{metal})$
Ag : Ch = 1 : 1	0,79	---	0,21
Ca : Ch = 1 : 1 (CaChCl)	0,84	0,07	0,08
Ca : Ch = 1 : 2,	0,95	---	0,04
Ba : Ch = 1 : 1 (BaChCl)	0,70	0,06	0,24
Ba : Ch = 1 : 2	0,860	---	0,14
La : Ch = 1 : 2 (LaCh ₂ NO ₃)	0,80	0,06	0,14
La : Ch = 1 : 3	0,89	---	0,102

Prema CHN analizi, kod Ag–Ch kompleksa, omjer između kationske i anionske (organske) komponente jednak je očekivanom omjeru i iznosi Ag : Ch = 1 : 1 (tablica 23). Pri tome Ag–Ch^N kompleksu, koji je dobiven reakcijom neutralizacije Ag₂O s HCh, odgovara i izračunata molekulska masa (515,55 g mol⁻¹), što znači da unutar kompleksa nisu prisutni drugi ligandi koji koordiniraju Ag⁺ ion ili su ionski vezani za kompleks, odnosno riječ je o srebrovom kolatu. Struktura cezijevog kolata je već poznata, i okarakterizirana je kao anhidridna s odnosom Cs : Ch = 1 : 1, unutar koje praktički s jednim Cs⁺ ionom koordiniraju pet kolatnih aniona, preko karboksilnih i hidroksilnih grupa (slika 36).¹¹⁵ Struktura Ag–Ch^N kompleksa usporediva je sa specifičnom strukturom cezijevog kolata, u smislu koordinacije metalnog kationa, te alternacije polarnih i nepolarnih slojeva, što daje slojeviti raspored molekula u kristalu.¹¹⁵ U prilog atipičnoj dvoslojnoj strukturi ide 1 : 2 : 3 odnos recipročnih vrijednosti međumrežnih udaljenosti, koje su izračunate na temelju detektiranih 00l difrakcijskih maksimuma (tablica 25, slika 109 a).

Uz dobivene rezultate CHN analize, kojima je ustanovljeni omjer Ag : Ch = 1 : 1, rezultati TGA-DTA analize upućuju na jednak omjer komponenata, budući da se vrijednost detektiranog pada mase od oko 77 % u TGA-DTA krivulji (tablica 20) podudara s izračunatim masenim udjelom kolatnog aniona za anhidridni kompleks od 79 % (tablica 24), a koji odgovara jednom kolatnom anionu unutar ovog kompleksa. Male razlike u izračunatim i eksperimentalno dobivenim rezultatima CHN analize Ag–Ch^G, tj. blago povećanje $w(\text{H})$, i smanjenje $w(\text{C})$ u odnosu na izračunate masene udjele, upućuju na prisutnost molekula H₂O, što dodatno uzrokuje i povećanje u molekulske mase. Prisutnost molekula H₂O u skladu je s

činjenicom da je kao rezultat interakcije NaCh i AgNO₃ formiran hidrogel Ag–Ch^G, a ovakvom dobivenom postotku elemenata i molekulskoj masi mogle bi odgovarati tri molekule H₂O po jednoj molekuli kompleksa Ag–Ch^G. U skladu s time, kao i kod strukture NaCh, koji kristalizira kao monohidrat,¹³⁹ postoji mogućnost da Ag⁺ ion koordinira ne samo s COO⁻ kolatnog aniona, već i s molekulama vode, čineći tako stabilnu strukturu gela. Ukoliko su navedene pretpostavke točne, ovaj kompleks se može nazvati srebrov kolat trihidrat, tj. AgC₂₄H₃₉O₅ · 3 H₂O. Također, jednako kao i kod Ag–Ch^N kompleksa, difraktogram (tablica 25, slika 109 b) upućuje na dvoslojnu RT fazu kompleksa Ag–Ch^G.

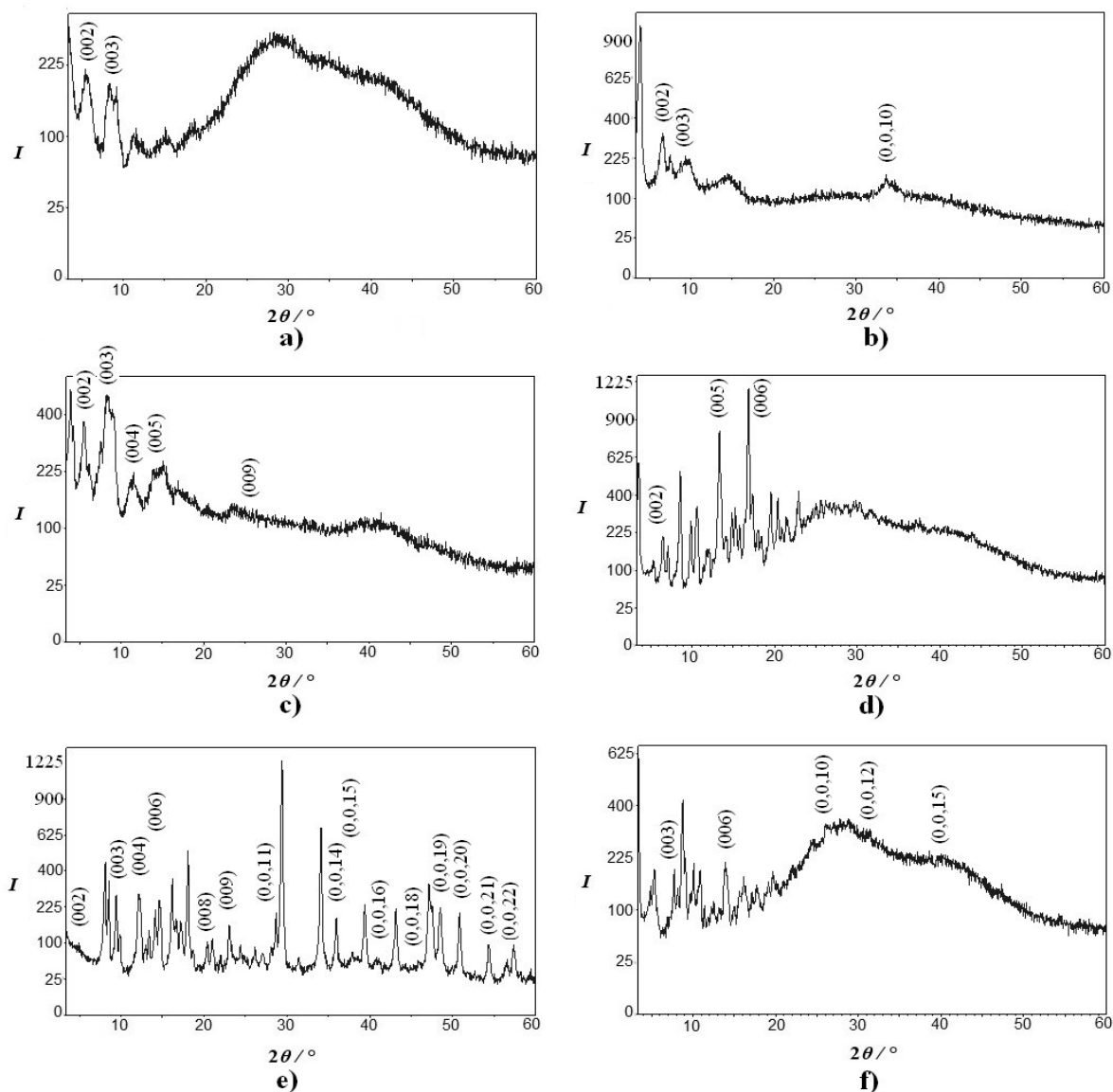
Tablica 25. Millerovi indeksi, *hkl*, difrakcijski kutovi, 2θ , te međumrežne udaljenosti *d*, dobiveni metodom WAXD za RT faze metaloamfila.

Ag–Ch ^G			Ag–Ch ^N			Ba–Ch ^G		
<i>hkl</i>	$2\theta/^\circ$	<i>d</i> /Å	<i>hkl</i>	$2\theta/^\circ$	<i>d</i> /Å	<i>hkl</i>	$2\theta/^\circ$	<i>d</i> /Å
(001)*	1,36	32,48	(001)*	1,66	26,56	(001)*	1,40	31,58
(002)	5,45	16,24		3,96	22,34		3,99	22,18
(003)	8,36	10,59	(002)	6,66	13,28		4,30	20,58
	9,27	9,52		7,59	11,65	(002)	5,61	15,79
	11,19	7,90	(003)	9,93	8,92		6,28	14,09
	14,98	5,90		14,62	6,06		7,60	11,65
	18,33	4,84	(0,0,10)	33,64	2,66	(003)	8,22	10,77
							8,53	10,38
							8,97	9,87
							9,31	9,51
						(004)	11,00	8,05
							11,53	7,69
						(005)	13,98	6,34
							14,79	5,99
							21,02	4,23
							23,29	3,82
						(009)	25,71	3,47

*izračunato

Bitno niži maseni udio ugljika od 43,05 % za Ba–Ch^G u odnosu na pretpostavljenih 60 % koji bi odgovarao prisutnosti dvaju aniona kolata u kompleksu (tablica 23), upućuje na odnos Ba : Ch = 1 : 1. Pad mase u TGA krivulji od oko 72 % u temperaturnom području 600 – 800 K odgovara degradaciji kolatnog dijela kompleksa (tablica 20), a usporedba s izračunatim masenim udjelima kolata za komplekse odgovarajuće stehiometrije (tablica 24), upućuje na prisutnost jednog kolatnog aniona u kompleksu, što je u skladu s CHN analizom. Također, prema CHN analizi, uključivanje jednog Cl⁻ iona koji potječe od BaCl₂, korištenog u sintezi,

te okvirno pet molekula vode, odgovara dobivenom postotku elemenata CHN analizom, i izrazito nižom molekulskom masom ($670,44 \text{ g mol}^{-1}$) u odnosu na pretpostavljenu ($952,08 \text{ g mol}^{-1}$).



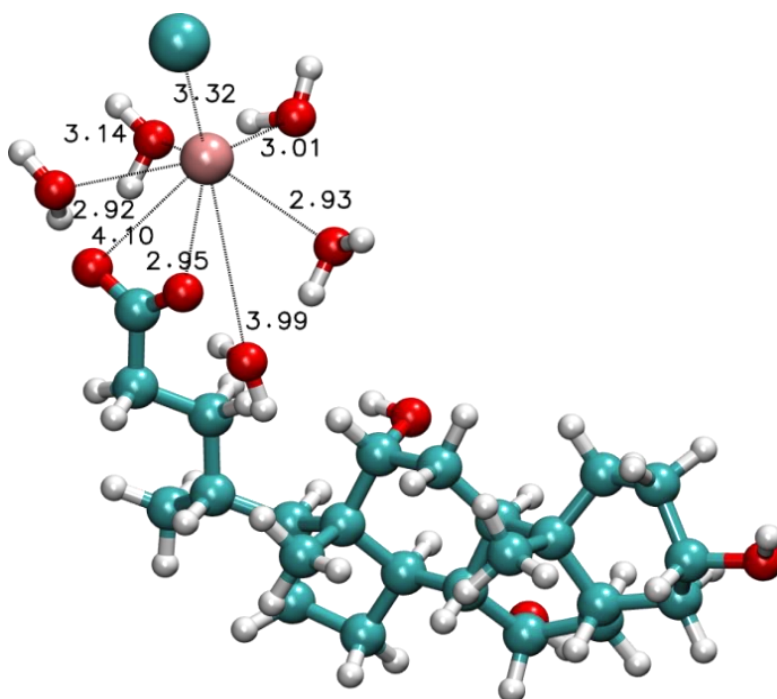
Slika 109. Difraktogrami RT faza metaloamfifila s označenim $00l$ indeksima: a) Ag- Ch^G ; b) Ag- Ch^N ; c) Ba- Ch^G ; d) Ca- Ch^G ; e) Ca- Ch^N ; f) La- Ch^G .

U skladu s navedenim rezultatima IR spektroskopije i CHN analize, unutar strukture Ba- Ch^G , Ba^{2+} ion je u koordinacijskoj vezi s kolatnim anionom, dok je Cl^- ionski vezan za kation. S obzirom na to da je Ba- Ch^G hidrogel i kao takav je detaljnije analiziran, dio molekula H_2O najvjerojatnije koordiniraju i Ba^{2+} ion unutar kompleksne mreže gela, jednako kao što se

detektiralo i kod drugih kolatnih i deoksikolatnih kompleksa s Ca^{2+} , Co^{2+} i Cu^{2+} ionima.^{108,109,153} Stoga se može pretpostaviti da je riječ o kompleksu barijevog kolata klorida pentahidrata, tj. $[\text{BaC}_{24}\text{H}_{39}\text{O}_5]^+\text{Cl}^- \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. Metoda WAXD daje difraktogram Ba–Ch^G (slika 109 c, tablica 24) unutar koje se dađu razlučiti 00 l difrakcijski maksimumi s d vrijednostima u odnosu 1 : 1/2 : 1/3 : 1/4 : 1/5 : 1/9, što upućuje i u ovom slučaju na tzv. strukturu nalik na dvosloj, s lamelnom debljinom $d_{001} = 31,58 \text{ \AA} \sim 3,16 \text{ nm}$.

DFT kvantnokemijskim računima u otopini predočila se struktura ovog kompleksa. Početna struktura za optimizaciju bazirana je na rezultatima dobivenim eksperimentalnim tehnikama u ovom radu. Rezultat optimizacija na nižem stupnju teorije (B3LYP/6-31G(d,p)) su četiri strukture spoja Ba–Ch^G s rasponom energija od $4,8 \text{ kcal mol}^{-1}$, te je ustanovljeno da su strukture minimalnih energija zbilja minimum, a ne prijelazna stanja. Detaljnije je analizirana geometrija s relativnom energijom od $E_r = 0,00 \text{ kcal mol}^{-1}$, te je ista prikazana na slici 110. Koordinacijsku sferu Ba^{2+} iona u kompleksu Ba–Ch^G čine kolat, ion klora i pet molekula vode. Četiri molekule vode na podjednako su udaljenosti od Ba^{2+} iona, s $d_{\text{O}\cdots\text{Ba}} = 2,92 - 3,14 \text{ \AA}$, dok je jedna molekula vode na udaljenosti od Ba^{2+} iona gotovo 4 \AA . Smatra se da je ta molekula vode povezana vodikovim vezama s drugom molekulom vode iz koordinacijske sfere barija i kisikom karboksilne skupine. Nadalje, barij je pozicioniran iznad kisika karboksilne skupine na udaljenosti od $2,95 \text{ \AA}$, dok je drugi kisik iste skupine udaljen od barija za $4,10 \text{ \AA}$ i istovremeno sudjeluje u dvije vodikove veze s dvije molekule vode koje isto tako koordiniraju Ba^{2+} ion. Različite udaljenosti (C)O \cdots Ba dva atoma kisika karboksilne skupine kolata prema DFT računima ukazuju da je energijski najstabilnija geometrija ona s monodentantnim koordinacijskim modom kolatne jedinice s barijem. Asignirane karakteristične skupine izračunatog IR spektra za ovaj kompleks prikazane su u tablici 21. Frekvencija antisimetrične istezne vibracije C-O veze, karakteristične za karboksilne skupine, na B3LYP/6-31G(d,p) nivou teorije u okviru harmoničke aproksimacije je 1604 cm^{-1} , a frekvencija simetrične istezne vibracije spregnute s isteznom vibracijom C-C veze iznosi 1442 cm^{-1} .

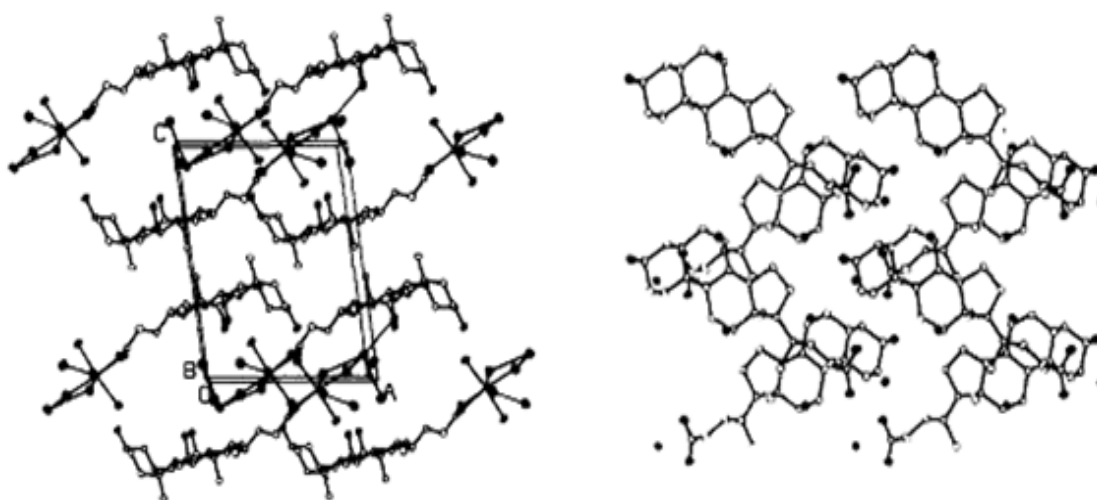
Interakcija CaCl_2 i NaCh rezultirala je formiranjem hidrogela Ca–Ch^G, a prema CHN (tablica 23), i TGA analizi (tablice 20 i 24), sastav odgovara omjeru Ca : Ch = 1 : 1. Pri tome je CHN analizom uz kolatni anion ustanovljena prisutnost molekula H_2O i Cl^- iona u kompleksu. Ovakva struktura je već poznata i odgovara kalcijevom kolatu kloridu heptahidratu.¹⁵³



Slika 110. Struktura Ba–Ch^G optimizirana na B3LYP/6-31G(d,p) nivou u polarizacijskom kontinuumu ($\epsilon_r = 78,3553$). Atomi ugljika i ion klora (veći) obojani su svijetloplavom bojom, kisika crvenom, atomi vodika sivom, a barija ružičastom bojom. Duljine odabranih veza su u Å.

Prema Hoganu i sur. kalcijev klorid kolat heptahidrat, $[\text{CaC}_{24}\text{H}_{39}\text{O}_5]^+\text{Cl}^- \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, kristalizira u monoklinskom sustavu, prostornoj grupi $P2_1$, s parametrima jedinične ćelije: $a = 11,918(2)$ Å, $b = 8,636(1)$ Å, $c = 15,302(3)$ Å, $\beta = 97,93(3)$ ° (slika 111).¹⁵³ Do izražaja dolazi facijalna amfifilnost kolatnog aniona koja omogućava podjelu na hidrofobne i hidrofilne regije, odnosno kolatni anioni su međusobno povezani svojim hidrofobnim površinama u unutrašnjosti sklopa, dok su polarne regije s hidroksilnim i karboksilnim grupama kolata okrenute prema vanjskoj strani sklopa. Takva kristalna struktura Ca–Ch^G sadrži dvoslojni poredak molekula s "glava-rep" orijentacijom, hidrofobnim dijelovima kolatnih aniona smještenim između slojeva polarnih grupa, a koje su u interakciji s ionima kalcija i molekulama vode.¹⁵³ U prilog tzv. dvoslojnom pakiranju unutar kristalne faze idu i difrakcijski refleksi koji upućuju na periodičko ponavljanje slojeva u smjeru osi z (slika 109 d, tablica 26). Kolat-kolat hidrofobne interakcije uključuju kontakte između karboksilnog postranog ugljikovodičnog lanca jednog kolatnog aniona i prstenova steroidnog kostura

drugog kolatnog aniona. Kao rezultat javljaju se uređena pakiranja u tipu "sendviča",¹⁵³ jednaka kao i kod natrijevog kolata monohidrata¹³⁹ ili rubidijevog deoksikolata.³¹⁹ Jedan ion kalcija koordiniran je s jednim kolatnim anionom i s pet molekula H₂O formirajući pentagonsku bipiramidu, dok su dvije dodatne molekule H₂O uključene u kristalno pakiranje formiranjem vodikovih veza. Za razliku od rubidijevog deoksikolata³¹⁹ i natrijevog kolata monohidrata,¹³⁹ kalcij je koordiniran preko dva karboksilna atoma kisika s kolatnim anionom, ali ne i s njegovim hidroksilnim grupama, tako da je koordinacijska sfera kalcija popunjena koordinacijom s molekulama vode.¹⁵³



Slika 111. Kristalna struktura kalcijevog klorida kolata heptahidrata.¹⁵³

CHN analiza kompleksa Ca–Ch^N, metaloamfifila dobivenog neutralizacijom Ca(OH)₂ s HCh, ukazuje na potpuno drugačiju strukturu od pretpostavljene. Naime, kao i kod gela Ca–Ch^G, izračunati postotak elemenata ne odgovara formiranju stehiometrijskog kompleksa s obzirom na organski (kolatni) anion. Za razliku od stroncijevih spojeva sa kolnom i dehidrokolnom kiselinom, čija je sinteza u ekvimolnim uvjetima rezultirala kompleksom s odnosom Sr : anion = 1 : 2,¹⁵⁵ bitno manji maseni postotak ugljika u kompleksu Ca–Ch^N (48,76 %) u odnosu na izračunati (67,00 %), te blaži porast masenog postotka vodika prema CHN analizi (tablica 23), upućuje da se u ekvimolnim uvjetima sinteze formira kompleks koji sadrži i molekule H₂O. Nadalje, dobivenim rezultatima CHN analize odgovara omjer Ca : Ch = 1 : 1, što znači da je kao i u slučaju Ca–Ch^G, ion kalcija koordiniran s jednim ionom kolata, i to

Tablica 26. Millerovi indeksi, hkl , difrakcijski kutovi, 2θ , te međumrežne udaljenosti, d , dobiveni metodom WAXD za RT faze metaloamfifila.

Ca–Ch ^G			Ca–Ch ^N			La–Ch ^G		
hkl	$2\theta/^\circ$	$d/\text{Å}$	hkl	$2\theta/^\circ$	$d/\text{Å}$	hkl	$2\theta/^\circ$	$d/\text{Å}$
(001)*	1,34	32,84	(001)*	1,24	35,46	(001)*	1,28	34,29
	3,60	24,58	(002)	4,99	17,73		3,47	25,46
(002)	5,39	16,42		8,08	10,93		4,89	18,10
	6,50	13,62		8,55	10,35		5,38	16,43
	7,17	12,34		9,44	9,37	(003)	7,74	11,43
	8,62	10,26	(003)	9,89	8,95		8,16	10,85
	9,92	8,93		12,07	7,34		8,77	10,09
	10,56	8,39	(004)	12,45	7,11		9,11	9,72
	11,36	7,80		13,39	6,62		10,06	8,80
	11,77	7,53		14,15	6,26		10,93	8,10
	12,11	7,32	(006)	14,80	5,99		11,39	7,77
(005)	13,36	6,64		16,18	5,48		12,38	7,15
	14,22	6,23		16,69	5,31		13,90	6,37
	14,83	5,98		17,17	5,17		15,03	5,90
	15,29	5,80		18,08	4,91	(006)	15,57	5,70
	15,79	5,62		18,71	4,75		16,11	5,51
(006)	16,34	5,43	(008)	20,44	4,35		17,18	5,16
	16,87	5,26		21,04	4,22		17,74	5,00
	17,34	5,12		22,01	4,04		19,15	4,64
	18,02	4,93	(009)	23,03	3,86		19,65	4,52
	18,46	4,81		24,42	3,64		24,63	3,62
	19,58	4,54		26,15	3,42	(0,0,10)	26,06	3,42
	20,39	4,36		27,10	3,29	(0,0,12)	31,30	2,86
			(0,0,11)	28,11	3,18	(0,0,15)	40,18	2,24
				28,69	3,12			
				31,44	2,84			
				34,11	2,63			
			(0,0,14)	35,97	2,50			
			(0,0,15)	37,87	2,37			
				39,37	2,29			
			(0,0,16)	40,97	2,20			
			(0,0,17)	43,15	2,09			
			(0,0,18)	45,91	1,97			
				47,11	1,93			
				47,54	1,91			
			(0,0,19)	48,50	1,87			
			(0,0,20)	50,81	1,79			
			(0,0,21)	54,33	1,69			
			(0,0,22)	56,54	1,63			
				57,33	1,60			
			(0,0,23)	59,38	1,56			

*izračunato

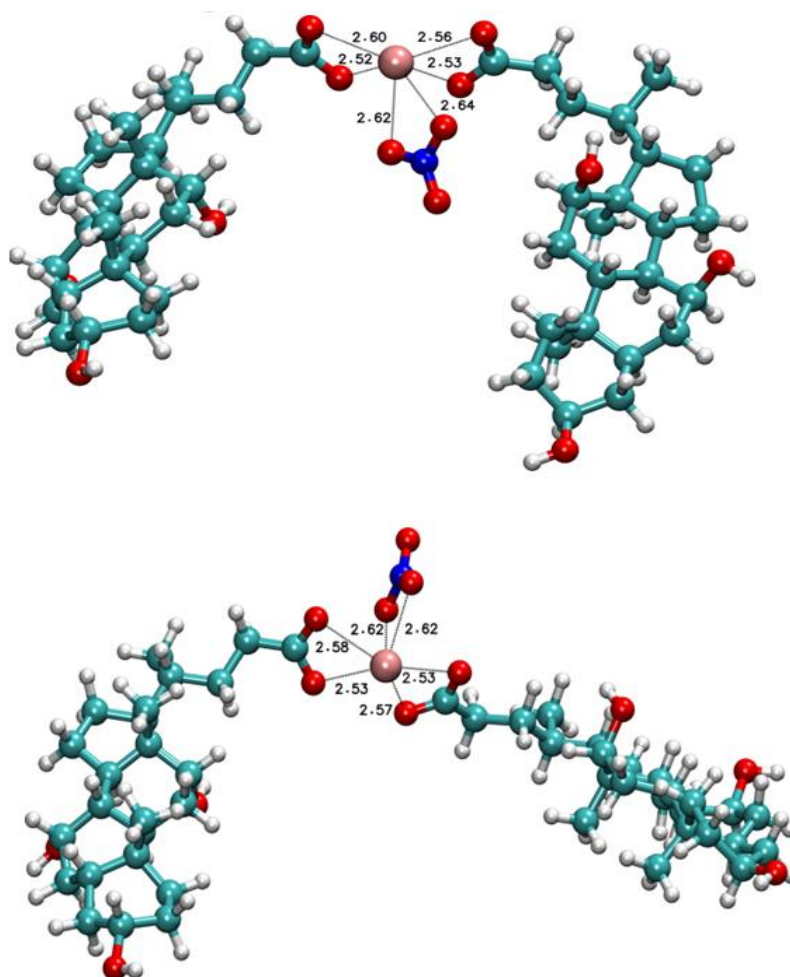
preko karboksilne grupe kolata, budući da je već ustanovljen veći afinitet vezanja Ca^{2+} iona za karboksilne grupe, u odnosu na hidroksilne^{153,320} U interakciju ulazi i jedan hidroksidni ion koji potječe od kalcijevog hidroksida, te 7 molekula vode, čineći kompleks heptahidratom. Postojanje do 23 reda 00l refleksa na difraktogramu rentgenskih zraka (slika 109 e, tablica 26) upućuje na uređenu dvoslojnu kristalnu fazu.

Već je napomenuto da kolatni anion unutar strukture kserogela $\text{La}-\text{Ch}^{\text{G}}$, jednako kao i kod prethodno opisanih kompleksa, koordinira u bidentantnom modu La^{3+} ion. Podaci CHN analize (tablica 23) osim prisutnosti dvaju kolatnih aniona, odgovaraju i prisutnosti NO_3^- iona, što je u skladu i s ustanovljenom bidentantnom koordinacijom NO_3^- i La^{3+} prema IR spektroskopiji. Jednako kao i kod CHN analize, TGA predlaže isti broj kolata unutar kompleksa, budući da velikom padu mase od 550 K pa nadalje, a koji se odnosi na degradaciju kolata (oko 80 %), odgovara prisutnost dva kolatna aniona (tablica 24). Postotci elemenata C i H, daju dvojako značenje u interpretaciji rezultata CHN analize. Naime, razlike u postotcima su vrlo male kada se u strukturu uzme ili ne uzme u obzir molekula vode. Stoga prva je mogućnost da je kserogel $\text{La}-\text{Ch}^{\text{G}}$ monohidrat, dok druga mogućnost ne uključuje molekulu vode. Obje su u skladu i s preferiranim koordinacijskim brojem La u kompleksima, koji je najčešće između 6 i 9.¹¹⁴

Za predočenje osnovnog obrasca pakiranja kompleksa $\text{La}-\text{Ch}^{\text{G}}$ unutar hijerarhijske strukturne mreže korišteni su i u ovom slučaju DFT kvantnokemijski računi u otopini, pri čemu u strukturu nije uključena molekula vode. Početne strukture za optimizaciju bazirane su na rezultatima dobivenim eksperimentalnim tehnikama i na usporedbi sa spojevima s identičnim ili sličnim funkcionalnim grupama.^{115,321,322} Optimizacija na nižem stupnju teorije (B3LYP/6-31G(d,p)) predlaže čak šest $\text{La}-\text{Ch}^{\text{G}}$ struktura s energijama u rasponu od 5,7 kcal mol^{-1} . B3LYP/6-31G(d,p) nivo teorije, s LANL2DZ baznim skupom na lantanu, daje dvije, gotovo izoenergijske strukture ovog kompleksa (slika 112) s razlikom od samo 0,05 kcal mol^{-1} . Ustanovljeno je da su prikazane strukture minimalnih energija zbilja minimum, a ne neka prijelazna stanja.

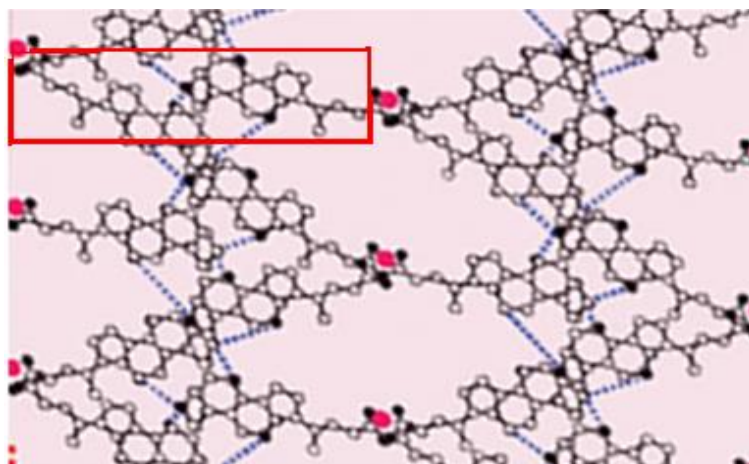
Kolatne jedinice, kao i NO_3^- ioni koordiniraju La^{3+} ion bidentatno, što se vidi kroz podjednake (C)O \cdots La (kolatni anion) i podjednake (N)O \cdots La (nitratni anion) udaljenosti. Jedan od kisika karboksilne skupine bliže je metalnom centru (2,52 – 2,53 Å, prema 2,56 – 2,60 Å za drugi, udaljeniji atom kisika), što je u dobrom slaganju s eksperimentalnim i teorijskim radovima na analognim koordinacijskim spojevima La^{3+} .^{323–325} La^{3+} ion je izvan

ravnina koju čine karboksilne skupine, pri čemu diedarski kutovi O-C-O \cdots La iznose 4,3 ° i 8,3 °. Atomi kisika nitratne skupine slabije su vezani za metalni centar od kisika karboksilne skupine, što se očituje duljim metal – ligand vezama (2,62 – 2,64 Å). Vibracijska analiza u harmoničkoj aproksimaciji za konformer relativne energije $E_r = 0,00$ kcal mol $^{-1}$, predviđa frekvenciju istezne vibracije N-O veze koja ne sudjeluje u koordinaciji La $^{3+}$ na 1580 cm $^{-1}$, antisimetričnu isteznu vibraciju NO $_2$ grupe koja koordinira La $^{3+}$ ion na 1334 cm $^{-1}$, dok je vrlo intenzivna istezna vibracija COO $^-$ na 1562 cm $^{-1}$. Asignirane karakteristične skupine za ovaj kompleks prikazane su u tablici 21. Usporedba eksperimentalno i računski dobivenih IR spektara ukazuje na relativno dobro slaganje rezultata, tako da se osnovni obrazac pakiranja La–Ch G zbilja može predočiti pomoću predložene geometrije (slika 112).



Slika 112. DFT optimizirane strukture La–Ch G . Atomi ugljika obojani su svijetloplavom bojom, kisika crvenom, dušika tamnoplavom bojom, atomi vodika sivom, a lantana ružičastom bojom. Gornja struktura stabilnija je za 0,05 kcal mol $^{-1}$ od donje. Duljine odabranih veza su u Å.

Prethodno istražen sustav NaCh i LaCl₃ stvara hidrogel lantanovog kolata, unutar kojeg je La³⁺ koordiniran s tri kolatna aniona, a mreža vodikovih veza koje formiraju kolatni anioni omogućava uređeno dvoslojno pakiranje jedinica, s lamelnom debljinom $d_{001} = 26,30 \text{ \AA} = 2,63 \text{ nm}$ (slika 113).¹¹⁴ Sustav NaCh i La(NO₃)₃, istražen u ovom radu prema rezultatima WAXD metode (slika 109 f, tablica 26), isto tako upućuje na dvoslojno pakiranje, pri čemu je lamelna debljina nešto veća, $d_{001} = 34,26 \text{ \AA} \sim 3,42 \text{ nm}$, ali odgovara dvjema duljinama steroidnog kostura ($l_a = 1,51 \text{ nm}^{114}$), $2l_a = 3,02 \text{ nm}$.



Slika 113. Prikaz dvoslojnog pakiranja (crveno) kolatnog kompleksa sintetiziranog iz NaCh i LaCl₃. Ružičasto su obojani atomi lantana, crno atomi kisika, a bijelo atomi ugljika.¹¹⁴

Praktički delikatna hidrofobno-hidrofilna ravnoteža, koja je posljedica strukture kolatnog aniona, vodikove veze između polarnih dijelova kolatnih aniona, koji formiraju stabilnu međumolekulsku mrežu, te koordinacije La³⁺ s ligandima, omogućavaju ovakvu supramolekulsku samoorganizaciju sustava. Ukoliko se uzme u obzir dvoslojna struktura La–Ch^G, može se pretpostaviti slaganje osnovnog obrasca pakiranja unutar takve strukture. Slično kao kod sustava NaCh i LaCl₃ (slika 113),¹¹⁴ struktura je prožeta vodikovim vezama koje grade polarne grupe kolatnih aniona. Pri tome, kolatni anioni koji čine jedan osnovni obrazac koordiniraju isti La³⁺ ion, ali ne formiraju isti dvosloj, već je svaki zasebno dio pojedinog (susjednog) dvosloja. Na ovaj način omogućena je već objašnjena daljnja hijerarhijska asocijacija tipična za steroidine molekule.^{137,156} Za potvrdu osnovnog obrasca pakiranja i konačne, dvoslojne strukture La–Ch^G i ostalih razmatranih metaloamfifila potrebno je

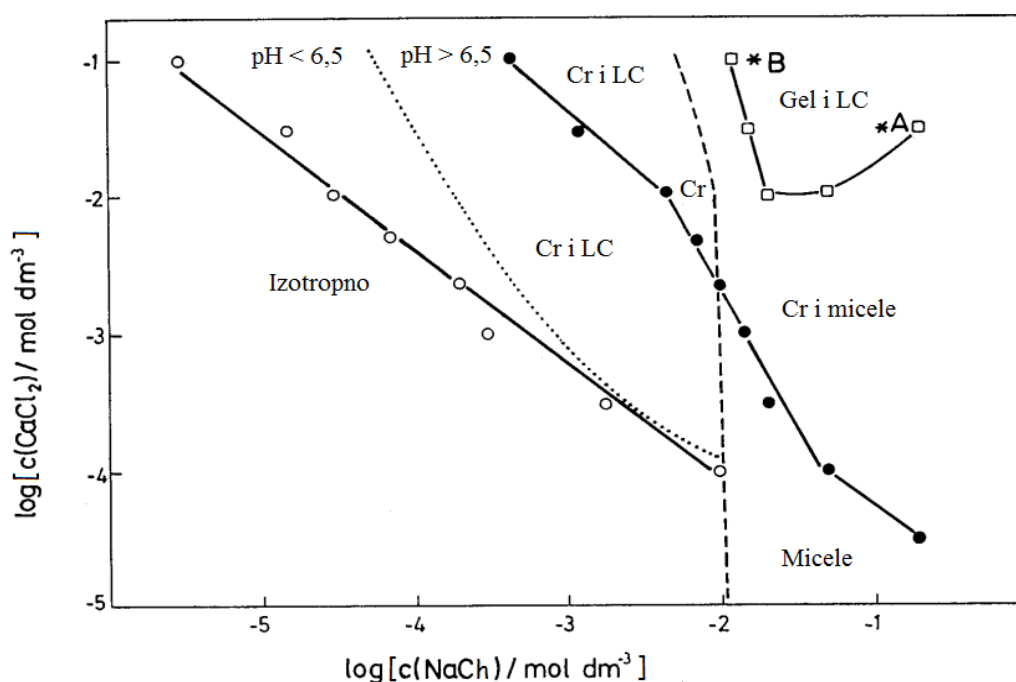
detaljnije promotriti rezultate WAXD ili pokušati riješiti strukturu pomoću metode rentgenske difrakcije na monokristalu.

Iz prikazanih struktura može se zaključiti da je bitna razlika kolatnih metaloamfifila u odnosu na katanionike, koji su formirani interakcijom kolatne molekule i kationskih PAT, sposobnost koordinacije kolatnog aniona s metalnim kationom u metaloamfiflnim kompleksima. Metalni kation stvara koordinacijsku vezu s većim brojem aniona (što uključuje i kolatni), a može rezultirati formiranjem nestehiometrijskog kompleksa s obzirom na organski (kolatni) anion, što se desilo i kod sintetiziranih metaloamfifila, bez obzira na ekvimolne uvjete sinteze, koja, u slučaju katanionika po već poznatom principu doprinosi stehiometrijskom omjeru vezanja kationske i anionske PAT putem reakcije ionske izmjene, a uz izdvajanje anorganskih protuiona. Kompozicija reakcijske smjese bitno utječe na slijed interakcija, te kvalitativni i kvantitativni sastav rezultirajućeg kompleksa, što se vidi i korištenjem različitih metoda sinteze metaloamfifila. Uz prirodu i građu odgovarajuće žučne soli, koja kao prava PAT ovisno o koncentraciji omogućava formiranje raznih supramolekulskih vrsta i geliranje, jedan od bitnijih faktora je i sama priroda metalnog iona tj. njegov ionski potencijal (naboj i radijus) koja utječe na afinitet vezanja kolatnih aniona, stabilnost, i topljivost kompleksa, čije je smanjenje posljedica kompenzacije naboja i smanjenja hidrofilitnosti kompleksa.^{101,326} S obzirom da se stabilnost kompleksa odražava i kroz interakcije otapalo-otopljena tvar uključujući i slobodne metalne ione, ligande i kompleksne ione, efekt strukture na topljivost je još kompleksniji.³²⁶ Dodatni faktor koji je može utjecati na strukturu kompleksa viševalentnih metala i kolatnih molekula, naročito u slučaju interakcije s trovalentnim lantanom, jest sama građa kolata, odnosno njegov velik i rigidan steroidni kostur, kako tijekom interakcija u otopini, tako i u pakiranju unutar krutine. Steričke smetnje uzrokovane većim brojem takvih aniona u blizini, praktički mogu onemogućiti u ovom slučaju vezanje tri kolatna aniona s La^{3+} ionom, pa tako i kod krutine utjecati na pakiranje unutar kristalne rešetke.

4.2.2. Utjecaj koncentracije komponenata na morfologiju i strukturu metaloamfifila

4.2.2.1. Sustav NaCh – CaCl₂

Sustav NaCh i CaCl₂ detaljno je istraživao u smislu formiranja različitih supramolekulskih agregata, precipitacije i formiranja gelova, te je fazni dijagram prikazan na slici 114.⁷⁵ Interakcije NaCh i CaCl₂ unutar sustava su vrlo kompleksne zbog same topljivosti komponenata, višestrukog broja *cmc* natrijevog kolata,^{69–75} Krafftove temperature⁷⁵ ali i pH, budući da karboksilna grupa kolata može biti u protoniranom ili deprotoniranom obliku. Autori predlažu vrijednost *cmc* NaCh oko $1 \cdot 10^{-2}$ mol dm⁻³. Precipitacija i asocijacija ovise o ravnoteži monomer – micela, budući da postoji kompeticija između micela i precipitata za interakcije s monomerima i protuionima. Iznad Krafftove temperature, ponašanje sustava je vođeno hidrofobnim efektom koji omogućava formiranje micela i LC faza, dok je ispod Krafftove temperature ponašanje posljedica produkta topljivosti.⁷⁵



Slika 114. Fazni dijagram sustava NaCh – CaCl₂. Pune linije predstavljaju linije precipitacije i geliranja, točkasta linije dijeli regiju na pH ispod i iznad 6,5, a iscrtkana linija je granica formiranja micela; Cr - kruta kristalna faza, LC - liotropni tekući kristali.⁷⁵

Pri niskim koncentracijama NaCh i CaCl₂, koegzistiraju ioni, tj. otopina je izotropna, dok porast koncentracije komponenata dovodi do stvaranja CaCh⁺ kompleksa. Pri najnižoj koncentraciji kalcijevog klorida, $c(\text{CaCl}_2) < 10^{-4}$ mol dm⁻³, formiraju se samo micela NaCh.

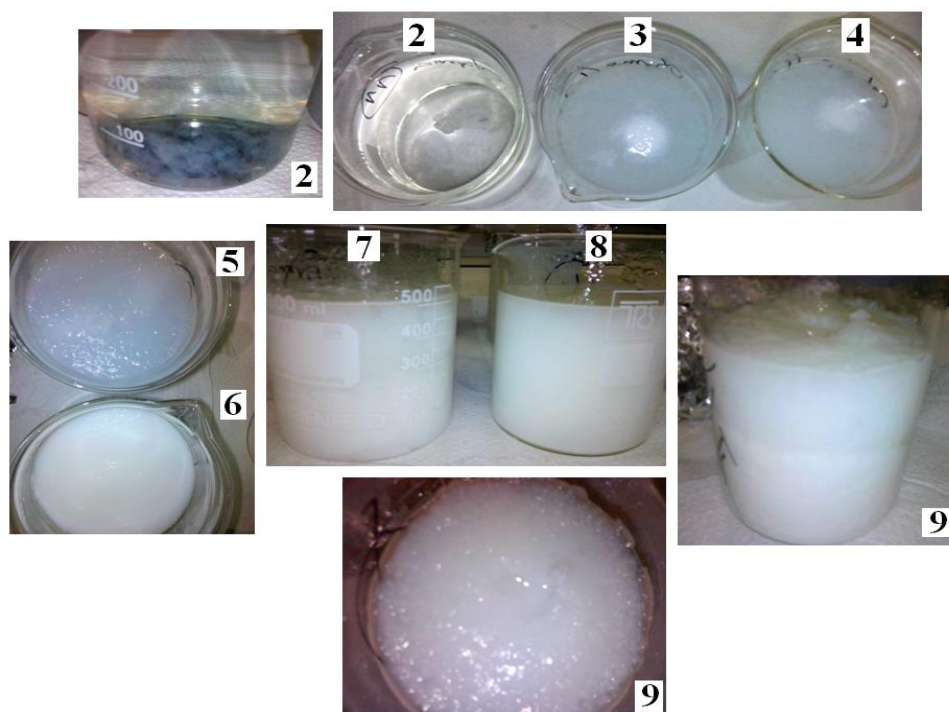
Iznad *cmc* dvije su regije koegzistirajućih faza; kristali kalcijevog dikolata, CaCh_2 , i micela NaCh, te gel i LC faze. Unutar precipitacijske regije prisutna su različita područja identificirana kao LC, kristalna faza (Cr) i njihove smjese, a ovisno o koncentraciji komponenata različitih su morfologija te sastava. Dodatak CaCl_2 u otopinu NaCh snižava pH vrijednost sustava, a iznad *cmc* pH naglo raste s povišenjem koncentracije NaCh. Ispod pH 6,5 formira se netopljiva protonirana HCh, koja pridonosi različitom sastavu agregata. Primjerice, u području suviška CaCl_2 nastaju pločasti kristali i LC faze, s odnosom Ca : Ch = 1,08 : 1 (pH = 6,8). Blizu linije ekvivalencije, u području suviška NaCh, formiraju se samo kristali kalcijevog dikolata, CaCh_2 , (pH = 7,3). U regiji formiranja Cr i LC faza, bliže točkastoj liniji koja dijeli regiju na pH ispod i iznad 6,5, odnosno u blago kiselom području, nastaje kompleks s odnosom Ca : Ch = 1 : 1, uz pretpostavku da je formiran kalcijev kolat klorid (CaChCl). Pri najvišim koncentracijama obiju komponenti formira se transparentan i homogen gel uz prisunost LC svojstava, dok blizu linije geliranja koegzistiraju igličasti kristali uklopljeni u LC fazu. Uz liniju geliranja sastav odgovara smjesi CaCh_2 i NaCh (točka A), ili samo CaCh_2 (točka B).

U skladu s prethodno opisanim faznim dijagramom, a u cilju rješavanja sastava kompleksa, ishodne otopine CaCl_2 i NaCh pripremljene su u različitim koncentracijskim uvjetima, ekvimolnim i u suvišku NaCh. Prema faznom dijagramu⁷⁵ (slika 114) istraživana koncentracijska područja nalaze se u području formiranja gelova. Izabrane ispitivane koncentracije komponenata prikazane su u tablici 27. Uzorak br. 1 je već ispitan gel Ca–Ch^G koji je strukturno identificiran kao kalcijev kolat klorid heptahidrat u poglavlju 4.2.1.

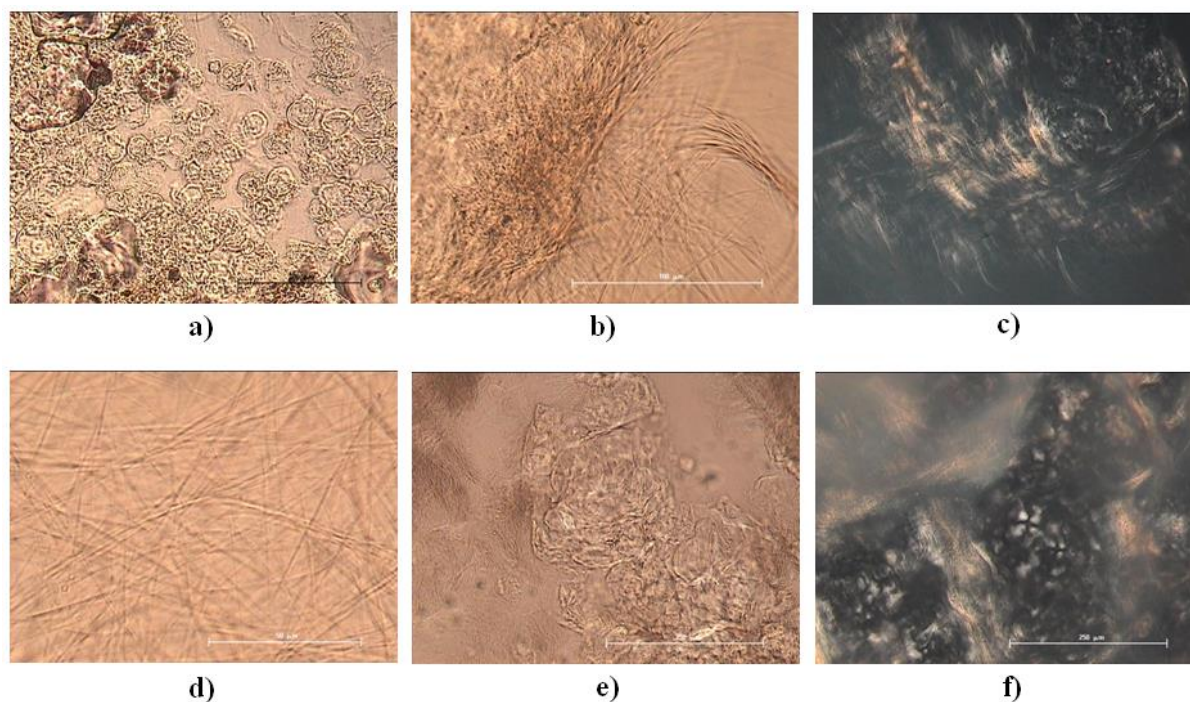
Tablica 27. Odabrane koncentracije CaCl_2 i NaCh za sintezu gelirajućih sustava Ca–Ch^G 2 – 9. Uzorak br. 1 je prethodno istražen gel Ca–Ch^G (poglavlje 4.2.1).

Uzorak	$c(\text{CaCl}_2)/\text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{NaCh})/\text{mol dm}^{-3}$	omjer množina
Ca–Ch ^G 1	$1,25 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	1 : 2 (ekvimolno)
Ca–Ch ^G 2	$8,0 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	1 : 2 (ekvimolno)
Ca–Ch ^G 3	$8,0 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	1 : 3
Ca–Ch ^G 4	$8,0 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$	1 : 4
Ca–Ch ^G 5	$1,25 \cdot 10^{-2}$	$3,75 \cdot 10^{-2}$	1 : 3
Ca–Ch ^G 6	$1,25 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	1 : 4
Ca–Ch ^G 7	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$6,0 \cdot 10^{-2}$	1 : 2 (ekvimolno)
Ca–Ch ^G 8	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$9,0 \cdot 10^{-2}$	1 : 3
Ca–Ch ^G 9	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-1}$	1 : 4

Odmah po sintezi odgovarajućih sustava, uzorci su promatrani vizualno (slika 115) i mikroskopijski (slika 116). Kod uzorka Ca–Ch^G 2 po sintezi se formira vrlo malo tzv. pahuljičastog taloga, koji kasnije sliježe, i vidljiv je kao poluproziran, rijedak gel, koji se lako razbije (slika 115), a pod mikroskopom se opažaju nakupine zaobljenih grudičastih formacija (slika 116 a). Kod uzoraka Ca–Ch^G 3 – 5 geliranje je usporeno kao i kod Ca–Ch^G 2, ali kao rezultat se javljaju nešto gušći i stabilniji gelovi (slika 115). Pod mikroskopom su vidljive duge, savinute i tanke vrpce (slika 116 b i c). Formiranje gelova Ca–Ch^G 6 – 9 je ubrzano, sintezu prati momentalno zamućenje otopine i geliranje, a kao rezultat nakon par sati mirovanja gelovi su obilni, jako gusti, bijeli i stabilni (slika 115). Obilje tankih vrpca kod Ca–Ch^G 6 (slika 116 d) i vrpca sa zaobljenim grudičastim formacijama kod uzoraka 7 – 9 (slika 116 e) čine ove gelove, koji su mikroskopijski, pod ukrštenim polarizatorom i analizatorom, vidljivi kao Schlieren teksture (slika 116 f). S porastom koncentracije NaCh unutar grupacije uzoraka s identičnom vrijednosti koncentracije CaCl₂ raste sposobnost geliranja i dobiva se gušći gel. Tako npr. za Ca–Ch^G 2 – 4 najgušći gel formiran je kod uzorka Ca–Ch^G 4. Isto tako, sposobnost stvaranja hidrogelova i formiranje obilnih, gustih te stabilnijih gelova raste s porastom koncentracije obje komponente.



Slika 115. Fotografije gelova Ca–Ch^G 2 – 9, pripremljenih prema tablici 27, a označene prema rednom broju uzorka.



Slika 116. Mikrografije tekstura Ca–Ch^G snimljene optičkim mikroskopom uz polarizirano svjetlo: **a)** zaobljene grudičaste formacije Ca–Ch^G 2; **b)** duge, savijene i tanke vrpce Ca–Ch^G 3; **c)** gel Ca–Ch^G 5; **d)** tanke vrpce Ca–Ch^G 6; **e)** vrpce sa zaobljenim grudičastim formacijama Ca–Ch^G 8; te **f)** Schlieren teksture Ca–Ch^G 9. Oznaka predstavlja veličinu objekta od 250 μm (**c**, **e** i **f**), 100 μm (**a** i **b**) i 50 μm (**d**).

IR spektri Ca–Ch^G 2 – 9 (tablica 28) sintetizirani pri raznim koncentracijama komponenata CaCl₂ i NaCh ne razlikuju se međusobno, ali ni bitnije u odnosu na IR spektar uzorka 1, odnosno gela Ca–Ch^G opisanog u poglavlju 4.2.1. (tablica 21). To znači da je asignacija karakterističnih skupina jednaka, ali i separacija antisimetrične i simetrične istezne vibracije COO⁻ (tablica 28), što nadalje upućuje na činjenicu da je koordinacija COO⁻ grupe kolata s Ca²⁺ ionom unutar svih dobivenih kompleksa Ca–Ch^G bidentantna, kao što je ustanovljeno i kod kalcijevog kolata dobivenog interakcijom Ca(NO₃)₂ i NaCh.⁴⁴

Rezultati CHN analize odabranih uzoraka prikazani su u tablici 29. Prvi u nizu kompleksa Ca–Ch^G je već analizirani kompleks, koji je prema CHN analizi okarakteriziran kao kalcijev kolat klorid heptahidrat, [CaC₂₄H₅₃O₁₂]Cl, tj. [CaC₂₄H₃₉O₅]⁺Cl⁻ · 7 H₂O. Povišenje koncentracije NaCh, uz konstantnu koncentraciju CaCl₂, uzrokuje djelomičnu promjenu sastava produkata, na što upućuju rezultati elementne analize. Odstupanje od očekivanih vrijednosti elemenata C i H jednoznačno upućuju na nestehiometrijsko vezanje kolatnog aniona i Ca²⁺ u kompleksu, bez obzira što je u uzorcima Ca–Ch^G 5 do 7 raspoloživa

koncentracija NaCh praktički dovoljna za interakciju minimalo dva kolatna aniona s jednim Ca^{2+} ionom.

Tablica 28. Prikaz funkcionalnih skupina kompleksa $\text{Ca}-\text{Ch}^{\text{G}}$ 2 – 9 i $\text{La}-\text{Ch}^{\text{G}}$ 2 – 5, asigniranih prema IR spektrima na RT. Intenziteti vrpce su označeni kao vs- izrazito jak, s - jak, m - srednje jak, w - slab, vw - izrazito slab, b - širok. Vibracije karakterističnih skupina označene su grčkim slovima ν - istezna vibracija (ν_{as} antisimetrična, ν_{s} simetrična); δ - deformacijska vibracija; γ - savijanja. Izračunati spektar za $\text{La}-\text{Ch}^{\text{G}}$ označen je zvjezdicom (*) u superskriptu.

$\text{Ca}-\text{Ch}^{\text{G}}$ (2 – 9)	$\text{La}-\text{Ch}^{\text{G}}$ (2 – 5)	Asignacija	$\text{La}-\text{Ch}^{\text{G}*}$	Asignacija*
3412 vs, b	3420 vs, b	$\nu(\text{OH})$	3802-3820	$\nu(\text{OH})$
2970 s	2970 m	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	3129	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
2937 s	2937 s	$\nu(\text{CH})$	3012	$\nu(\text{CH})$
	2918 m	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	3120	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$
2867 s	2870 s	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	3050	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
2851 m	2851 m, sh	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	3020	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$
1647 m, b	1657 w, b	$\nu(\text{C}=\text{C})$	1554	$\nu(\text{NO}_2) + \nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$
	1607 m	$\nu_{\text{as}}(\text{ONO}_2)$	1566	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) + \nu(\text{NO}_2)$
1552 vs	1560 vs	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	1569	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$
1463 s	1468 w	$\delta(\text{CH}_2)$	1524	$\delta(\text{CH}_2)$
1446 s		$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	1472	$\delta(\text{CH}_2) + \nu(-\text{C}-\text{C}-)$
1437 s	1436 w	$\delta(\text{OH})$	1447	$\delta(\text{OH}) + \delta(\text{CH})$
1420 s	1415 m	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$		
1375 s	1377 m	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	1353	$\nu_{\text{as}}(\text{ONO}_2)$
	1234 m	$\nu_{\text{s}}(\text{ONO}_2)$	1256	$\delta(\text{OH}) + \delta(\text{CH})$
1078 m	1080 m	$\nu(-\text{C}-\text{C}-)$	1068	$\nu_{\text{s}}(\text{ONO}_2)$
1047 m	1048 m	$\nu(-\text{C}-\text{C}-)$	1057	$\nu(-\text{C}-\text{C}-)_{\text{lanac}}$
1034 m		$\nu(-\text{C}-\text{C}-)$	1038	$\nu(-\text{C}-\text{C}-)_{\text{kostur}}$
914 m	914 m	$\gamma(\text{CH}_3)$	< 970	$\delta(\text{CH}_3 + \delta(\text{CH}_2))$
782 w	783 w	$\gamma(\text{CH}_2)$		
			817	$\gamma(\text{ONO}_2)$ "kišobran"
			731	$\gamma(\text{ONO}_2)$ "klackanje"
			704	$\gamma(\text{ONO}_2)$ "škarice"
614 s, vb	613 s, vb	$\gamma(\text{C}=\text{CH}_2)$		

Ono što se može pretpostaviti uzimajući u obzir poznate atomske i molekulske mase jest približan sastav kompleksa $\text{Ca}-\text{Ch}^{\text{G}}$ 6 ($1,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \text{ CaCl}_2$ i $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCh}$). S obzirom da je dobiveni postotak ugljika u ovom kompleksu 48,77 %, a vodika 8,53 %, izračuni ukazuju da se najvjerojatnije radi o kompleksu koji sadrži jedan Ca^{2+} , jedan Ch^- i jedan Cl^- ion. Također, prema CHN analizi, ovom kompleksu odgovaraju i 6 molekula H_2O . Kompleks $\text{Ca}-\text{Ch}^{\text{G}}$ 6 može se okarakterizirati kao kompleks s omjerom $\text{Ca} : \text{Ch} = 1 : 1$, pri čemu, prema IR spektroskopiji, kolatni anion koordinira u bidentantnom modu, a Cl^- je ionski

vezan s Ca^{2+} ionom. Način interakcija molekula vode unutar kompleksa ne može se točno odrediti, ali mogla bi biti slična onoj kod heptahidrata $\text{Ca}-\text{Ch}^{\text{G}} 1$,¹⁵³ tj. takva da dio molekula vode koordinira s Ca^{2+} , a dio formira vodikove veze s kolatnim anionom. U skladu s pretpostavkama, ovaj kompleks se može okarakterizirati kao kalcijev kolat klorid heksahidrat, tj. $[\text{CaC}_{24}\text{H}_{39}\text{O}_5]^+\text{Cl}^- \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

Tablica 29. Usporedba rezultata CHN analize za pojedine komplekse $\text{Ca}-\text{Ch}^{\text{G}}$.

Uzorak	w(C)/%	w(H)/%
$\text{Ca}-\text{Ch}^{\text{G}} 1$	48,10	8,83
$\text{Ca}-\text{Ch}^{\text{G}} 5$	48,47	8,24
$\text{Ca}-\text{Ch}^{\text{G}} 6$	48,77	8,53
$\text{Ca}-\text{Ch}^{\text{G}} 7$	45,11	11,26

Uzorak $\text{Ca}-\text{Ch}^{\text{G}} 7$ sintetiziran je u ekvimolnim uvjetima, zbog čega se, kao i kod $\text{Ca}-\text{Ch}^{\text{G}}$ (poglavlje 4.2.1, u ovom poglavlju označen kao $\text{Ca}-\text{Ch}^{\text{G}} 1$) pretpostavio omjer $\text{Ca} : \text{Ch} = 1 : 2$. Međutim, jednako kao i kod kompleksa $\text{Ca}-\text{Ch}^{\text{G}} 5$ i 6, vrijednosti CHN analize odgovaraju nestehiometrijskom omjeru metalnog iona i organskog dijela kompleksa, a viši postotak vodika (11,26 %) u odnosu na pretpostavljeni (9,00 %) upućuje da je riječ o znatno većem broju molekula vode koje ulaze u sastav ovog gela. S obzirom da je koncentracija ishodnih otopina za $\text{Ca}-\text{Ch}^{\text{G}} 7$ ($3 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \text{ CaCl}_2$ i $6,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCh}$) bila viša u odnosu na koncentraciju otopina korištenih za sintezu gela $\text{Ca}-\text{Ch}^{\text{G}} 1$, koji je okarakteriziran kao heptahidrat ($1,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \text{ CaCl}_2$ i $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCh}$), može se zaključiti da povišenje koncentracija doprinosi, osim bržem geliranju sustava, također i vezanju većeg broja molekula vode.

Prema već poznatim rezultatima za sustav CaCl_2 i NaCh granice geliranja okarakterizirane su iznosima koncentracija pojedinih komponenta, pri čemu nastaju produkti različitog sastava: od smjese kalcijevog dikolata (CaCh_2) i NaCh (točka A u faznom dijagramu, slika 114), do samo CaCh_2 (točka B u faznom dijagramu, slika 114).⁷⁵ Rezultati u ovom radu proširuju spoznaju o interakcijama unutar ovog sustava, tako da isti ukazuju na bitno drugačiji, varirajući sastav u području formiranja gelova.

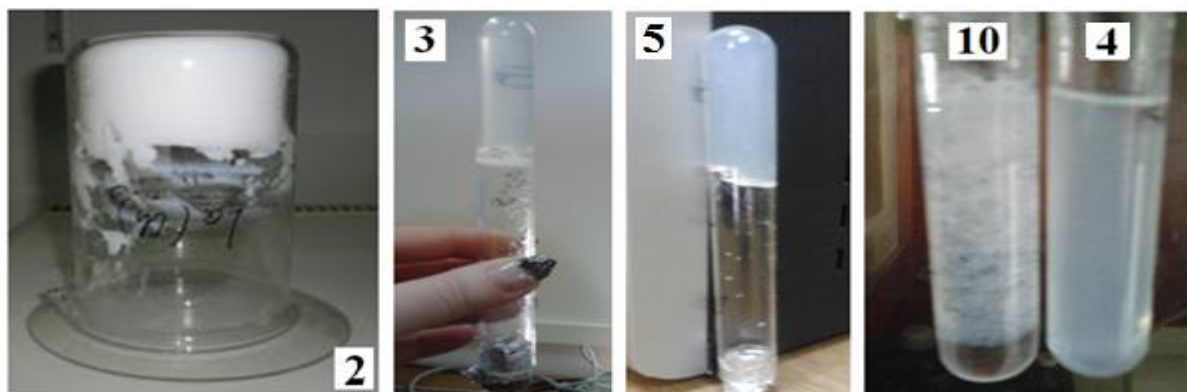
4.2.2.2. Sustav NaCh – La(NO₃)₃

S ciljem pripreve sustava u kojima će se formirati La–Ch kompleksi, pripremljene su različite koncentracije ishodnih otopina La(NO₃)₃ i NaCh, koje su navedene u tablici 30. Uzorak br. 2 je već ispitan gel La–Ch^G koji je strukturno identificiran kao lantanov dikolat nitrat (monohidrat) u poglavlju 4.2.1. Odabrane koncentracije 1 – 8 odgovaraju ekvimolnim uvjetima sinteze kompleksa, a koncentracije 9 i 10 neekvimolnim koncentracijama tako da je istraživani sustav pripremljen u suvišku NaCh. U svim slučajevima je omogućeno vezanje u odnosu La : Ch = 1 : 3, tj. stehiometrijski u odnosu na kolatni anion. Pojedini gelovi odabrani su za mikroskopijsku i IR analizu, te su obrađeni kvantnokemijskim računima, a označeni su rednim brojevima 3 – 5 i 10.

Sintezu uzoraka La–Ch^G 1 – 3 prati momentalno plavičasto zamućenje otopine, 5 min nakon sinteze miješanje sustava je otežano, da bi već 10 min nakon sinteze bili formirani hidrogelovi. Za razliku od gela La–Ch^G 1, koji je nakon pripreme rijedak i lako se razbija, gelovi 2 i 3 su gušći i stabilniji (slika 117). SEM mikrografije uzorka La–Ch^G 3 pokazuju obilje kratkih vrpca tj. iglica i grudičastih formacija koje grade gel (slika 118 a i b). Kod uzoraka La–Ch^G 4 i 5, javlja se zamućenje otopine odmah po pripremi, ali uzorak 4 je istovremeno gelast i tekuć, da bi se par sati nakon pripreme uočila nešto stabilnija ali rijetka, poluprozirna gelasta masa, koja se pod mikroskopom vidi kao tanje i dulje iglice i grudičaste nakupine (slika 118 c). La–Ch^G 5 je puno gušći od 4, i slijeganjem formira čvrsti plavičasti hidrogel (slika 117), kojeg gradi gusta mreža isprepletenih iglica odnosno vrpca (slika 118 d i e).

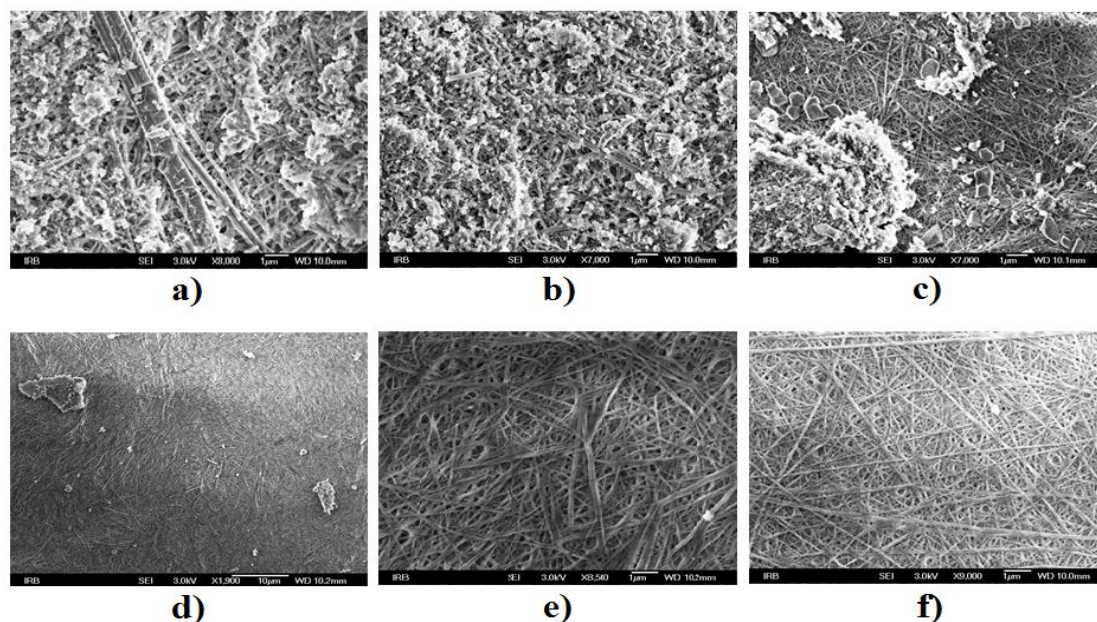
Tablica 30. Odabrane koncentracije La(NO₃)₃ i NaCh za sintezu La–Ch^G. Gel br. 2 je prethodno istražen (poglavlje 4.2.1), a La–Ch^G 3 – 5 i 10 su odabrani za daljnje analize.

Uzorak	$c(\text{La}(\text{NO}_3)_3)/\text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{NaCh})/\text{mol dm}^{-3}$	omjer množina
La–Ch ^G 1	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	1 : 3 (ekvimolno)
La–Ch ^G 2	$1,25 \cdot 10^{-2}$	$3,75 \cdot 10^{-2}$	1 : 3 (ekvimolno)
La–Ch ^G 3	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$6,0 \cdot 10^{-2}$	1 : 3 (ekvimolno)
La–Ch ^G 4	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	1 : 3 (ekvimolno)
La–Ch ^G 5	$6,0 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	1 : 3 (ekvimolno)
La–Ch ^G 6	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$	1 : 3 (ekvimolno)
La–Ch ^G 7	$8,0 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	1 : 3 (ekvimolno)
La–Ch ^G 8	$9,0 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	1 : 3 (ekvimolno)
La–Ch ^G 9	$8,0 \cdot 10^{-3}$	$4,8 \cdot 10^{-2}$	1 : 6
La–Ch ^G 10	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$6,3 \cdot 10^{-2}$	1 : 9



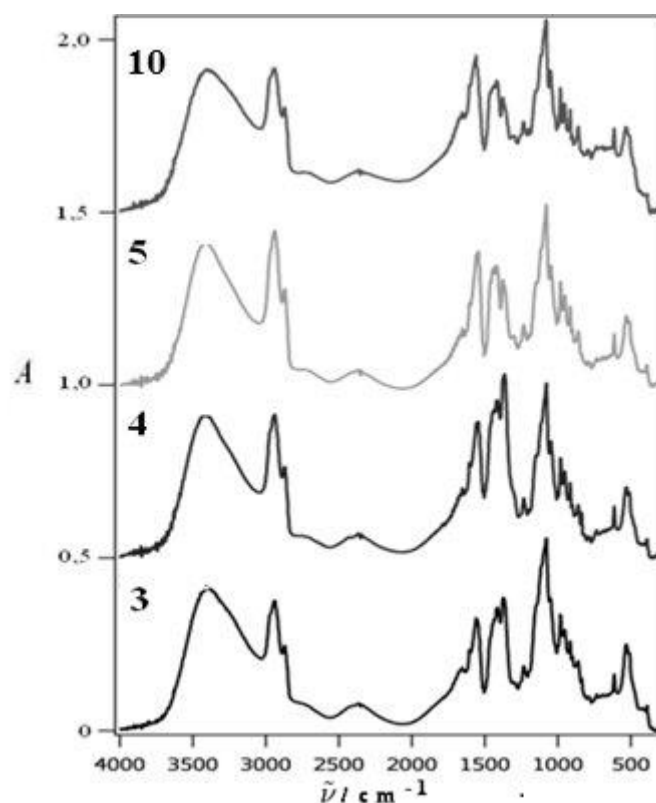
Slika 117. Fotografije gelova La–Ch^G 2 – 5 i 10, pripremljenih prema tablici 30, a označene prema rednom broju uzorka.

Porastom totalnih koncentracija komponenti u ekvimolnim sustavima koji se koriste u sintezi, dobiveni hidrogelovi su sve gušći, u početku nestabilni i lako se razbijaju, ali nakon nekog vremena stabilni (uzorci 4 – 8). Po interakciji La(NO₃)₃ i NaCh uz dvostruki suvišak NaCh (La–Ch^G 9) uočava se bijel, gust i stabilan hidrogel, dok interakciju uz trostruki suvišak NaCh (La–Ch^G 10) prati formiranje prozirno bijelog i rjeđeg hidrogela (slika 117), a vrpce/iglice koje ga grade su dulje u odnosu na vrpce La–Ch^G 5 (slika 118 f).



Slika 118. SEM mikrografije uzoraka La–Ch^G, pripremljenih prema tablici 30: **a)** i **b)** La–Ch^G 3; **c)** La–Ch^G 4; **d)** i **e)** La–Ch^G 5; **f)** La–Ch^G 10. Povećanja su označena na pojedinoj mikrografiji.

IR spektri La–Ch^G (slika 119, tablica 28) sintetizirani pri raznim ekvimolnim koncentracijama komponenata La(NO₃)₃ i NaCh (uzorci 3 – 5) i u suvišku NaCh (uzorak 10) ne razlikuju se bitno u smislu asignacije karakterističnih skupina, ali su i praktički slični onome kod uzorka 2, tj. gela La–Ch^G 2 (poglavlje 4.2.1., slika 108 a, tablica 21). Praktički manje razlike u IR spektrima odabranih uzoraka mogu odgovarati polimorfima istog kompleksa La–Ch^G. U smislu koordinacije La³⁺ i kolatnog aniona, separacija antisimetrične i simetrične istežne vibracije COO⁻ u spektrima pripremljenih uzoraka (tablica 28) upućuje na bidentantni koordinacijski mod ($\Delta = 145 \text{ cm}^{-1}$). Bitnija razlika između ove grupe uzoraka (3 – 5, 10) i La–Ch^G 2 je asignacija vrpce karakterističnih za NO₃⁻ ion. Naime, kao što je već spomenuto IR spektar prethodno istraženog gela La–Ch^G 2 (slika 108 a, tablica 21) sadrži vrpcu na 1291 cm^{-1} koja odgovara $\nu_s(\text{ONO}_2)$, dok su vrpce na 1384 cm^{-1} i 1594 cm^{-1} signali $\nu_{\text{as}}(\text{ONO}_2)$, a cijepanje antisimetričnog istežnog moda posljedica je interakcije s metalnim kationom u smislu bidentantne koordinacije.



Slika 119. IR spektri La–Ch^G sintetizirani pri raznim ekvimolnim koncentracijama komponenata La(NO₃)₃ i NaCh (uzorci 3 – 5, tablica 30) i u suvišku NaCh (uzorak 10, tablica 30), u području valnih brojeva 450 – 4000 cm⁻¹.

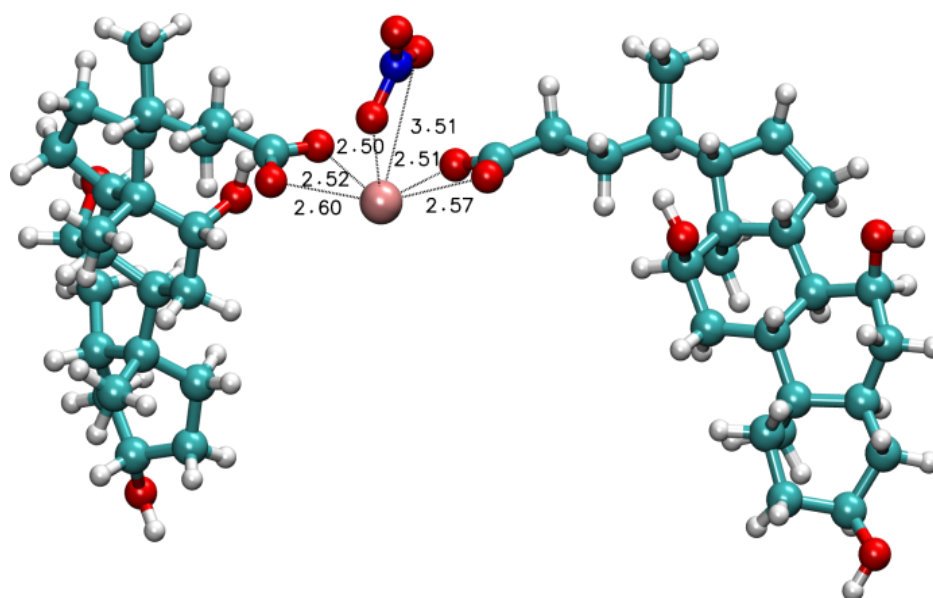
Izostanak jake vrpce na 1384 cm^{-1} u IR spektru uzoraka 3 – 5 i 10 (tablica 28) može biti posljedica ili ionskog vezanja ili monodentantnog koordinacijskog moda NO_3^- u interakciji s La^{3+} . Na ovaj način generira se i asignira vrpca na 1234 cm^{-1} koja odgovara simetričnoj, a vrpca na 1607 cm^{-1} antisimetričnoj isteznoj vibraciji NO_3^- . U prilog ovoj pretpostavci ide i izrazito velika separacija modova koja iznosi $\Delta = 373\text{ cm}^{-1}$, a koja inače raste s porastom asimetrije unutar kompleksa.³¹⁴ Stoga su za komplekse $\text{La}-\text{Ch}^{\text{G}}$ 3 – 5, 10 moguće dvije opcije u smislu interakcija s La^{3+} ; prva je bidentantna koordinacija dva kolatna aniona putem COO^- grupe i jedan NO_3^- ionski vezan u kompleksu. Druga opcija uključuje bidentantnu koordinaciju dva kolatna aniona putem COO^- grupe i monodentantnu koordinaciju NO_3^- s La^{3+} . Sposobnost La^{3+} da formira komplekse s različitim ligandima u kombinaciji modova nije strano; primjerice s orotičnom kiselinom La^{3+} formira kompleks u kojem jedna COO^- grupa orotične kiseline koordinira u bidentantnom, druga u monodentantnom modu,³²⁷ stoga je druga opcija vjerojatnija u slučaju uzoraka $\text{La}-\text{Ch}^{\text{G}}$ 3 – 5, 10.

Tablica 31. Temperaturno područje s padom mase tijekom termogravimetrijske analize odgovarajućih metaloamfifila u istaknutom području temperatura. Δm je pad mase uzorka u odnosu na početnu masu uzorka m_0 .

Metaloamfifil	Temperaturno područje/K	$\Delta m/m_0$
La–Ch^G 3	525 – 780	0,62
	780 – 1028	0,16
La–Ch^G 4	523 – 783	0,60
	783 – 1033	0,20
La–Ch^G 5	533 – 773	0,58
	773 – 1023	0,22
La–Ch^G 10	550 – 790	0,55
	790 – 1045	0,25

Uz pomoć termogravimetrijske analize pokušao se pretpostaviti odgovarajući omjer La : Ch u odabranim kompleksima $\text{La}-\text{Ch}^{\text{G}}$ 3 – 5 i 10. Dobiveni rezultati TGA-DTA analize za pojedine komplekse $\text{La}-\text{Ch}^{\text{G}}$ prikazani su u tablici 31. Jednako kao i kod prethodno razmatranih metaloamfifilnih kompleksa, za određivanje omjera komponenata se iskoristio i podatak TGA-DTA analize NaCh, koji nam govori da pad mase u TGA krivulji iznad 523 K odgovara pirolizi kolatne molekule, tj. dekarboksilaciji, a iznad 600 K dolazi do raspada

cijelog steroidnog kostura.²⁹³ To je u skladu i s rezultatima u tablici 30, prema kojoj praktički nakon dehidracije, a iznad temperature od oko 520 K svi kompleksi gube velik dio svoje mase. Stoga, gubitak mase od 78 % za uzorak La–Ch^G 3, te 80 % za uzorke La–Ch^G 4, 5 i 10 u navedenim temperaturnim intervalima može se poistovjetiti s gubitkom kolatnog dijela kompleksa. Usporedba s izračunatim udjelima komponenata upućuje na interakciju metal – kolat u omjeru La : Ch = 1 : 2, budući da izračunati udio kolatnog aniona za anhidridni kompleks istog odnosa komponenata iznosi ~ 80 % (tablica 24).



Slika 120. Struktura La–Ch^G optimizirana na B3LYP/6-31G(d,p) nivou u polarizacijskom kontinuumu ($\epsilon_r = 78,3553$). Atomi ugljika obojani su svijetloplavom bojom, atomi kisika crvenom, atom dušika tamnoplavom bojom, atomi vodika bijelom bojom, a lantana ružičastom bojom. Duljine odabranih veza su u Å.

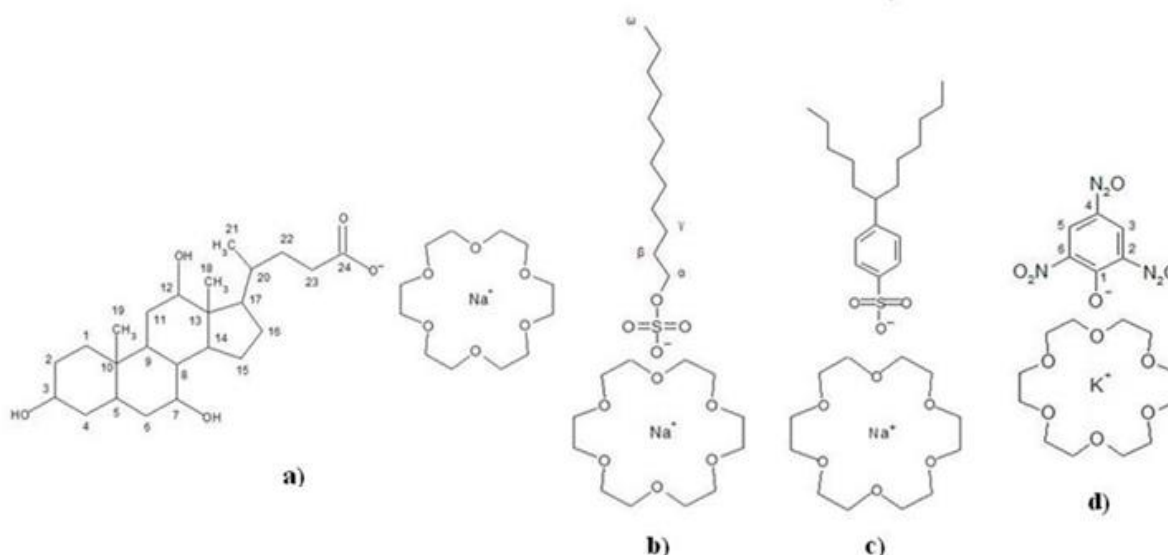
Kvantnokemijskim računima dobivena je jedna iskonvergirana struktura (slika 120) koja odgovara La–Ch^G s nitratnom skupinom u monodentantnom koordinacijskom modu. Naime, jedan atom kisika nitratne skupine koji sudjeluje u vezi ligand – metal znatno je bliže lantanu od drugog atoma kisika iste skupine, odnosno (N)O···La udaljenosti iznose 2,50 Å i 3,51 Å, za razliku od približno podjednake udaljenosti (N)O···La (2,62 Å) kod kompleksa La–Ch^G 2 (slika 112, poglavlje 4.2.1.), kod kojeg je nitrat bidentantno koordiniran. Prikazana struktura je za 5,7 kcal mol⁻¹ nestabilnija od strukture La–Ch^G 2 (slika 112). Osim monodentantne koordinacije NO₃⁻ skupine La³⁺ iona u kompleksima La–Ch^G 3 – 5 i 10, primijećena je mala razlika u duljini veza kisik – metalni centar za istu karboksilnu skupinu kolatnog aniona, što

je dokaz bidentantne koordinacije oba kolatna aniona na La^{3+} ion. Prikazana struktura je potvrđena kao minimum, a ne neko prijelazno stanje. Za navedenu strukturu napravljena je vibracijska analiza u harmoničkoj aproksimaciji, te su asignirane karakteristične skupine prikazane u tablici 28. Usporedbom eksperimentalno i računski dobivenih IR spektara ustanovljeno je relativno dobro slaganje rezultata. Frekvencija istezne vibracije $\text{N}\cdots\text{O}$ koordinativne veze je 1353 cm^{-1} , a istezne vibracije bidentatno vezane karboksilne skupine 1569 cm^{-1} . Zaključno, variranjem totalnih koncentracija $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ i NaCh u ekvimolnim uvjetima i u suvišku NaCh potvrđeno je nastajanje $\text{La}(\text{Ch})_2\text{NO}_3$ kompleksa.

4.3. Adicijski kompleksi natrijevih soli anionskih PAT i kalijevog pikrata s 18-kruna-6 eterom

4.3.1. Identifikacija sintetiziranih adicijskih kompleksa

Kruti sintetizirani kompleksi s 18C6 eterom i kalijevim pikratom, te natrijevim solima anionskih PAT, odnosno natrijevim kolatom, natrijevim *n*-dodecilsulfatom, natrijevim 4-(1-pentilheptil)benzensulfonatom, prikazani su na shemi 6. Kompleksi se baziraju na 18C6 eteru koja ima ulogu domaćina, pri čemu reakcijama adicije (izraz (6)) u šupljinu etera interkaliraju razni gosti, te se koordinacijski povezuju s domaćinom. IR (slika 121, tablica 32) i NMR spektroskopijom je kvalitativno utvrđeno postojanje adicijskih kompleksa, što u kombinaciji s rezultatima organske elementne analize potvrđuje postojanje kompleksa s odnosom domaćin : gost = 1 : 1



Shema 6. Prikaz sintetiziranih adicijskih kompleksa s odgovarajućim numeracijama C-atoma za NMR spektroskopiju: **a)** 18C6 – natrijev kolat (18C6NaCh); **b)** 18C6 – natrijev *n*-dodecilsulfat (18C6NaDS); **c)** 18C6 – natrijev 4-(1-pentilheptil)benzensulfonat (18C6NaDBS); **d)** 18C6 – kalijev pikrat (18C6KP).

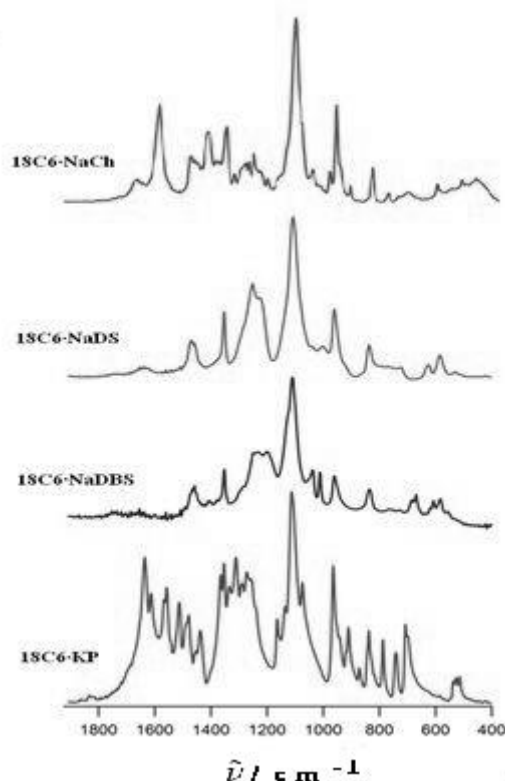
18C6 – natrijev kolat (18C6NaCh, shema 6 a), $C_{36}H_{63}O_{11}Na$, $M = 694,92 \text{ g mol}^{-1}$, *w*/%, teoret. (eksperimentalno) C 62,23 (62,30); H 9,14 (9,20). ^{13}C NMR (150 MHz, D_2O , 323,15 K) σ /ppm: 73,45 (C12), 71,91 (C3), 69,85 (CH_2 (eter)), 68,62 (C7), 47,03 (C17), 46,48 (C13), 41,85 (C5), 41,48 (C14), 39,61 (C8), 38,82 (C4), 35,72 (C20), 35,17 (C23), 34,67 (C10), 34,21 (C6), 32,52 (C22), 29,65 (C2), 28,02 (C11), 27,48 (C16), 26,73 (C9), 23,21 (C15), 22,38 (C19), 17,14 (C21), 12,42 (C18). 1H NMR (600 MHz, D_2O , 323,15 K) σ /ppm; 4,76 (1H, s, OH (C3)), 4,34 (1H, s br, OH (C12)), 4,18 (1H, s br, OH (C7)), 4,12 – 3,96 (24H, s, CH_2

(eter)), 3,96 (1H, s, CH (C7)), 3,81 – 3,75 (1H, m, $J = 4,137$ CH (C3)), 2,55 (1H, m, CH₂ (C23)), 2,47 – 2,34 (3H, m, CH₂ (C4, C23), CH (C9)), 2,29 – 2,21 (2H, m, CH₂ (C22, C6)), 2,17 – 2,09 (2H, m, CH₂ (C4), CH (C14)), 2,06 – 1,84 (10H, m, CH₂ (C22, C1, C15, C2, C11, C6, C16), CH (C17, C8)), 1,74 – 1,58 (5H, m, CH₂ (C2, C16), CH (C20, C5)), 1,29 (3H, d, $J = 6,44$, CH₃ (C21)), 1,21 (3H, s, CH₃ (C19)), 1,01 (3H, s, CH₃ (C18)).

18C6 – natrijev *n*-dodecilsulfat (18C6NaDS, shema 6 b), C₂₄H₄₉SO₁₀Na, $M = 552,70$ g mol⁻¹, *w*%, teoret. (eksperimentalno) C 52,16 (52,18); H 8,94 (9,00). ¹³C NMR (150 MHz, D₂O, RT) σ /ppm: 68,98 (CH₂ (eter)), 68,11 (α -CH₂), 31,54 (β -CH₂), 29,50 (γ -CH₂), 29,46, 29,40, 29,34, 29,12, 29,04, 28,76, 25,31, 22,18 ((CH₂)₈ dodecil), 13,37 (ω -CH₃). ¹H NMR (600 MHz, D₂O, RT) σ /ppm; 4,08 (2H, t, $J = 6,7$, α -CH₂, 3,77 (24H, s, CH₂ (eter)), 1,77 – 1,72 (2H, pent, $J = 6,9$, β -CH₂), 1,48 – 1,38 (18H, m, γ -CH₂, (CH₂)₈ dodecil), 0,97 (3H, t, $J = 7,15$, ω -CH₃).

18C6 – natrijev 4-(1-pentilheptil)benzensulfonat (18C6NaDBS, shema 6 c) C₃₀H₅₃SO₉Na, $M = 612,80$ g mol⁻¹, *w*%, teoret. (eksperimentalno) C 58,80 (58,78); H 8,72 (8,70).

18C6 – kalijev pikrat (18C6KP, shema 6 d) C₁₈H₂₆N₃O₁₃K, $M = 531,52$ g mol⁻¹, *w*%, teoret. (eksperimentalno) C 40,68 (40,60); H 4,93 (4,90); N 7,91 (7,82). ¹³C NMR (150 MHz, D₂O, RT) σ /ppm: 175,67 (C1), 120,89 – 120,83 (C2, C6), 120,15 (C4), 68,98 (CH₂ (eter)), 31,25 (C3, C5). ¹H NMR (600 MHz, D₂O, RT) σ /ppm; 3,97 (24H, s, CH₂ (eter)), 3,65 (2H, dd, $J = 4,39$, H (C3, C5)).



Slika 121. IR spektri kompleksa na RT u području valnih brojeva 1900 – 400 cm⁻¹.^{295,328}

Tablica 32. Prikaz funkcionalnih skupina sintetiziranih adicijskih kompleksa, asigniranih prema IR spektrima na RT.^{295,328} Skupine karakteristične za pojedinu molekulu gosta označene su kao: Ch - kolat; P – pikrat; DS – dodecilsulfat; DBS - 4-(1-pentilheptil)benzensulfonat, te 18C6 za krunasti eter.

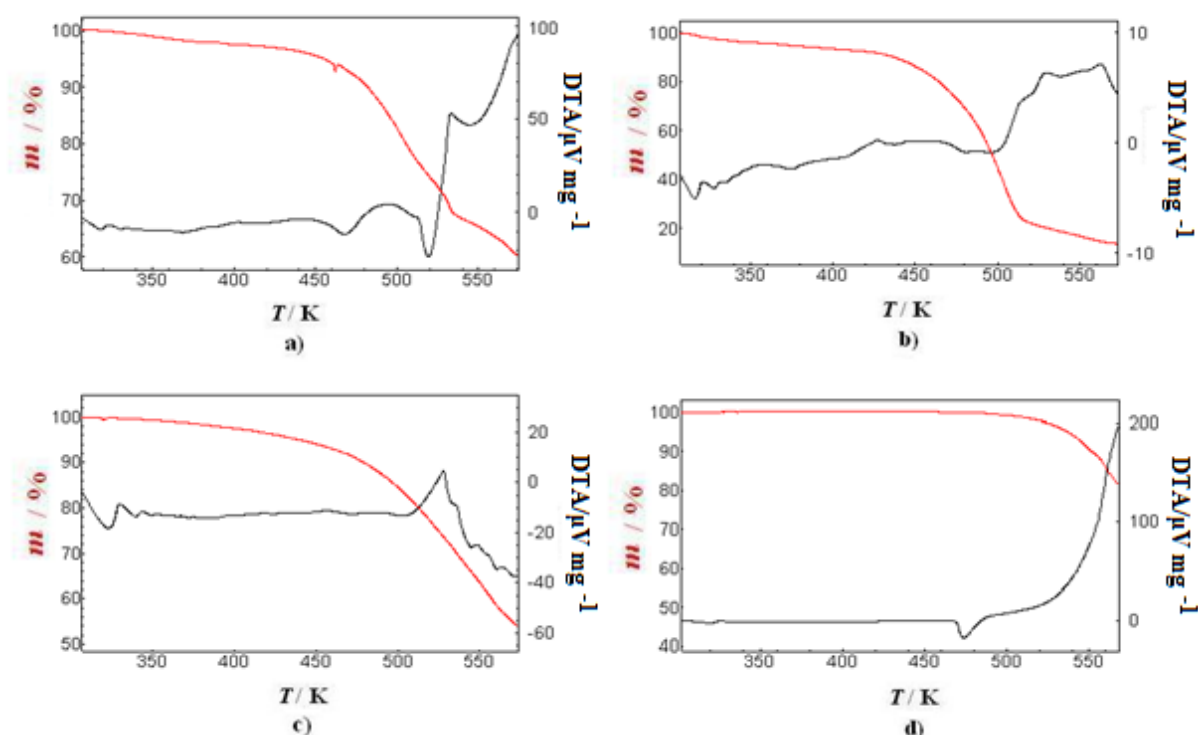
18C6NaCh	18C6NaDS	18C6NaDBS	18C6KP	Asignacija
3457	3463	3453	3450	H ₂ O v(OH)
3405	3402			18C6
3249				Ch v(OH)
			3100	P v(CH)
			3081	P v(CH)
2972				Ch v(CH)
	2955	2956	2952	18C6 v(CH)
2824	2824		2831	18C6 v(CH)
			1977	P δ(CH)
1578				v _{as} (COO ⁻)
1473	1472	1469	1479	18C6
	1456	1457	1457	18C6
1432	1432		1437	18C6
1406				v _s (COO ⁻)
1351	1351	1351	1353	18C6
1320				Ch
1292			1289	18C6
1280	1280	1284	1272	18C6
1268				Ch
1250	1249	1248	1256	18C6
1227	1227			Alkil δ(C-C)
	1222	1218		C-S
1205				Ch
			1164	P v(C-O)
1107	1107	1109	1112	18C6 v(C-O-C); DS i DBS, v(SO ₄); P v(CO)
1082	1082	1074		Alkil δ'(CH)
1045				Ch
		1038		Benzenski prsten
985				Ch
	1019	1011		C-S
965	965	965	964	18C6 v(C-O-C)
			872	P
837	837	837	837	18C6 δ'(CH)
			708	P
614			600	P δ(C-NO ₂)
590	590	584		δ(18C6)
			537	18C6
528	528	530	526	18C6
475	468	470	515	18C6

4.3.2. Termičko ponašanje krutih adicijskih kompleksa s 18C6 eterom

Prije detaljnije termičke analize uzorci su podvrgnuti TGA-DTA analizi s ciljem utvrđivanja temperaturnog područja stabilnosti kompleksa. Blagi pad mase od svega 5 % odnosno 2% uočen kod kompleksa 18C6·NaCh i 18C6·NaDS, unutar temperaturnog područja 345 – 375 K (DTA analiza 355 K) odnosno 300 – 350 K (DTA analiza 320 K), odgovara kompletnoj dehidraciji uzoraka. TGA uzoraka (slika 122, tablica 33) ukazuje na najznačajniji pad mase u temperaturnom području između 423 K i 523 K za 18C6 komplekse s natrijevim solima anionskih PAT, dok je za kompleks 18C6·KP to područje između 500 and 573 K. U slučaju adicijskih kompleksa 18C6·NaCh i 18C6·NaDBS (tablica 33), TGA analizom ustanovljen je pad mase za 37 % odnosno 42 % u dotičnom periodu.^{295,328} S obzirom da se ovo područje pada mase ponavlja kroz većinu uzoraka, pretpostavlja se da radi o dekompleksiranju 18C6 etera od ostatka kompleksa, budući da sam krunasti eter ima točku vrenja na oko 400 K. U slučaju 18C6·NaCh i 18C6·NaDBS pad mase od 37 % odnosno 42 % znači da dolazi do djelomične dekompozicije uzorka u ovom rasponu temperatura. S druge strane, u slučaju kompleksa 18C6·NaDS i 18C6·KP, pad mase za 78 % i 85 % (tablica 33) može se objasniti potpunim dekompleksiranjem 18C6 etera. U prilog tomu ide i DTA krivulja kompleksa 18C6·NaDS (slika 122 b), koja u dotičnom temperaturnom intervalu (423 – 523 K) pokazuje jedan minimum na 478 K, dok je drugi minimum na 495 K. Daljnji pad mase za 18C6 komplekse s natrijevim solima anionskih PAT iznad temperature od oko 523 K odgovara dekompoziciji ostatka kompleksa, natrijevog kolata, sulfata i 4-(1-pentilheptil)benzensulfonata.^{295,328} Kod kompleksa 18C6·KP egzotermni maksimum DTA krivulje na 566 K posljedica je dekompleksiranja, difuzije krunastog etera iz sustava, ali i posljedica dekompozicije pikratnog aniona.²⁹⁵

Tablica 33. Temperaturno područje s istaknutim padom mase tijekom termogravimetrijske analize. Temperatura tranzicije, T_{trans} , je točka infleksije TGA krivulje u području pada mase, a određena je pomoću DTA signala, Δm je pad mase uzorka u odnosu na početnu masu uzorka m_0 , a $w(\text{eter})$ je maseni udio 18C6 etera u odgovarajućem kompleksu.^{295,328}

Kompleks	Temperaturno područje/K	$T_{\text{trans}}/\text{K}$	$\Delta m/m_0$	$M/\text{g mol}^{-1}$	$w(18\text{C}6)$
18C6·NaCh	423 – 523	480	0,37	694,92	0,38
18C6·NaDS	423 – 523	495	0,78	552,71	0,48
18C6·NaDBS	423 – 523	501	0,42	628,80	0,42
18C6·KP	523 – 573	566	0,85	531,52	0,50



Slika 122. Termogrami (crvena linija) i rezultat DTA analize (crna linija) za komplekse: **a)** 18C6NaCh; **b)** 18C6NaDS; **c)** 18C6NaDBS; **d)** 18C6KP. ^{295,328}

U skladu s navedenim podacima TGA-DTA analize, daljnja ispitivanja termičkog ponašanja sintetiziranih adicijskih kompleksa odvijala su se u temperaturnim rasponima unutar kojih su kompleksi bili stabilni, a područje raspada dodatno je proučavan IR spektroskopijom. Temperature i termodinamički parametri faznih prijelaza dobiveni DSC metodom poslužili su za određivanje vrste i prirode faznih prijelaza te pojavu termotropnog mezomorfizma, te su prikazani u tablici 34. IR spektroskopijom proučeni su i fazni prijelazi na molekularnoj razini. Formirane teksture tijekom termičkog tretmana proučene su optičkim polarizacijskim mikroskopom, mezofaze identificirane u skladu s podacima dobivenim DSC tehnikom, okarakterizirane PXRD metodom, te su riješene strukture. Detaljnija slika termičkog ponašanja dana je za svaki sintetizirani adicijski kompleks odvojeno po potpoglavljima.

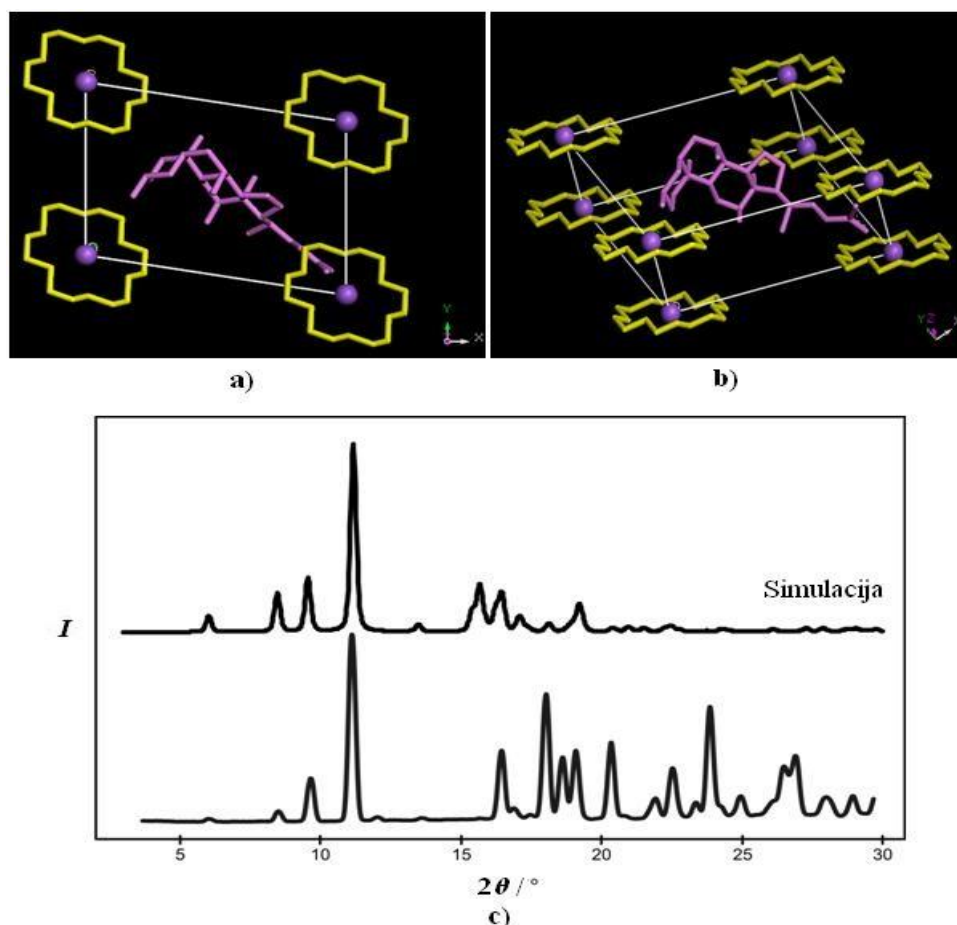
Tablica 34. Temperature, T/K , promjene reakcijske entalpije, $\Delta_r H/kJ mol^{-1}$, i entropije, $\Delta_r S/J mol^{-1} K^{-1}$, faznih prijelaza sintetiziranih adicijskih kompleksa.^{295,328}

Kompleks	Ciklus grijanja			Ciklus hlađenja		
	T/K	$\Delta_r H/kJ mol^{-1}$	$\Delta_r S/J mol^{-1} K^{-1}$	T/K	$\Delta_r H/kJ mol^{-1}$	$\Delta_r S/J mol^{-1} K^{-1}$
18C6NaCh	346,8	33,0	95,1			
	380,6	3,4	6,2			Dekompozicija
	410,2	0,5	1,2			
18C6NaDS	323,8	15,2	46,9			
	382,1	1,6	4,2			Dekompozicija
	398,3	6,1	15,3			
18C6NaDBS	241,2	1,9	7,8	259,2	- 2,9	- 11,2
	257,6	0,5	2,1			
	269,0	0,9	3,3			
18C6KP	328,1	22,7	69,4			
	345,7	4,3	12,6			
	388,8	23,3	59,8			Dekompozicija
	472,6	47,9	101,4			

4.3.2.1. Adicijski kompleks 18-kruna-6 eter – natrijev kolat (18C6NaCh)

Adicijski kompleks 18C6NaCh na sobnoj temperaturi postoji kao kruta i bezbojna masa. Struktura RT faze (SC_1) i visokotemperaturnih faza ovog kompleksa promatrana je metodom difrakcije rentgenskih zraka na polikristalnom materijalu pri velikim kutovima (WAXD). Za konstrukciju pojedinih molekulskih modela difrakcijska slika je simulirana te uspoređivana sa snimanim WAXD difraktogramom. Molekulski modeli rezultati su izuzetno zahtjevnog rada kako bi se dobila najbolja usklađenost eksperimentalno dobivenih i izračunatih vrijednosti difrakcijskih kutova, te intenziteta tj. difrakcijskih maksimuma. Indeksiranjem difrakcijskih maksimumima, te usporedbom difrakcijskih kutova (tablica 35), ustanovljeno je da kompleks na sobnoj temperaturi kristalizira u triklinskom kristalnom sustavu s parametrima ćelije: $a = 15,45 \text{ \AA}$, $b = 10,60 \text{ \AA}$, $c = 6,84 \text{ \AA}$, $\alpha = 91,7^\circ$, $\beta = 105,6^\circ$, $\gamma = 98,6^\circ$ (tablica 37).³²⁸ Volumen jedinične ćelije iznosi $V = 1065 \text{ \AA}^3$. Ukoliko se uzme u obzir molekulska masa kompleksa i pretpostavi gustoća od $1,0 \text{ g cm}^{-3}$, dobiva se približni volumen molekule 18C6·NaCh od $V_{mol} = 1155 \text{ \AA}^3$.³²⁸ Usporedba vrijednosti volumena molekule s volumenom jedinične ćelije ukazuje na prisutnost samo jedne molekule kompleksa u jediničnoj ćeliji. S obzirom da je molekula kiralna, u strukturi ne postoji centar inverzije, niti zrcalna ravnina, pa je jedina moguća prostorna grupa $P1$.³²⁸ Model RT faze kompleksa 18C6·NaCh prikazan je na slici

123. Poznato je da molekula natrijevog kolata monohidrata kristalizira u monoklinskom sustavu i prostornoj grupi $P2_1$.¹³⁹ Kompleksiranje kolatne molekule s 18C6 eterom uzrokuje elongaciju kristalografskih osi a i c , i skraćivanje osi b , te promjenu kristalnog sustava iz monoklinskog u triklinski. Nadalje, 18C6 eter tijekom kompleksiranja mijenja konformaciju, odnosno iz konformacije simetrije C_i s -O-CH₂-CH₂-O- jedinicama u položajima (ap , ap , ap), (ap , $+sc$, ap), (ap , $-sc$, $+sc$)^{172,173} prelazi u konformaciju simetrije D_{3d} ili C_1 , kao energijski najstabilnije konformacije ovog etera tijekom vezanja s natrijem.^{161,173} Isto tako, može se reći da je uređenje unutar RT triklinske faze ovog kompleksa u tipu slojevitog slaganja, s krunastim eterom i kationom u jednom sloju, i kolatnim anionom u drugom (slika 123 b), slično kao i kod od kristala same kolatne komponente, čija se struktura opisuje kao dvoslojna, tip "sendviča".¹³⁹



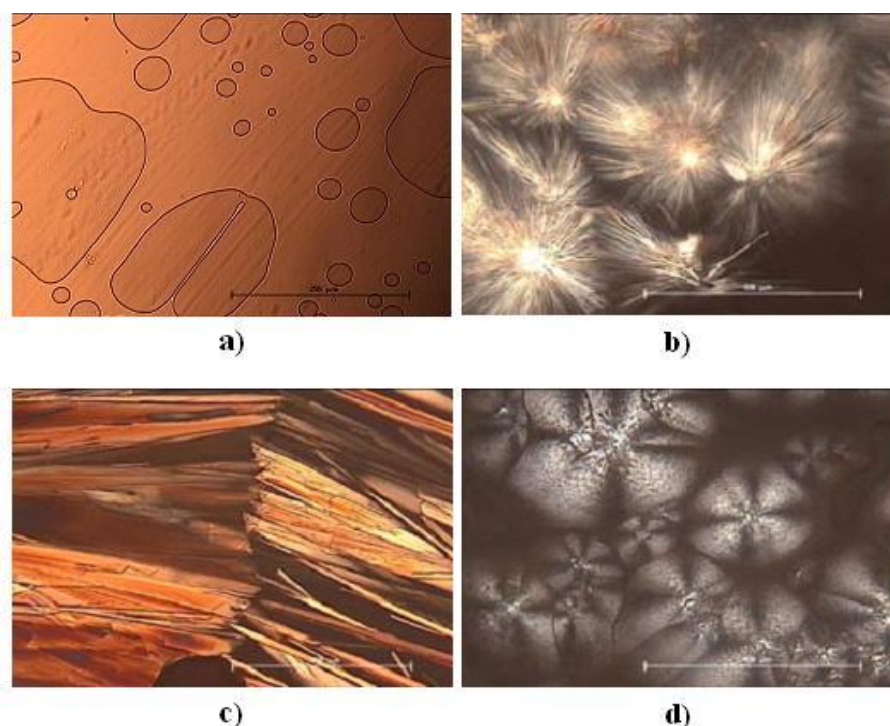
Slika 123. Molekulski model RT faze 18C6·NaCh; **a)** projekcija duž c -osi; **b)** bočni prikaz. Molekule 18C6 prikazane su u žuto, a one NaCh ružičasto. Atomi vodika su izostavljeni zbog jasnijeg prikaza. **c)** Eksperimentalni i simulirani difraktogram RT faze 18C6·NaCh.³²⁸

Formiranje slojevite strukture nije iznenađujuće u slučaju 18C6 kompleksa s NaCh, budući da je ista otkrivena kod mnogih dosad istraženih spojeva s kolatnim anionom; u raznim amino^{103,104} metilnim¹⁵² i esterima kolne kiseline, zatim u interakcijama s raznim kvaternim amonijevim solima,^{5,150} polikationima,¹⁵¹ te manjim molekulama poput mono- i disupstituiranih derivata benzena^{143,144} hidroksibenzoata (parabena),¹⁴⁵ nitrobenzena¹⁴⁶, anilina te mono i difluoriniranih anilina^{147,148} itd.

Tablica 35. Millerovi indeksi, hkl , te difrakcijski kutovi, $2\theta_{\text{exp}}$, dobiveni metodom WAXD i izračunom, $2\theta_{\text{calc}}$, za RT fazu 18C6·NaCh.³²⁸

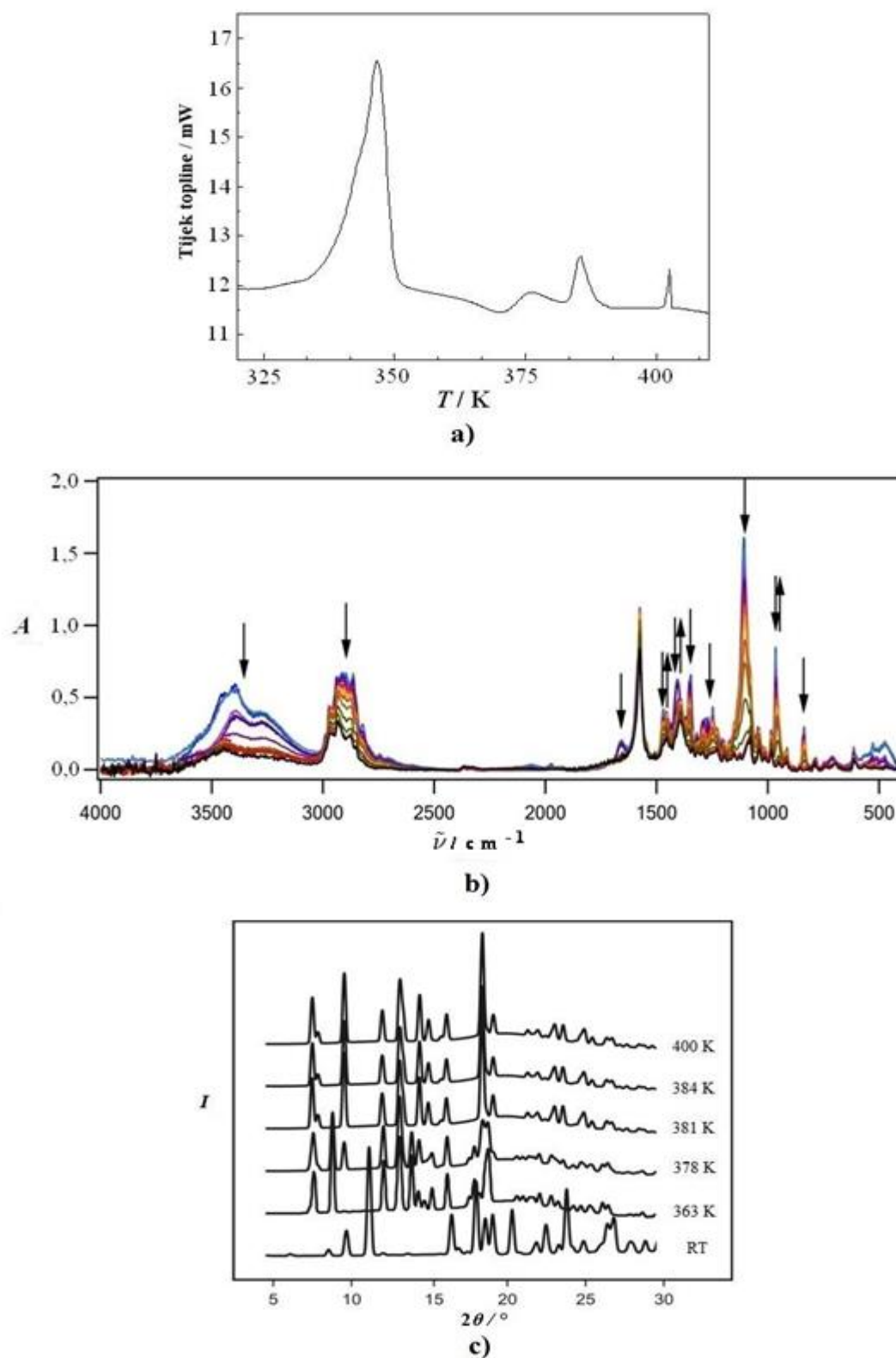
hkl	$2\theta_{\text{exp}}/^\circ$	$2\theta_{\text{calc}}/^\circ$
(100)	5,99	6,01
(010)	8,47	8,45
(1 $\bar{1}$ 0)	9,62	9,54
(110)	11,09	11,15
(200)	12,00	12,04
(2 $\bar{1}$ 0)	13,58	13,54
(1 $\bar{1}$ $\bar{1}$)	15,63	15,63
(011)	16,41	16,43
(020)	16,87	16,94
(1 $\bar{1}$ 1)	17,43	17,36
(21 $\bar{1}$)	18,00	18,05
(3 $\bar{1}$ 0)	18,59	18,70
(2 $\bar{2}$ 0)	19,07	19,15
(3 $\bar{1}$ $\bar{1}$)	20,32	20,34
(02 $\bar{1}$)	20,82	20,90
(31 $\bar{1}$)	21,90	21,94
(021)	22,51	22,47
(211)	23,33	23,29
(22 $\bar{1}$)	23,84	23,69
(40 $\bar{1}$)	24,26	24,25
(121)	24,93	24,94
(301)	25,51	25,50
(10 $\bar{2}$)	26,02	26,06
(20 $\bar{2}$)	26,47	26,43
(320)	26,88	26,88
(4 $\bar{2}$ $\bar{1}$)	27,96	27,93
(3 $\bar{3}$ 0)	28,92	28,89

Kompleks 18C6·NaCh (slika 124 b) prolazi kroz proces dehidratacije na oko 348 K, a vidljiv je kao istaknuti endotermni maksimum DSC krivulje (tablica 32, slika 125 a), i kao promjena staklaste mase u igličastu teksturu (slika 124 a i b). Povišenjem temperature na 385 K kompleks 18C6·NaCh prolazi kroz strukturnu promjenu, koja je zabilježena i promjenom u tzv. sabljastu teksturu (slika 124 c).³²⁸ Niske vrijednosti promjena reakcijske entalpije i entropije idućeg faznog prijelaza ukazuju na proces izotropizacije, a temperatura od 410 K niža je u odnosu na temperaturu pri kojoj nastupa taljenje NaCh (453 K).²⁹³



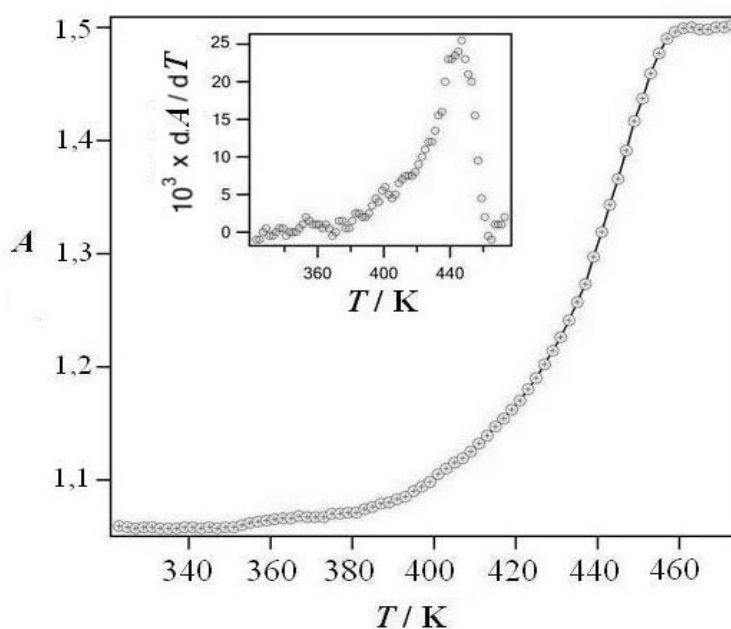
Slika 124. Mikrografije karakterističnih tekstura kompleksa 18C6·NaCh, snimljenih optičkim mikroskopom tijekom termičkog tretmana, uz fazni kontrast (**a**) i polarizirano svjetlo (**b – d**): **a**) RT; **b**) 355 K; **c**) 386 K; **d**) 400 K. Oznaka predstavlja veličinu objekta od 250 μm (**a** i **c**) i 100 μm (**b** i **d**).³²⁸

Taljenje spojeva koji sadrže PAT kao komponentu obično kreće iz prethodno formiranih mezofaza tj. tekućih kristala, a u slučaju 18C6·NaCh, formiraju se karakteristične kiralne nematičke, odnosno kolesteričke teksture, N*, uočene mikroskopijom na oko 400 K, vidljive kao tzv. konusne teksture s djelomično homeotropnim područjima, i područjima s disklinacijama i mrljama, koje su indicacija za kiralnost i spiralni poredak molekula (slika 124 d). Kiralne nematičke faze,^{241,242} ali i smektičke^{235,237,238} uočene su i kod raznih aza-



Slika 125. a) DSC krivulja adicijskog kompleksa 18C6-NaCh; b) IR spektri u temperaturnom području 323 – 473 K s istaknutim promjenama; c) difraktogrami u temperaturnom području 273 – 400 K, s vremenom izloženosti 10 min na pojedinoj temperaturi.³²⁸

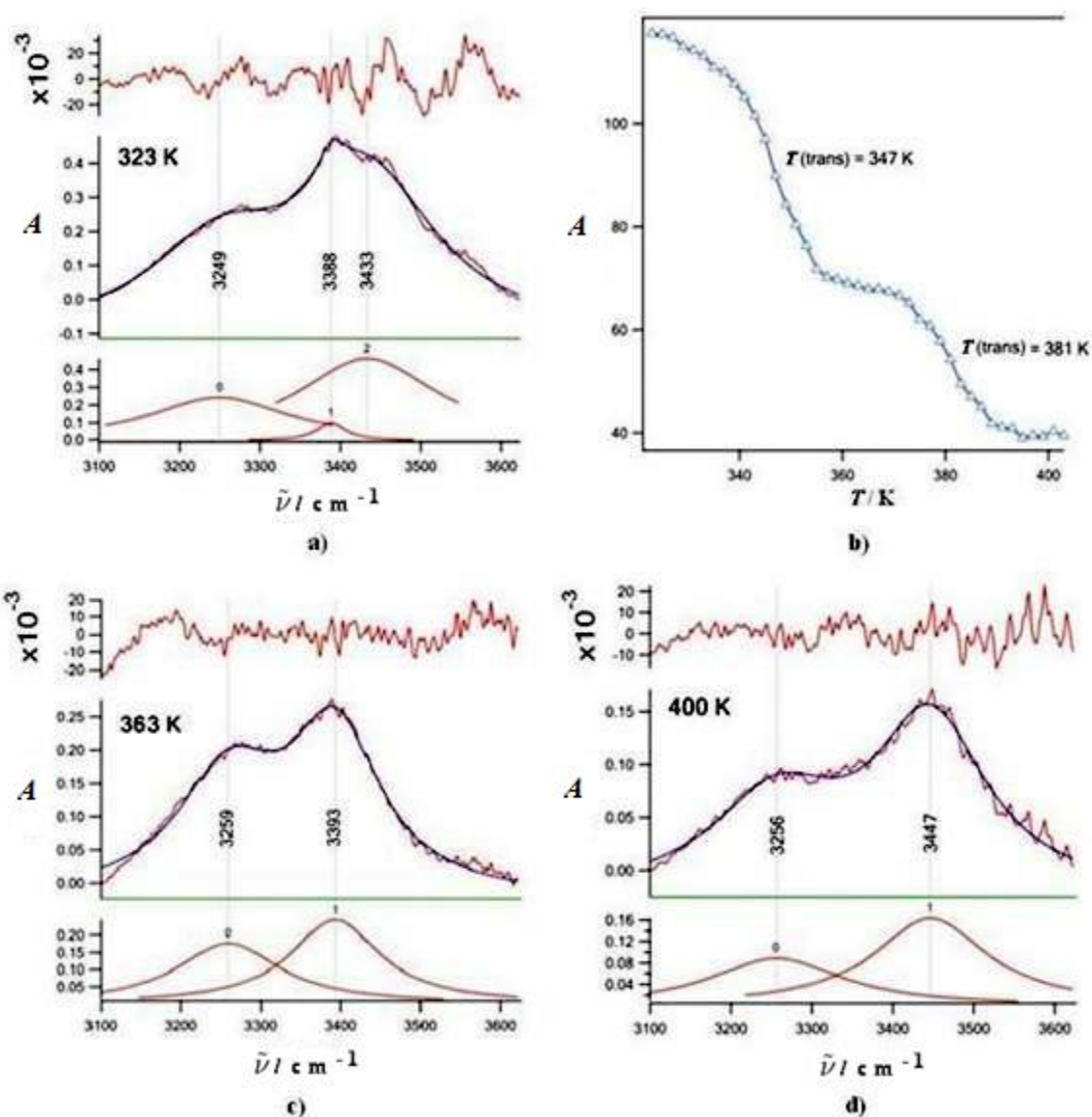
diaza- i benzo- derivata krunastih etera s kolesterilnim jedinicama. S druge strane, kod dialkildimetilamonijevih kolata,¹⁵⁰ derivata kolata s aminokiselinama,¹⁰³ i polioksietilenskih estera kolesterola²³³ termotropni mezomorfizam nije uočen. Općenito je formiranje LC faza je uobičajeno kod kompleksa krunastih etera i raznih molekula.^{235,237,238,241,242,246} Za razliku od navedenih kiralnih nematičkih mezofaza, heksagonska stupčasta mezofaza otkrivena je u kompleksima 18C6 i galne kiseline supstituirane sa *o*-terpenil jedinicama,³⁴ i dibenzo-18C6 s raznim duljinama lanaca,¹³⁶ dok su smektičke i nematičke mezofaze detektirane u kompleksima 18C6 etera i dideciloksiterpenil jedinicama.¹³⁶ Raznolikost u termotropnom ponašanju ističe bitnu ulogu molekule gosta u promociji takvih svojstava, s obzirom da sam 18C6 eter ne formira LC faze.



Slika 126. Temperaturna ovisnost apsorbancije bazne linije (prije korekcije) na 2500 cm^{-1} za kompleks 18C6·NaCh. Umetak prikazuje prvu derivaciju apsorbancije bazne linije za određivanje temperatura faznih prijelaza.³²⁸

Blagi pad mase u temperaturnom području 345 – 375 K na TGA krivulji, uočen kao endotermni maksimum na oko 350 K na DSC krivulji (tablica 34, slika 125 a) i laganiji rast IR bazne linije (2500 cm^{-1}) na 353 K (slika 126) dobro koreliraju s pojavom dehidracije uzorka pri okvirno istoj temperaturi uočenoj na DSC krivulji (348 K). U prilog tome ide i uočeni maksimum krivulje dobivene prvom derivacijom IR bazne linije na 2500 cm^{-1} , koja ukazuje na promjenu pri 356 K (umetak, slika 126).³²⁸ Prema TGA analizi, voda čini 5 %

mase uzorka, što znači da $18C6\cdot NaCh$ kompleks sadrži dvije molekule vode. Detaljnije, na spomenutoj temperaturi IR spektar bilježi najistaknutije promjene u području valnih brojeva $3600 - 3100\text{ cm}^{-1}$, što odgovara simetričnim i antisimetričnim isteznim vibracijama OH grupa vode i OH grupa kolatnog aniona.³²⁸



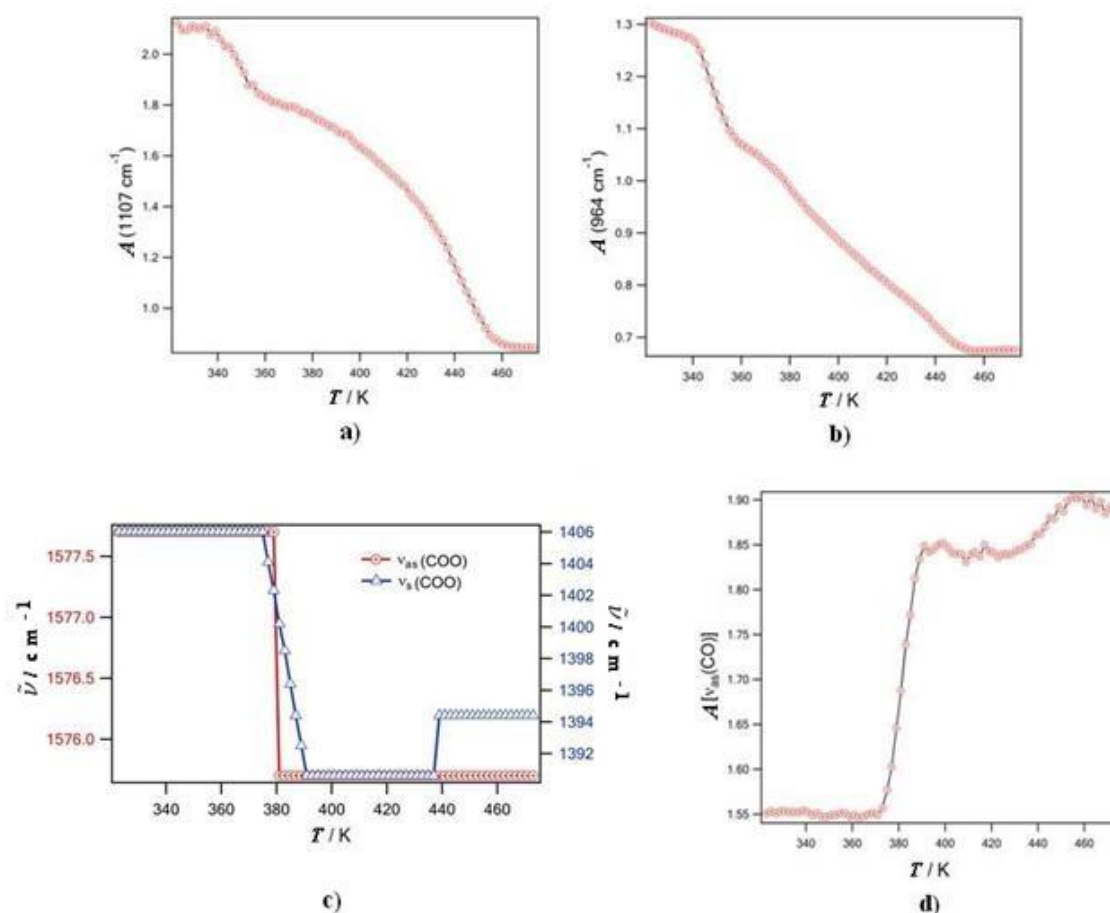
Slika 127. IR spektar $18C6\cdot NaCh$ kompleksa u području snimljen na raznim temperaturama: **a)** 323 K; **b)** 363 K; **d)** 400 K; te **c)** temperaturna ovisnost apsorbancije vrpci OH istezanja (površina ispod cijelog područja $3700 - 3100\text{ cm}^{-1}$).³²⁸

Usklađivanjem dijela IR spektra između $3600 - 3100\text{ cm}^{-1}$ s Lorentzovim funkcijama dobiva se jasniji pregled vrpci koje odgovaraju OH skupinama kolatnog aniona, a koje s molekulama

vode stvaraju vodikove veze (slika 127). Ova spektralna obilježja tzv. preraspodjele vodikovih veza, na 323 K (slika 127 a) vidljiva su kao tri glavne vrpce s maksimumima na 3433, 3388 and 3249 cm^{-1} , te se s povišenjem temperature bilježe njihove promjene (slika 127 c i d). Naime, vrpca na 3249 cm^{-1} pomiče se prema višim valnim brojevima za cca. 10 cm^{-1} . Međutim, zagrijavanjem se vrpce na 3388 i 3433 cm^{-1} međusobno približavaju pa spektar snimljen na 363 K pokazuje samo jednu nerazlučenu vrpcu (slika 127 c). Ukoliko se prati vrpca na 3433 cm^{-1} , (slika 127 b) uočava se uz njeno pomicanje prema nižim valnim brojevima (slika 127 c) i smanjenje intenziteta (slika 127 d), što odgovara detektiranom faznom prijelazu na ~ 347 K.³²⁸

Na 381 K vidljiv je još jedan fazni prijelaz (slika 127 b), koji je u spektru popraćen padom intenziteta i kasnijim nestankom vrpce na 3393 cm^{-1} između 363 i 400 K, te stvaranjem i dominacijom vrpce na 3447 cm^{-1} (slika 127 c i d). Usporedba ovih rezultata s TGA analizom potvrđuje dehidrataciju uzorka kao procesa koji se odvija u dva stupnja: prvi u temperaturnom području 320 – 355 K, drugi stupanj između 360 i 390 K (slika 127 d). Promjene u ovim temperaturnim područjima uočene su i kod IR vrpca koje odgovaraju 18C6 eteru. Strmi pad intenziteta vrpce $\nu(\text{C-O-C})$ na 1107 cm^{-1} (slika 128 a) i 964 cm^{-1} (slika 128 b) dokaz je sniženja elektronske gustoće oko atoma kisika 18C6 etera, odnosno uklanjanja vezane vode u prvom stupnju.³²⁸ Drugi stupanj prati laganiji pad intenziteta istih vrpce (slika 128 a i b), ali i promjena vrpce simetrične istezne vibracije $\nu_s(\text{COO}^-)$ kolata. Naime, pomak vrpce simetrične i antisimetrične istezne vibracije $\nu(\text{COO}^-)$ kolata prema nižim valnim brojevima (slika 128 c), popraćen je pojačanjem intenziteta vrpce isteznih vibracija $\nu(\text{COO}^-)$ (slika 128 d).³²⁸

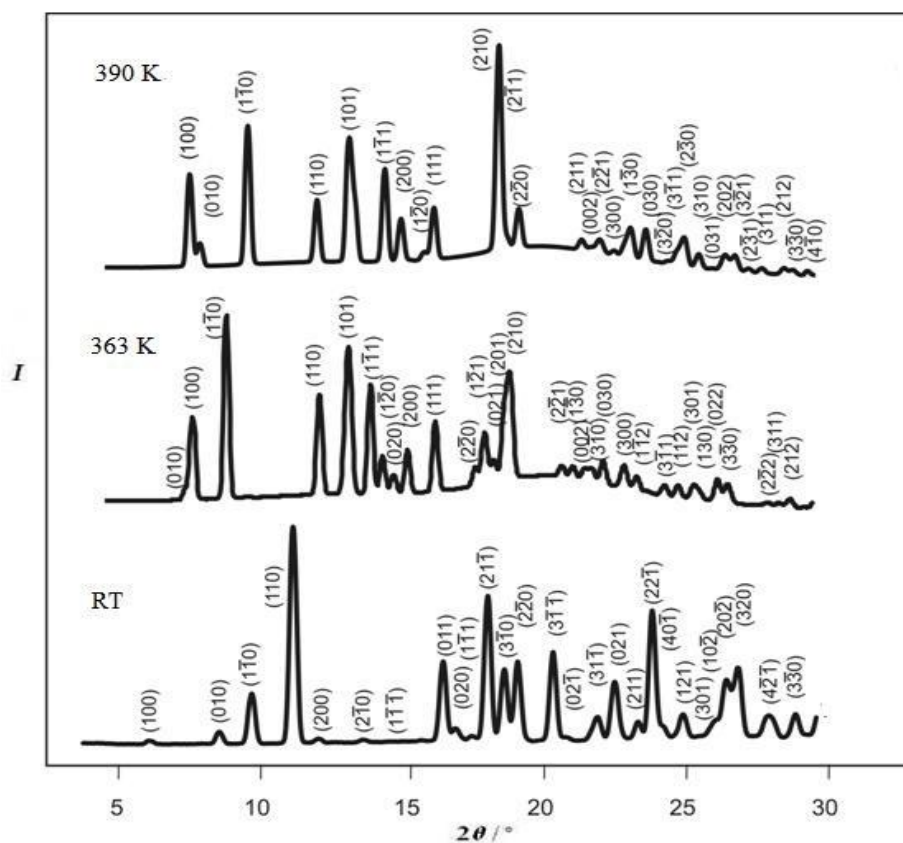
Pojačanje intenziteta vrpce $\nu(\text{COO}^-)$ dokaz je rastućeg ionskog karaktera veze između Na^+ i COO^- kolatnog aniona, što može biti posljedica otpuštanja vezane vode. Isto tako, i promjene u intenzitetu i sam pomak karakterističnih vrpce mogu biti uzrok strukturnih promjena. Najznačajnije promjene u pomaku vrpce viđene su na oko 380 K kada za simetričnu isteznu vibraciju ono iznosi $\Delta\nu_s = 15 \text{ cm}^{-1}$, dok za antisimetričnu isteznu vibraciju nema značajnijih pomaka u istom području (slika 128 c). Fazni prijelaz u temperaturnom intervalu između 370 i 390 K odgovara značajnijim promjenama u strukturi kompleksa, a uključuje uklanjanje preostalih molekula vezane vode i polimorfizam, što je u skladu s kalorimetrijskim podacima dobivenih na 380 K (tablica 34, slika 125 a) te novoj teksturi formiranoj na istoj temperaturi (slika 124 b).



Slika 128. Temperaturna ovisnost karakterističnih IR vrpca 18C6 etera kompleksa 18C6·NaCh: **a)** vrpca na 1107 cm^{-1} ; **b)** 964 cm^{-1} ; **c)** temperaturna ovisnost pozicije maksimuma karakterističnih IR vrpca kolatnog aniona, $\nu_s(\text{COO}^-)$ - plavo i $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ - crveno; **d)** temperaturna ovisnost apsorbancije $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ vrpce kolatnog aniona.³²⁸

S druge strane, difrakcijska analiza u temperaturnom području 273 – 400 K ukazuje na promjene u intenzitetu i položaju difrakcijskih maksimuma pri 363 i 390 K, pa su isti indeksirani (slika 129, tablica 36) kako bi se поближе odredila struktura kompleksa. Povišenje temperature uzrokuje pomak difrakcijskih maksimuma prema većim kutovima, promjene intenziteta, te gašenje ili nastanak novih. Dobiveni rezultati jasno ukazuju da kompleks 18C6·NaCh mijenja strukturu, a to je popraćeno dehidratacijom. Prema indeksiranim difrakcijskim maksimumima, za razliku od RT faze koja je triklinska (tablica 35) difrakcijske slike obje visokotemperaturne faze pripadaju monoklinskom kristalnom sustavu, prostornoj grupi $P2_1$, s parametrima jedničnih ćelija veoma sličnih vrijednosti (tablica 37), što upućuje i na sličan strukturni raspored unutar ćelije.³²⁸ Stoga, prvi fazni prijelaz na oko 350 K može se

okarakterizirati kao polimorfni (SC₂ faza), kojeg prate i visoke promjene termodinamičkih parametara, i promjena kristalnog sustava, dok je drugi na 380 K zapravo formiranje strukturnog varijeteta prethodne faze (SC_{2v} faza), i popraćen je manjim promjenama termodinamičkih parametara.



Slika 129. Difraktogrami RT i visokotemperaturnih faza 18C6·NaCh, s indeksiranim difrakcijskim maksimumima.³²⁸

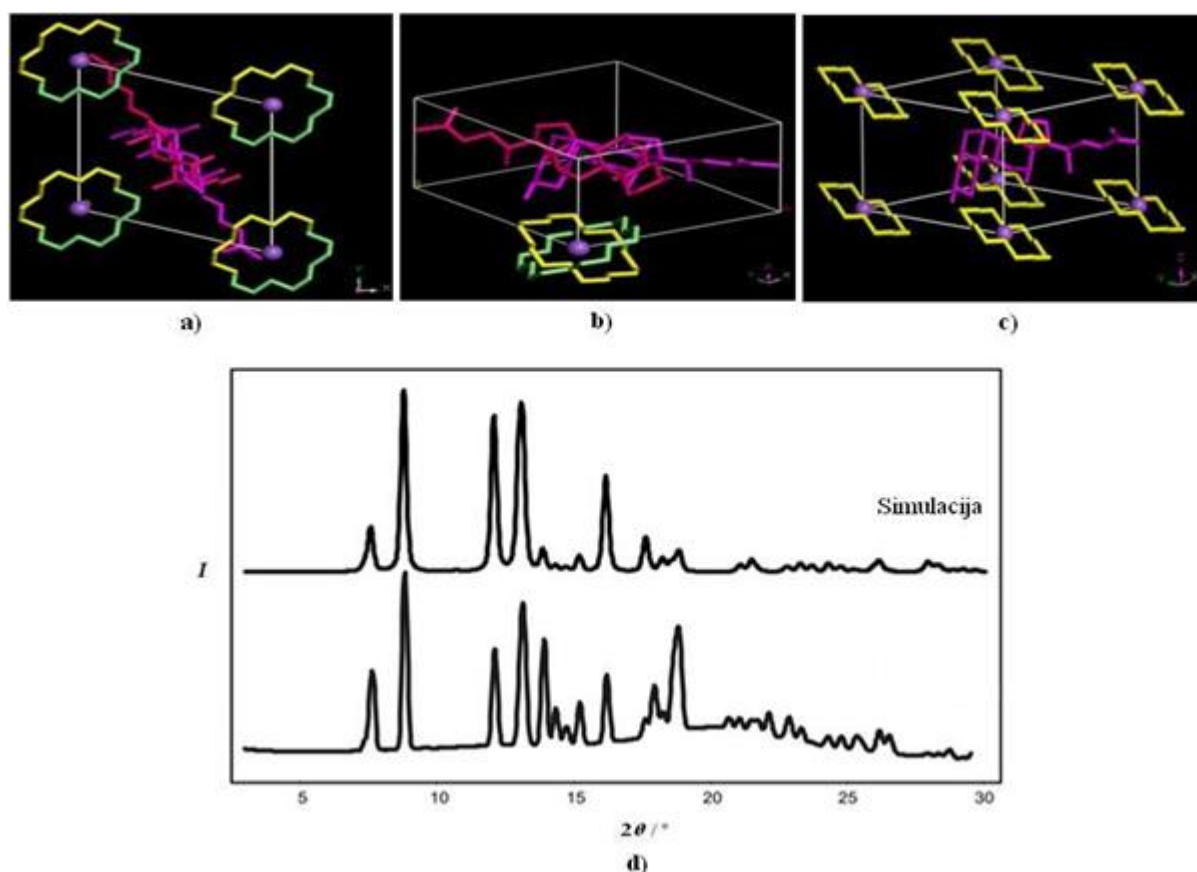
Prema kvantnokemijskim računima,¹⁶¹ budući da 18C6 eter poprima različite konformacije u kompleksima s natrijevim solima, fazni prijelazi uključuju i promjene minimalnih energija 18C6·Na⁺ konformera,¹⁶¹ odnosno prelazak iz konformera druge simetrije, što se vidi kroz promjene duljine -C-C- i -C-O- veza, i promjene veličine diedarskih kutova.³³⁰ Modeli visokotemperaturnih faza prikazani su na slikama 130 i 131. S obzirom na volumen molekule $V_{\text{mol}} = 1155 \text{ \AA}^3$ i volumen jedinične ćelije pojedine faze $V_{363\text{K}} = 1218 \text{ \AA}^3$ i $V_{381\text{K}} = 1127 \text{ \AA}^3$ (tablica 37) moguća je prisutnost samo jedne molekule u jediničnoj ćeliji.³²⁸ Za monoklinske faze poznato je da postoji jedinstvena os simetrije drugog reda. S obzirom da je jedna

molekula 18C6·NaCh unutar ćelije i sama nema os simetrije drugog reda, smatra se da ista potječe od molekula koje nasumično uzimaju jednu od dvije moguće konfiguracije te se kao posljedica javlja tzv. orijentacijski nered unutar ćelije.³²⁸ Ovime se može objasniti i difuzno raspršenje na oko $2\theta = 22^\circ$ za obje monoklinske faze. Dodatno, razlika pozicija IR vrpca antisimetrične i simetrične istežne vibracije $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ i $\nu_s(\text{COO}^-)$ od 172 do 185 cm^{-1} ukazuje na monodentantni koordinacijski mod vezanja kolatnog aniona.³²⁸

Tablica 36. Millerovi indeksi, hkl , te difrakcijski kutovi, $2\theta_{\text{exp}}$, dobiveni metodom WAXD i izračunom, $2\theta_{\text{calc}}$, za visokotemperaturne faze 18C6·NaCh.³²⁸

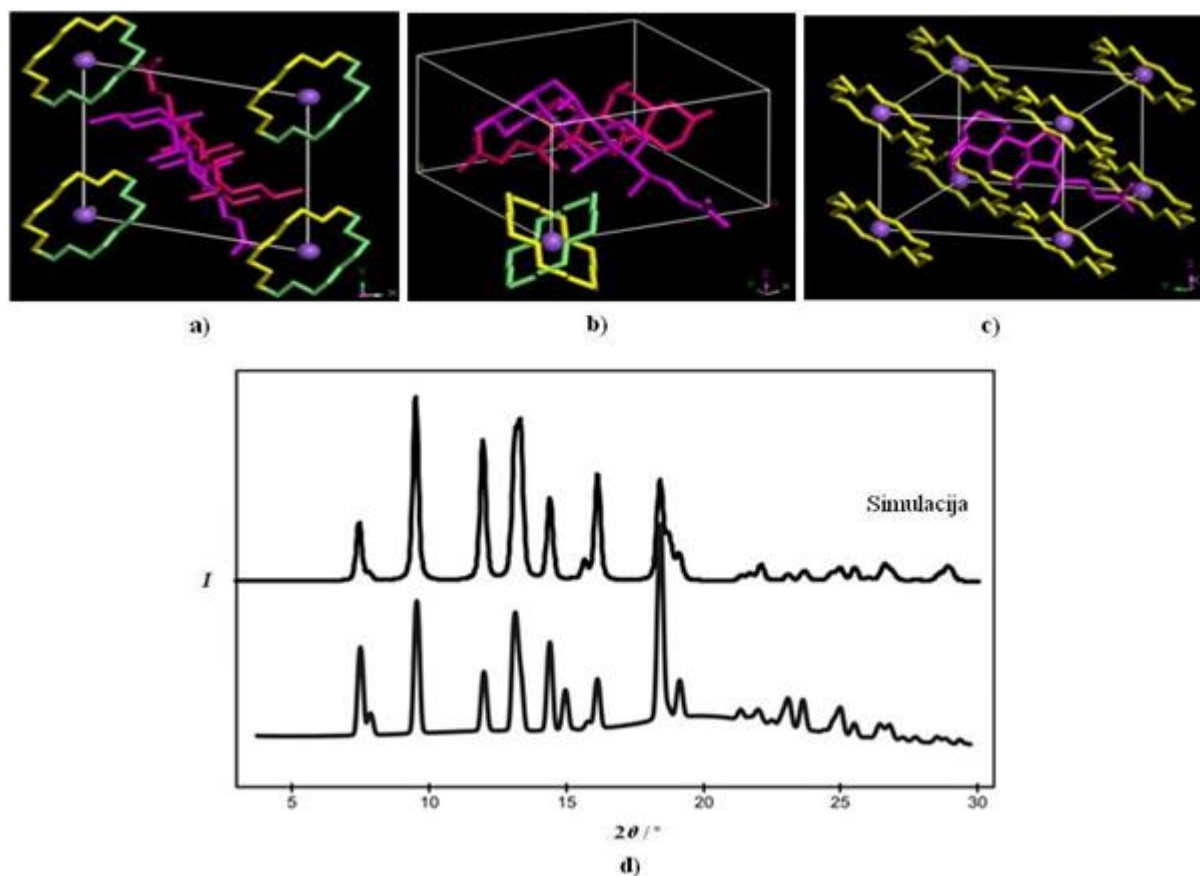
$T = 363 \text{ K}$			$T = 390 \text{ K}$		
hkl	$2\theta_{\text{exp}}/^\circ$	$2\theta_{\text{calc}}/^\circ$	hkl	$2\theta_{\text{exp}}/^\circ$	$2\theta_{\text{calc}}/^\circ$
(010)	7,35	7,34	(100)	7,45	7,45
(100)	7,57	7,58	(010)	7,80	7,81
(1 $\bar{1}$ 0)	8,78	8,78	(1 $\bar{1}$ 0)	9,51	9,51
(110)	12,09	12,07	(110)	11,96	11,96
(101)	13,10	13,13	(101)	13,10	13,12
(1 $\bar{1}$ 1)	13,88	13,86	(1 $\bar{1}$ 1)	14,37	14,39
(1 $\bar{2}$ 0)	14,31	14,32	(200)	14,93	14,94
(020)	14,71	14,70	(1 $\bar{2}$ 0)	15,76	15,76
(200)	15,19	15,19	(111)	16,10	16,13
(111)	16,20	16,16	(210)	18,41	18,38
(2 $\bar{2}$ 0)	17,61	17,62	(2 $\bar{1}$ 1)	18,72	18,69
(1 $\bar{2}$ 1)	17,95	17,91	(2 $\bar{2}$ 0)	19,11	19,08
(021)	18,26	18,22	(211)	21,33	21,36
(201)	18,62	18,62	(002)	21,68	21,65
(210)	18,83	18,83	(2 $\bar{2}$ 1)	21,97	21,97
(2 $\bar{2}$ 1)	20,67	20,66	(300)	22,48	22,49
(1 $\bar{3}$ 0)	21,07	21,07	(1 $\bar{3}$ 0)	23,06	23,07
(002)	21,47	21,50	(030)	23,60	23,58
(3 $\bar{1}$ 0)	21,77	21,75	(220)	24,05	24,05
(030)	22,13	22,13	(3 $\bar{2}$ 0)	24,37	24,39
(300)	22,86	22,87	(3 $\bar{1}$ 1)	24,68	24,63
(1 $\bar{1}$ 2)	23,30	23,26	(2 $\bar{3}$ 0)	24,96	24,96
(3 $\bar{1}$ 1)	24,33	24,30	(310)	25,48	25,48
(112)	24,80	24,73	(031)	25,95	25,99
(301)	25,36	25,31	(202)	26,42	26,41
(130)	25,60	25,58	(3 $\bar{2}$ 1)	26,77	26,73
(022)	26,20	26,15	(2 $\bar{3}$ 1)	27,25	27,25
(3 $\bar{3}$ 0)	26,57	26,56	(311)	27,72	27,73
(2 $\bar{2}$ 2)	27,97	27,93	(212)	28,51	28,55
(311)	28,34	28,33	(3 $\bar{3}$ 0)	28,81	28,80
(212)	28,76	28,73	(4 $\bar{1}$ 0)	29,33	29,37

Mikroskopskim pregledom uzorka iznad temperature pojave tekućih kristala (400 K) praktički ubrzo nakon formiranja izotropne tekućine (410 K), uočava se polagana degradacija uzorka, što se može objasniti kao djelomična dekompozicija kompleksa. U prilog uočenoj pojavi idu i već spomenuti rezultati TGA-DTA analize za $18C6 \cdot NaCh$, kojima je ustanovljen pojačani pad mase u temperaturnom području između 423 K i 523 K (slika 122 a, tablica 33),³²⁸ a poznato je i da između 448 K i 533 K sama komponenta 18C6 eter gubi 90 % svoje mase, što se objašnjava procesima dekompozicije i evaporacije.²³⁴ Djelomična dekompozicija uzorka podudara se i s rezultatima temperaturne ovisnosti apsorbancije bazne linije na 2500 cm^{-1} prikazane na slici 126, na kojoj se ovaj proces očituje kao nagli porast apsorbancije iznad 395 K, a vidi se i kao manji endotermni maksimum na oko 400 K, povezan s većim maksimumom na 440 K, u krivulji ovisnosti derivacije bazne linije na 2500 cm^{-1} (slika 126, umetak).



Slika 130. Molekulski model faze $18C6 \cdot NaCh$ na 363 K: **a)** projekcija duž c -osi; **b)** i **c)** bočni prikaz s i bez osi simetrije drugog reda. Molekule 18C6 obojene su u žuto i zeleno, a NaCh ružičasto i ljubičasto. Atomi vodika su izostavljeni zbog jasnijeg prikaza. **d)** Eksperimentalni i simulirani difraktogram faze $18C6 \cdot NaCh$ na 363 K.³²⁸

Uočen je i pad intenziteta svih spektralnih područja karakterističnih za 18C6 eter (1107, 964 i 837 cm^{-1}) bez pomaka vrpce, iznad 410 K (slika 128 a i b), što ukazuje na moguće otpuštanje krunastog etera iz kompleksa.³²⁸ Razlika u obliku krivulja na slici 128 a i b rezultat je raznih oscilacija koje su uzrok nastanka vrpce. Vrpca na 1107 cm^{-1} je istezna vibracija $\nu(\text{C-O})$ krunastog etera, a do promjene u apsorbanciji dolazi zbog dekompleksiranja i difuzije 18C6 etera iz kompleksa, rezultirajući nelinearnom ovisnošću apsorbancije o temperaturi (slika 128 a). S druge strane, manje osjetljiva na kompleksiranje i daljnje promjene je vrpca na 964 cm^{-1} , koja se pripisuje isteznoj vibraciji $\nu(\text{C-O-C})$, pa se padajuća linearna ovisnost apsorbancije o temperaturi pripisuje difuziji 18C6 iz kompleksa.³²⁸

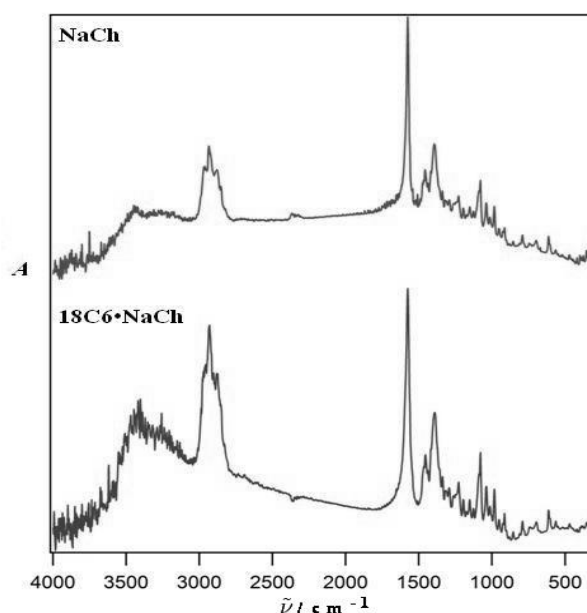


Slika 131. Molekulski model faze 18C6·NaCh na 390 K: **a)** projekcija duž c -osi; **b)** i **c)** bočni prikaz s i bez osi simetrije drugog reda. Molekule 18C6 obojene su u žuto i zeleno, a NaCh ružičasto i ljubičasto. Atomi vodika su izostavljeni zbog jasnijeg prikaza. **d)** Eksperimentalni i simulirani difraktogram faze 18C6·NaCh na 390 K.³²⁸

Praktički, rezultati TGA i IR spektroskopije u velikoj mjeri dobro koreliraju, a manja odstupanja vidljiva kroz niže temperature prijelaza u IR spektrima posljedica su samih tehnika koje su odraz dvaju procesa u bliskom temperaturnom području. Varijacija apsorbancije u IR spektrima posljedica je većim dijelom dekompleksiranja 18C6 od NaCh, dok TGA upućuje na evaporaciju slobodne 18C6. Stoga, u temperaturnom području odmah nakon izotropizacije prevladavaju procesi dekompleksiranja i evaporacije krunastog etera iz spoja. Nakon toga, slijedi umjerena promjena položaja vrpce simetrične istezne vibracije $\nu(\text{COO}^-)$ na viši valni broj (slika 128 c), zajedno s povećanjem intenziteta simetrične i antisimetrične (slika 128 d) istezne vibracije $\nu(\text{COO}^-)$.

Tablica 37. Parametri jedinične ćelije RT i visokotemperaturnih faza kompleksa 18C6·NaCh dobivenih pomoću WAXD.³²⁸

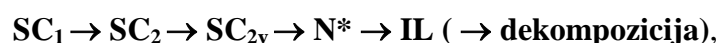
<i>T/K</i>	Kristalografski sustav, prostorna grupa	Parametri jedinične ćelije						
		<i>a/Å</i>	<i>b/Å</i>	<i>c/Å</i>	$\alpha/^\circ$	$\beta/^\circ$	$\gamma/^\circ$	<i>V/Å³</i>
273	Trikliniski, <i>P1</i>	15,45	10,60	6,84	91,7	105,6	98,6	1063,9
363	Monoklinski, <i>P2</i>	12,25	12,65	8,26	90,0	90,0	107,9	1218,0
390	Monoklinski, <i>P2</i>	12,16	11,60	8,20	90,0	90,0	103,0	1127,0



Slika 132. Usporedba IR spektara natrijevog kolata RT i visokotemperaturne faze 18C6·NaCh.³²⁸

U skladu s ovim podacima, i s dobivenim maksimumom krivulje prve derivacije apsorbancije bazne linije na 2500 cm^{-1} (slika 126, umetak), može se reći da je raspad kompleksa uočen na oko 440 K. To se u TGA-DTA krivuljama vidi kao pad mase između 423 K i 523 K, s DTA maksimumom na 450 K kao početak dekompozicije, koja se nastavlja, te se detektira kao maksimum na oko 480 K.³²⁸ Dekompleksiranje 18C6 iz 18C6·NaCh također je potvrđeno usporedbom IR spektara visokotemperaturne faze uzorka sa spektrom samog NaCh (slika 132). S obzirom da u sustavu jedino ostaje NaCh, pad mase u TGA krivulji iznad 523 K zaista odgovara pirolizi ove molekule, koju su Shopova i sur. opisali kao dekarboksilaciju, a iznad 600 K kao degradaciju cijelog steroidnog kostura.²⁹³

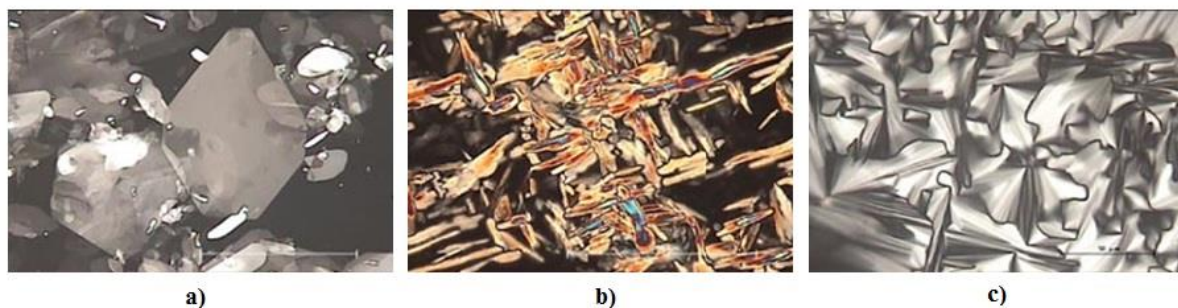
Prema dobivenim rezultatima, slijed faznih promjena adicijskog kompleksa 18-kruna-6 eter – natrijev kolat, 18C6·NaCh, može se prikazati kao:



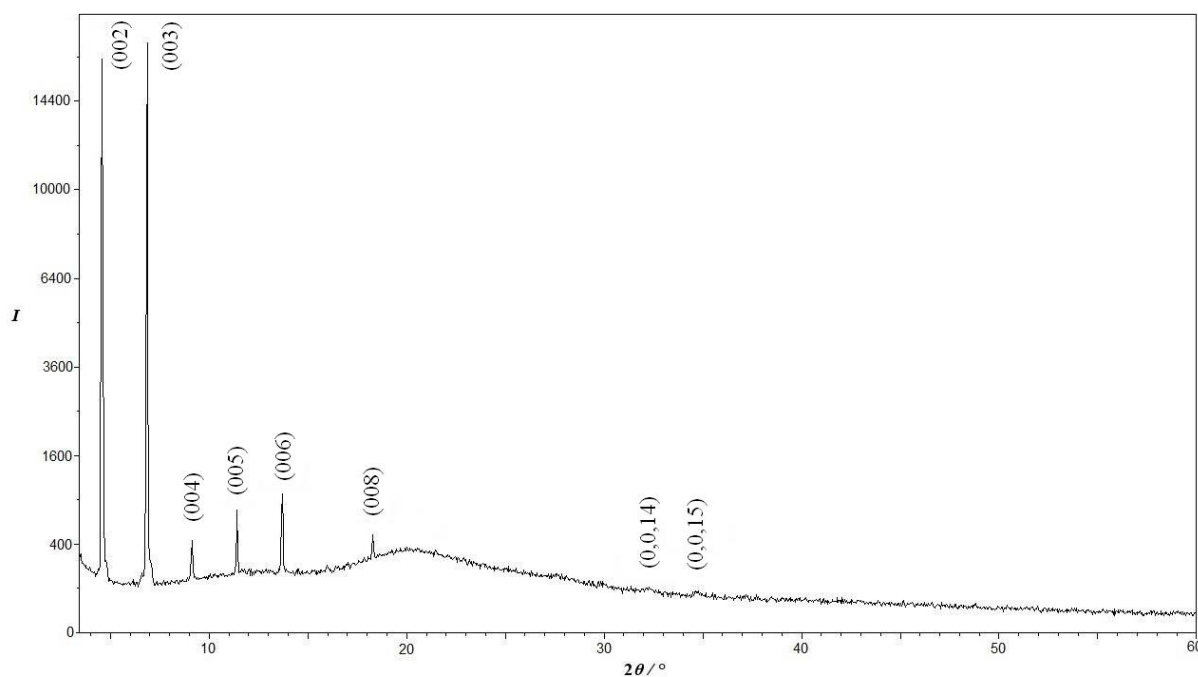
odnosno kao niz strukturnih promjena krutine (SC_1 , SC_2 , varijetet SC_{2v}), prije formiranja kolesteričke mezofaze (N^*) i izotropizacije (IL), koja je popraćena dekompozicijom uzorka.

4.3.2.2. Adicijski kompleks 18-kruna-6 eter – natrijev n-dodecilsulfat (18C6NaDS)

Adicijski kompleks 18C6·NaDS je kristalan na RT što se vidi i mikrografijom na slici 133 a. Postojanje oštih refleksa s međumrežnim razmacima u odnosu 1 : 1/2 : 1/3 itd., potvrda su dvoslojnog rasporeda jedinica (slika 134, tablica 38), pronađenog i kod kompleksa 18C6 s alkalijskim hidrogensulfatima,¹⁸¹ te Sr hidrogensulfatima,¹⁸² za razliku od 18C6 – Pb dihidrogensulfat, koji se pakira u tzv. polimerne asocijate.¹⁸²



Slika 133. Mikrografije karakterističnih tekstura kompleksa 18C6·NaDS, snimljene optičkim mikroskopom u ciklusu grijanja uz polarizirano svjetlo: **a)** RT; **b)** 380 K; i hlađenja: **c)** 265 K. Oznaka predstavlja veličinu objekta od 250 μm (**a** i **b**) i 100 μm (**c**).²⁹⁵



Slika 134. Difraktogram RT faze 18C6·NaDS s označenim $00l$ indeksima za pojedini međumrežni razmak.²⁹⁵

Tablica 38. Međumrežni razmaci, d , detektirani pri određenim kutovima, 2θ , te odgovarajući Millerovi indeksi $00l$, i relativni intenziteti, I_{rel} , za RT fazu 18C6·NaDS.²⁹⁵

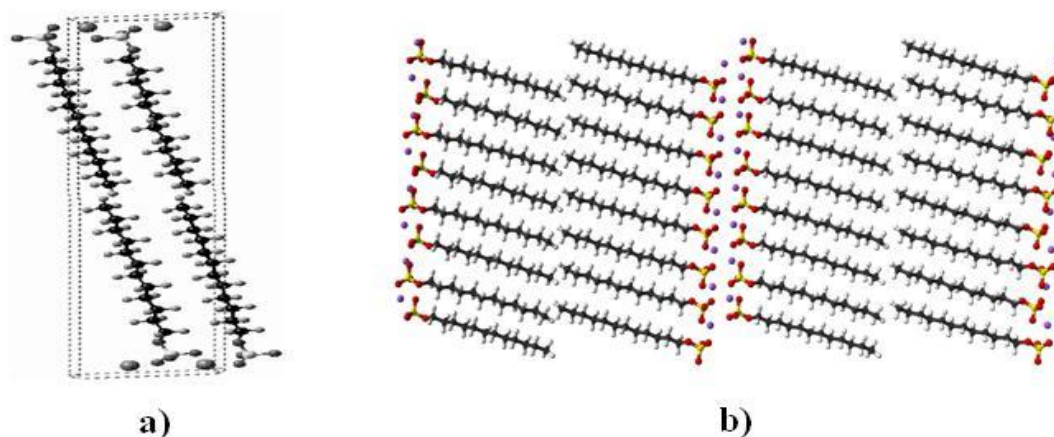
hkl	$d/\text{Å}$	$2\theta/^\circ$
(001)*	38,56	< 4,58
(002)	19,28	4,58
(003)	12,89	6,85
(004)	9,68	9,13
(005)	7,75	11,41
(006)	6,46	13,69
(008)	4,84	18,29
(0,0,14)	2,76	32,33
(0,0,15)	2,58	34,70

*izračunato

Lamelna debljina tj. debljina dvosloja, tzv. "bilayer-like" strukture ovog kompleksa na RT iznosi $d_{001} = 38,56 \text{ Å} \sim 3,86 \text{ nm}$. Na difraktogramu je vidljiv i izraženi amorfni maksimum od $4,5 \text{ Å}$, na $2\theta \sim 20^\circ$, koji je karakterističan za neuređenu konformaciju zasićenih alifatskih

parafinskih ugljikovodika, a u ovom slučaju predstavlja neuređenost u sloju dodecilnih lanaca.

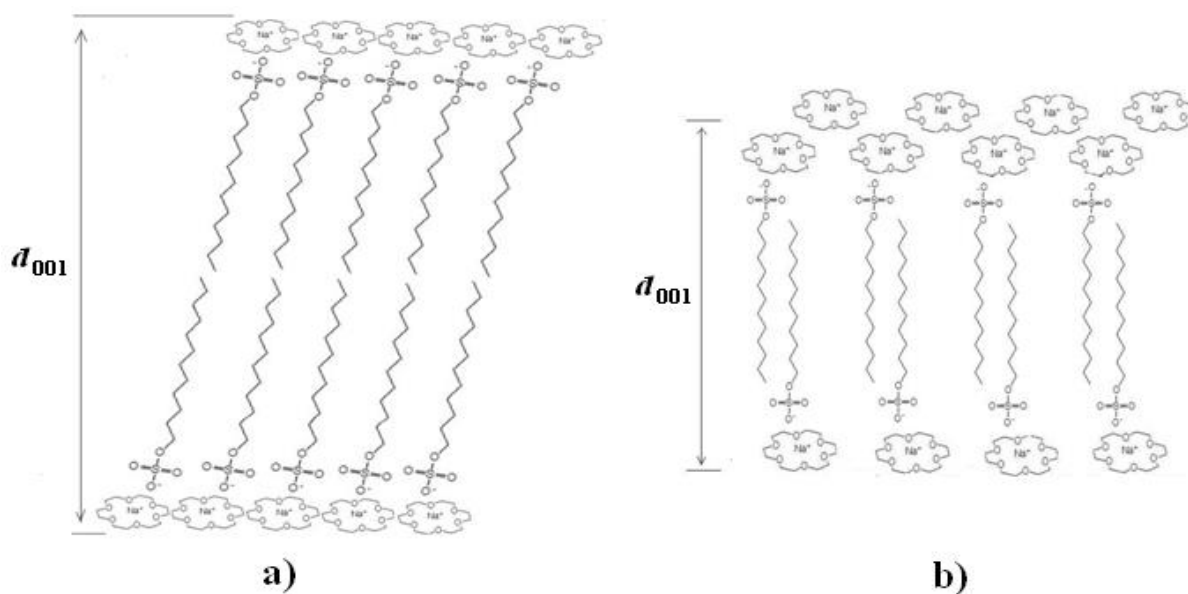
Struktura natrijevog *n*-dodecilsulfata, NaDS je otprije poznata (slika 135).^{331,332} Kristalizira u monoklinskom sustavu i prostornoj grupi $P2_1/c$, pri čemu su u jediničnoj ćeliji četiri molekule, a u asimetričnoj jedinici jedna molekula *n*-dodecilsulfata.³²¹ Alternacija polarnih i nepolarnih regija koje leže okomito na 100 ravninu ukazuju na tipičnu dvoslojnu strukturu debljine dvosloja $d = 38,915 \text{ \AA} \sim 3,89 \text{ nm}$, pri čemu su molekule u orijentaciji "glava-glava".³³² Elektrostatske interakcije dominiraju nad slabijim intermolekulskim vezanjem između dodecilnih lanaca, te utječu na njihovu ukošenost unutar strukture koja iznosi oko 15° .³³¹



Slika 135. a) Pakiranje molekula NaDS u monokristalu. Parametri jedinične ćelije: $a = 38,915 \text{ \AA}$, $b = 4,709 \text{ \AA}$, $c = 8,198 \text{ \AA}$, $\alpha = 90,00^\circ$, $\beta = 93,29^\circ$, $\gamma = 90,00^\circ$, $V = 1499,80 \text{ \AA}^3$.
b) Prikaz slojevitog slaganja.^{331,332}

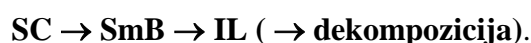
Poznavajući duljinu *n*-dodecilnog lanca ($l_c = 1,67 \text{ nm}$), termokemijski radijus sulfatnog iona ($r_s = 0,258 \text{ nm}$) na 298 K , te dimenzije 18C6 etera ($d_{18C6} \sim 0,260 \text{ nm}$),²⁸⁸ izračunata približna duljina ispružene molekule iznosi $d_m \sim 2,45 \text{ nm}$. U skladu s vrijednostima $d_m = 0,634 d_{001}$, možemo pretpostaviti da je duljina molekule približno upola manja od debljine dvosloja dobivene iz izračunatog difrakcijskog maksimuma (tablica 38). Ukoliko uzmemo u obzir strukturne i geometrijske karakteristike same komponente NaDS,^{331,332} činjenicu da natrijev kation potpuno ulazi u šupljinu 18C6 etera, te da su debljine dvosloja spomenute anionske PAT i istraživanog kompleksa približno jednake, postoje dvije mogućnosti pakiranja molekula unutar kristalnog Sm 18C6-NaDS na sobnoj temperaturi. Prva mogućnost se opisuje

dvoslojem molekula s fleksibilnim dodecilnim lancima, ukošenima pod kutom nešto većim od 50° u odnosu na NaDS³²¹ (slika 136 a). Druga mogućnost uključuje potpuno ispružene molekule, ali s međusobno uklopljenim dodecilnim lancima (slika 136 b). Pri tome su, kao i kod kristalne strukture same komponente NaDS^{331,332} jasno vidljivi odijeljeni hidrofobni slojevi dodecilnih lanaca, i slojevi polarnih grupa s 18C6 eterima.

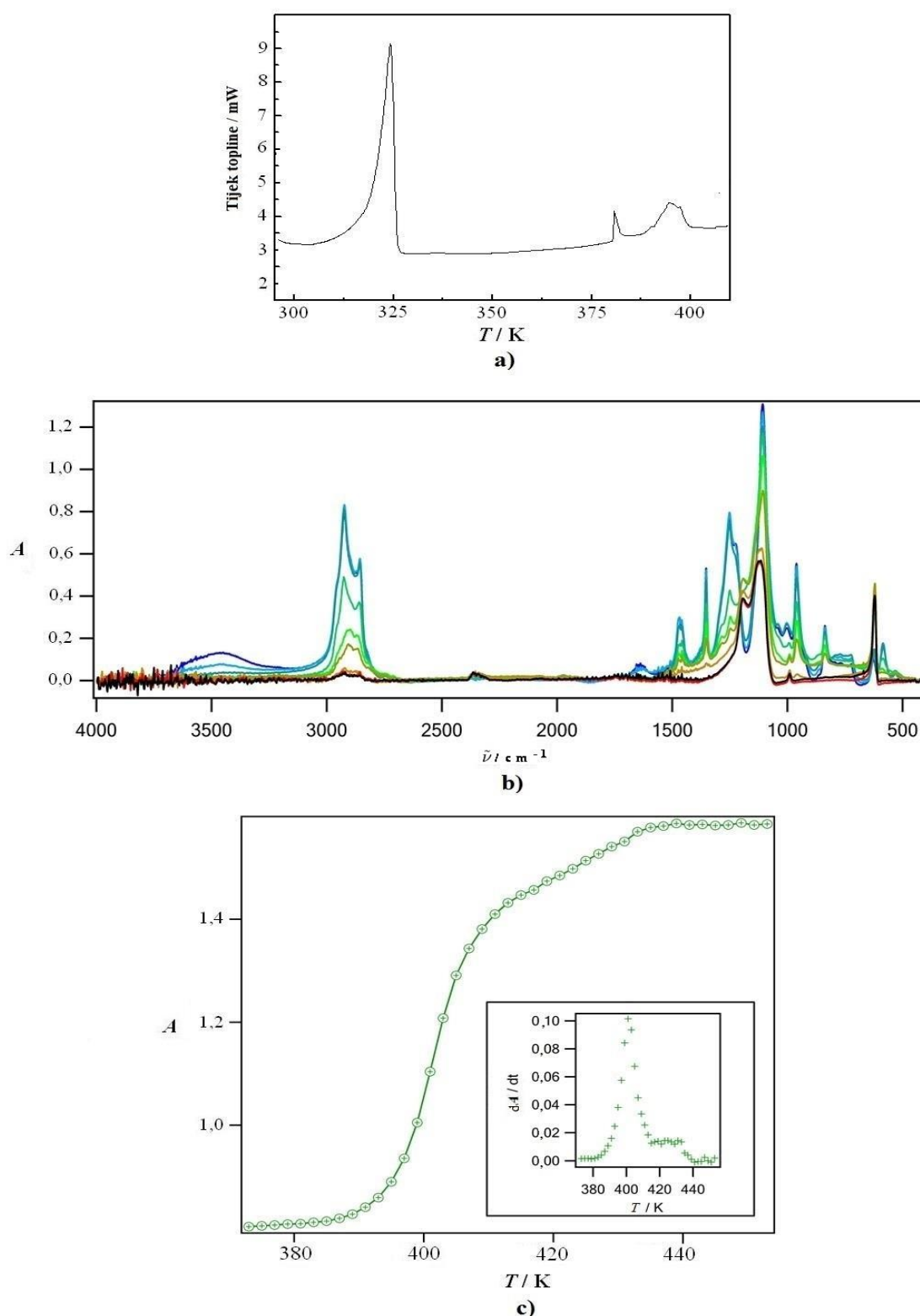


Slika 136. Prikaz mogućih pakiranja kompleksa 18C6-NaDS na RT, prema izračunima s ustanovljenom debljinom dvosloja od $d_{001} = 3,89$ nm s: **a)** ukošenim molekulama; **b)** uklopljenim dodecilnim lancima.

Prema DSC analizi (tablica 34, slika 137 a), zagrijavanjem kompleks 18C6-NaDS pokazuje svojstvo tekućih kristala na oko 382 K (tablica 34).²⁹⁵ Promjene u teksturi uzorka, sada vidljive kao lancete i pseudoizotropne regije (slika 133 b) ukazuju na najvjerojatnije formiranje SmB faze,²⁰⁷ za razliku od anionske PAT NaDS koja je enantiotrop i formira SmA fazu. Teksture SmB faze stabilne su do temperature od oko 398 K, kada se uzorak u potpunosti rastali, a sama izotropna tekućina daljnjim zagrijavanjem postepeno degradira i karbonizira. Stoga se slijed faznih promjena adicijskog kompleksa 18-kruna-6 eter – natrijev *n*-dodecilsulfat, 18C6-NaDS, može prikazati na ovaj način:

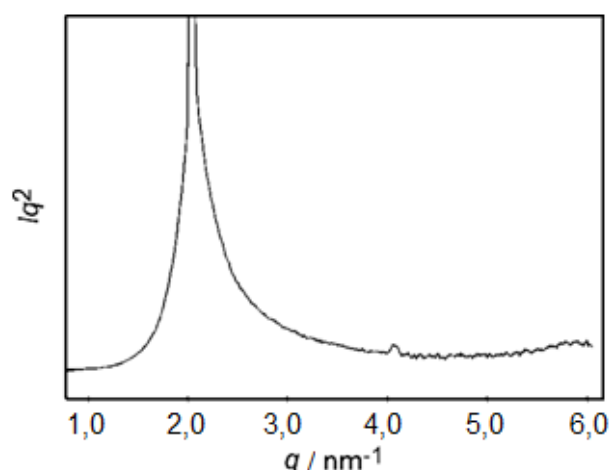


Kompleks 18C6-NaDS posjeduje znatno niže temperature faznih prijelaza u odnosu na anionsku PAT NaDS (LC na 428 K, izotropno na 463 K).



Slika 137. a) DSC krivulja za adicijski kompleks 18C6-NaDS; b) odgovarajući IR spektri u temperaturnom području 323 – 473 K. c) Temperaturna ovisnost apsorbancije bazne linije (prije korekcije) na 2500 cm^{-1} za kompleks 18C6-NaDS. Umetak prikazuje prvu derivaciju apsorbancije bazne linije za određivanje temperatura faznih prijelaza.²⁹⁵

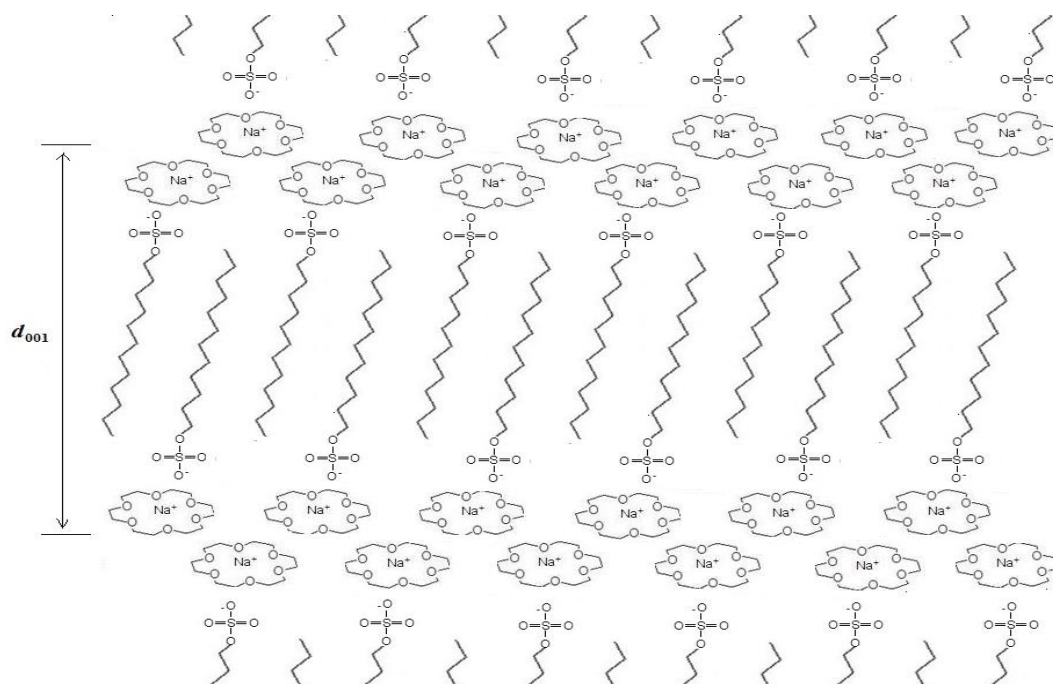
S obzirom da nije bilo mogućnosti nakon provedenog ciklusa grijanja provesti ciklus hlađenja bez da kompleks odmah nakon izotropizacije degradira, sklonost formiranja tekućih kristala ispitivana je hlađenjem netretiranog uzorka na temperature ispod RT. Na oko 265 K uočeno je prisustvo djelomično prugastih i slomljenih lepezastih tekstura s efektom svjetlucanja, karakterističnih za SmC fazu (slika 133 c).²⁹⁵ Smektička faza je uočena i kod same komponente NaDS, ali u obliku glatkih konusnih tekstura, tipičnih za SmA, tijekom ciklusa hlađenja na RT. Termotropni mezomorfizam je česta pojava kod spojeva s alikilsulfatnim solima, a često je smektičke prirode, i to kao SmA ili SmC faza.^{123,224,225,227,228,333,334} Postojanje oštrog refleksa prvog reda ($d_{001} = 30,80 \text{ \AA}$) i onog slabijeg intenziteta drugog reda ($d_{002} = 15,40 \text{ \AA}$) na difraktogramu dobivenim SAXD metodom (slika 138) dokaz su promjena videne mikroskopijom tj. sklonost termotropnom mezomorfizmu.



Slika 138. Difraktogram kompleksa 18C6·NaDS na temperaturi od oko 265 K, dobivena SAXD metodom.²⁹⁵

U ovom slučaju, hlađenje uzorka potiče pomak difrakcijskih maksimuma prema većim difrakcijskim kutovima, a debljina dvosloja dobivena kao vrijednost međumrežnog razmaka 001, d_{001} , sniženjem temperature se smanjuje. Ukoliko se uzme u obzir izračunata približna duljina ispružene molekule ($d_m \sim 2,45 \text{ nm}$) i debljina dvosloja od $d_{001} = 3,08 \text{ nm}$ odnos ovih dviju veličina jednak je $d_m = 0,795 d_{001}$, što znači da je debljina dvosloja veća od duljine jedne molekule, ali je istovremeno manja od vrijednosti dviju ispruženih molekula ($d_{2m} \sim 4,9 \text{ nm}$). Budući da je faza SmC definirana je paralelnim razmještajem molekula unutar slojeva pri čemu su uzdužne osi molekula ukošene pod nekim kutom u odnosu na slojne ravnine,²⁰⁴ mora

se uzeti u obzir i ova činjenica. Najvjerojatniji strukturni poredak unutar SmC faze ovog kompleksa okarakteriziran je jasno odijeljenim slojem jedinica krunastog etera i slojem uklopljenih dodecilnih lanaca, s molekulama blago ukošenima unutar dvosloja kao što prikazuje slika 139.

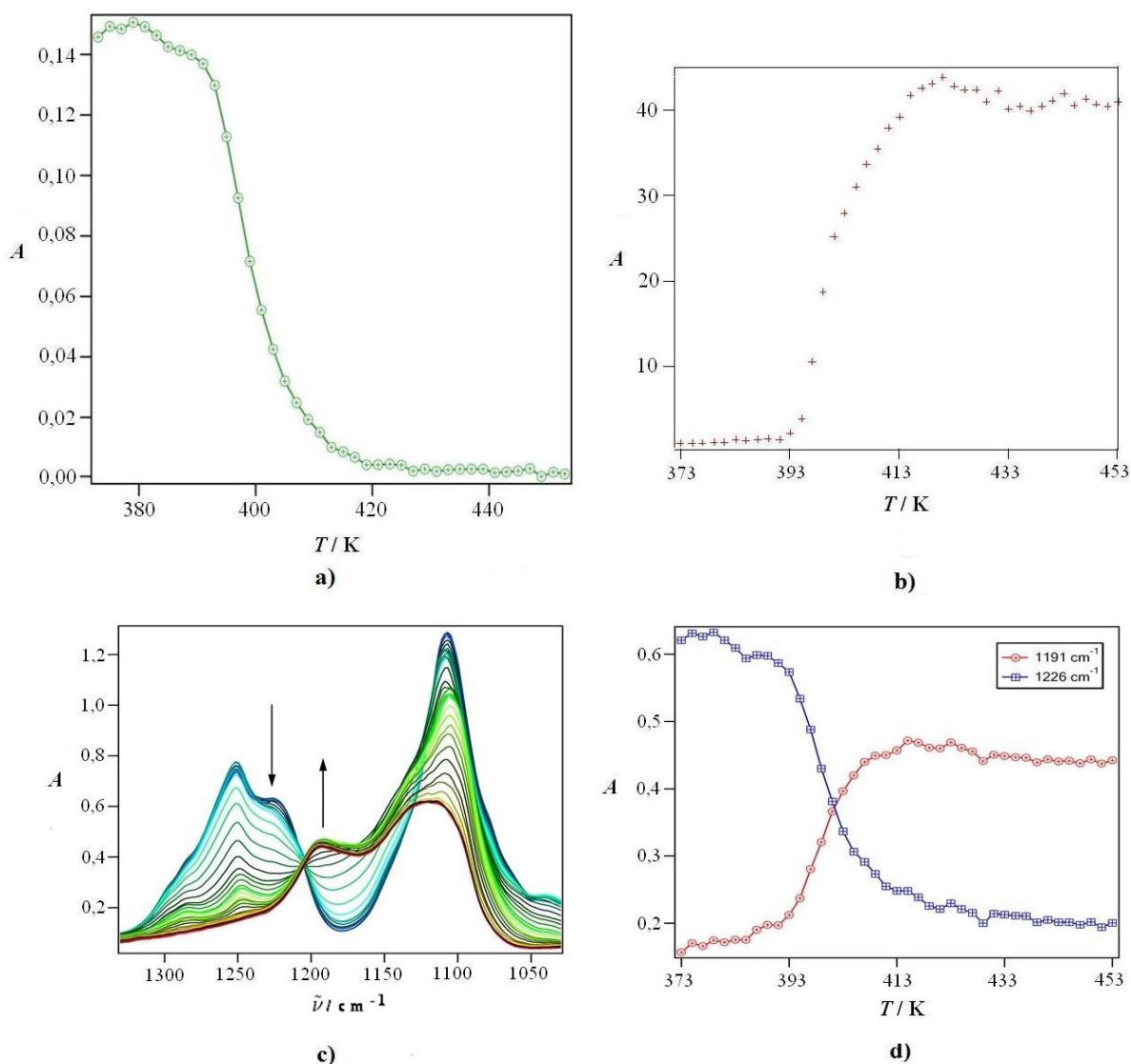


Slika 139. Prikaz moguće strukture SmC kompleksa 18C6-NaDS prema izračunima s ustanovljenom debljinom dvosloja od $d_{001} = 3,08$ nm.

Fazni prijelaz kristal \rightarrow LC na oko 382 K prema DSC (tablica 32, slika 137 a) i mikroskopiji (slika 133 b), nije detektiran promjenama IR bazne linije na 2500 cm^{-1} (slika 137 c). Međutim, temperaturno ponašanje IR vrpce karakterističnih za ovaj sustav (slika 140) dobro se slaže s uočenim promjenama u DSC-u (slika 137 a). Primjerice, za vrpce deformacijske vibracije 18C6 etera na 582 cm^{-1} (slika 140 b)²⁹⁵ detektiran je blagi porast intenziteta od 370 K do 390 K, dok je u istom intervalu uočen i blagi pad intenziteta vrpce na 1109 cm^{-1} , koja odgovara isteznoj vibraciji C-O-C skupina 18C6 etera, a koje su u direktnom kontaktu sa Na⁺ ionom, te one na 836 cm^{-1} ($\delta'(\text{CH})$).²⁹⁵ Formiranje tekućih kristala iz krutine podrazumijeva prijelaz u djelomično tekuće stanje, a uz promjene u strukturi, sa sobom ostavlja kao posljedicu slobodnije gibanje molekula unutar sustava i slabljenje veza, što se u IR spektru može detektirati kao promjene u intenzitetu dotičnih vrpce.

Tek u temperaturnom području od 393 do 413 K naglo raste IR bazna linija na 2500 cm^{-1} kao što je prikazano na slici 137 c. Temperaturna ovisnost prve derivacije IR bazne linije na 2500 cm^{-1} definira ovaj fazni prijelaz maksimumom na oko 405 K (slika 137 c, umetak). Nakon toga slijedi blaži rast IR bazne linije na 2500 cm^{-1} , s faznim prijelazom u temperaturnom području 413 – 435 K (slika 137 c) i temperaturom od 425 K (slika 137 c, umetak). Smatra se da prema IR spektroskopiji fazni prijelaz na oko 405 K odgovara dekompleksiranju krunastog etera iz spoja. U prilog ovoj činjenici ide temperaturno ponašanje karakterističnih IR spektralnih obilježja 18C6 etera. Naime, vrpce na 1109 cm^{-1} pada intenzitet unutar temperaturnog intervala od 393 K do 438 K. Strmiji pad intenziteta uočen je i kod vrpce deformacijskih vibracija krunastog etera²⁹⁵ na 582 cm^{-1} (slika 140 a) i 836 cm^{-1} i to u relativno sličnom intervalu temperatura: 393 – 420 K i 400 – 435 K, što se može protumačiti kao dekompleksiranje i evaporacija etera iz sustava. Nakon uočenog smanjenja intenziteta, većina vrpce karakterističnih za ovaj ligand nestaje, a to je ujedno i dokaz da je eter iznad cca. 435 K u izašao iz sustava. S druge strane, detaljniji pregled dijela IR spektra u regiji između $1330\text{ – }1030\text{ cm}^{-1}$ (slika 140 c) pokazuje novu vrpcu na 1191 cm^{-1} iznad 403 K. Termički uzrokovano pojačanje intenziteta vrpce na 1191 cm^{-1} u temperaturnom području 398 – 435 K događa se paralelno sa smanjenjem intenziteta vrpce na 1226 cm^{-1} koja odgovara deformacijskim vibracijama alkilnog lanca (slika 140 d).²⁹⁵ Izobestična točka na 1205 cm^{-1} (slika 140 d) znak je ravnoteže između dviju vrsta koje definiraju ovaj proces. Naime, pojava vrpce na 1191 cm^{-1} u visokotemperaturnom području, zajedno s vrpcom na 1140 cm^{-1} odgovara formiranju natrijevog sulfata, Na_2SO_4 , dok je postepeno nestajanje vrpce na 1226 cm^{-1} , vidljivo kroz smanjenje intenziteta, i odgovara dealkilaciji *n*-dodecilsulfatnog aniona.²⁹⁵ Nadalje, pojačanje intenziteta obje vrpce koje odgovaraju sulfatnom anionu (slika 140 c i d) dokaz je rastućeg ionskog karaktera veze između Na^+ i sulfatnog aniona, što je, naravno, posljedica otpuštanja krunastog etera i dealkilacije.²⁹⁵ U skladu s dobivenim rezultatima, može se zaključiti da raspad kompleksa 18C6-NaDS počinje ubrzo nakon izotropizacije (cca. 398 K prema DSC analizi), a odvija se prvo kroz dekompleksiranje krunastog etera od PAT, a zatim pri nešto višim temperaturama nastupa i dealkilacija *n*-dodecilsulfatnog aniona. Prema proučenom temperaturnom ponašanju IR bazne linije na 2500 cm^{-1} maksimum na oko 405 K odgovara prvom stupnju raspada, odnosno dekompleksiranju, dok je maksimum na oko 425 K nastavak tog procesa, ali i početak dealkilacije (slika 137 c, umetak).²⁹⁵ U prilog rezultatima idu u prethodna opažanja TGA-DTA analize, koja se dobro slažu s navedenim promjenama te

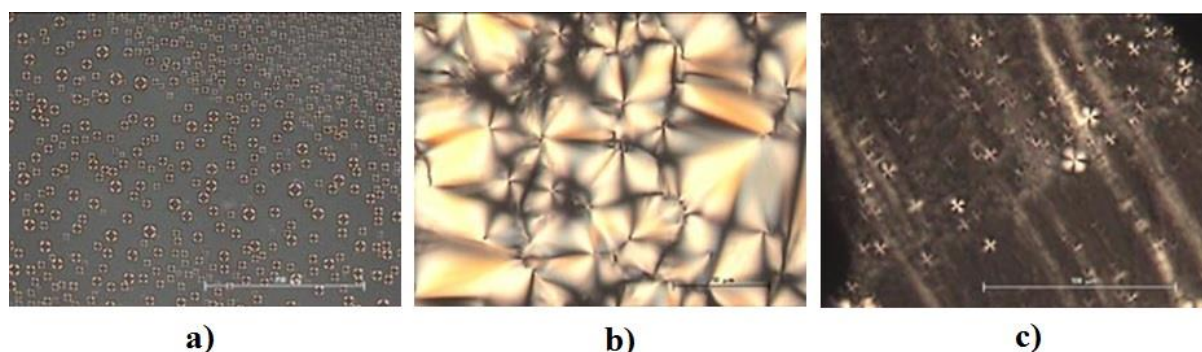
ukazuju na 78 %-tni gubitak mase uzorka, odnosno raspad kompleksa. Dodatni dokaz je IR spektar (slika 137 b) na 453 K, koji odgovara spektru $\text{Na}_2\text{SO}_4^{336}$ (slika 137 b, crveno), a pad mase u krivulji TGA iznad temperature od 523 K trebao bi odgovarati njegovoj daljnjoj dekompoziciji.



Slika 140. Temperaturna ovisnost karakterističnih IR vrpca za kompleks 18C6·NaDS: **a)** vrpca 18C6 etera na 582 cm^{-1} ; **b)** vrpca sulfatnog aniona na 1140 cm^{-1} . **c)** Temperaturno ovisni infracrveni spektri kompleksa 18C6·NaDS u regiji $1330 - 1030\text{ cm}^{-1}$, s naznačenim promjenama u apsorbanciji tijekom termičkog tretmana. **d)** Paralelni pregled apsorbancija na 1191 i 1226 cm^{-1} tijekom termičkog tretmana.²⁹⁵

4.3.2.3. Adicijski kompleks 18-kruna-6 eter – natrijev 4-(1-pentilheptil)benzensulfonat (18C6NaDBS)

Termodinamički parametri kompleksa 18C6NaDBS dobiveni DSC analizom ukazuju na relativno niske temperature faznih prijelaza s obzirom na prethodno dva istražena kompleksa s 18C6 eterom (tablica 34, slika 142 a). Isto tako, na RT je golim okom vidljiva voskasta masa, dok mikroskopijom iznad RT postoje tzv. Malteški križevi tipični za SmA LC (slika 141 a).²⁹⁵ WAXD analizom na RT potvrđeno je da uzorak nije kristalan već amorfan (slika 143 a). U skladu s navedenim rezultatima, tj. budući da je kompleks već na RT izotropan, 18C6NaDBS je okarakteriziran niskom temperaturnom taljenja,²⁹⁵ kao što je i sama komponenta natrijev 4-(1-pentilheptil)benzensulfonat, NaDBS (293 K).²⁹⁹ Detaljnije, prema DSC analizi 18C6NaDBS, tekuća kristalna faza (LC₁) formira se već na temperaturi od oko 241 K. Vrlo niske vrijednosti promjene termodinamičkih parametara faznog prijelaza na oko 258 K ukazuju na mogućnost pojave nove faze tekućeg kristala (LC₂), tj. na termotropni polimorfizam, sve do oko 269 K, kada nastupa izotropizacija (IL).²⁹⁵ U povratnom ciklusu hlađenja uočen je manji maksimum koji odgovara kristalizaciji, a s obzirom na vrijednosti termodinamičkih parametara, kristalizaciji u vidu tekućih kristala (LC), s pojavom temperaturne histereze. Kompleksiranje NaDBS i 18C6 etera doprinosi nižim temperaturama faznih prijelaza u odnosu na same komponente 18C6 i NaDBS.²⁹⁹

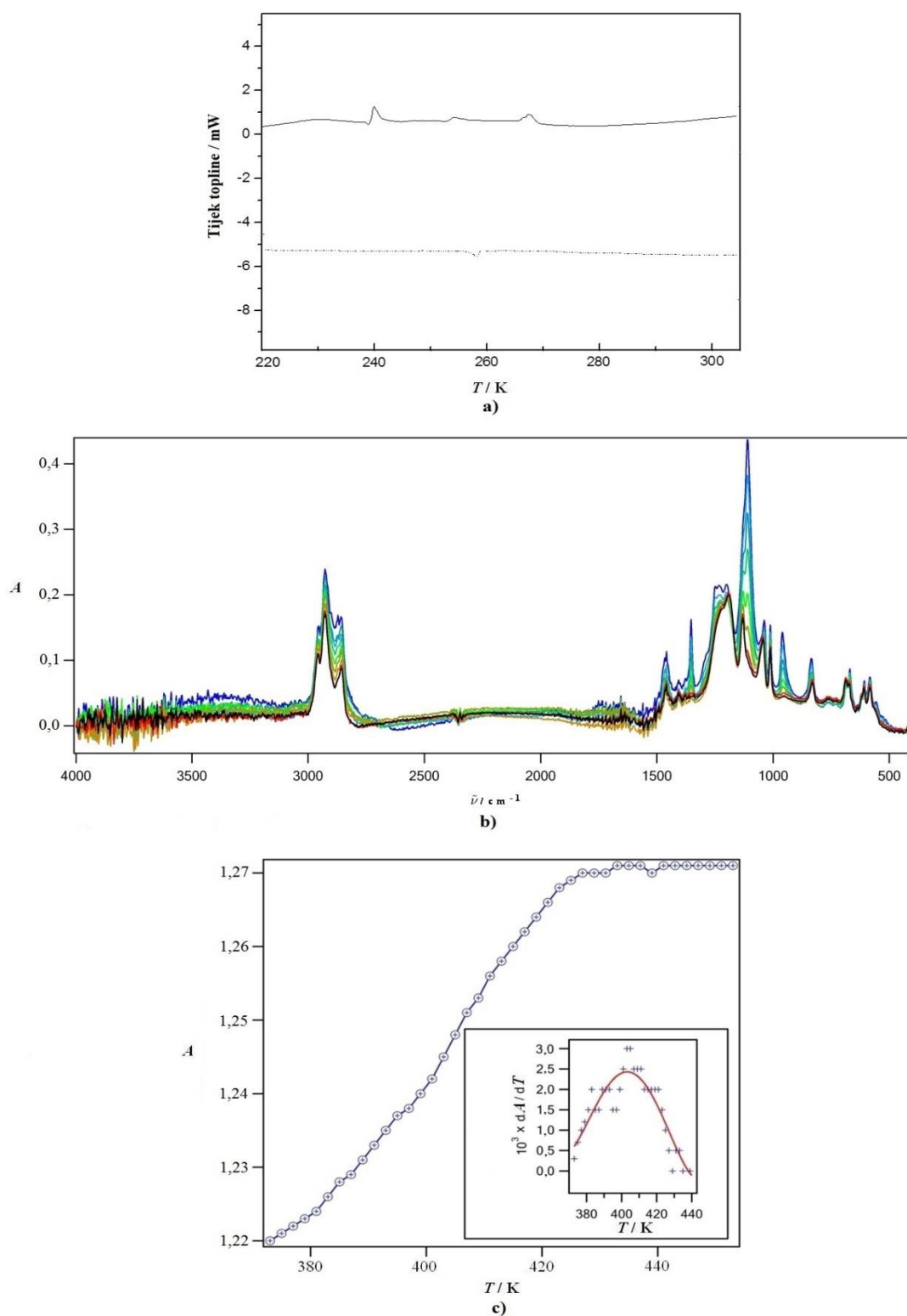


Slika 141. Mikrografije karakterističnih tekstura kompleksa 18C6-NaDBS, snimljene optičkim mikroskopom uz polarizirano svjetlo: **a)** 310 K; **b)** i **c)** 243 K. Oznaka predstavlja veličinu objekta od 250 μm (**a)** 100 μm (**b)** i 50 μm (**c**).²⁹⁵

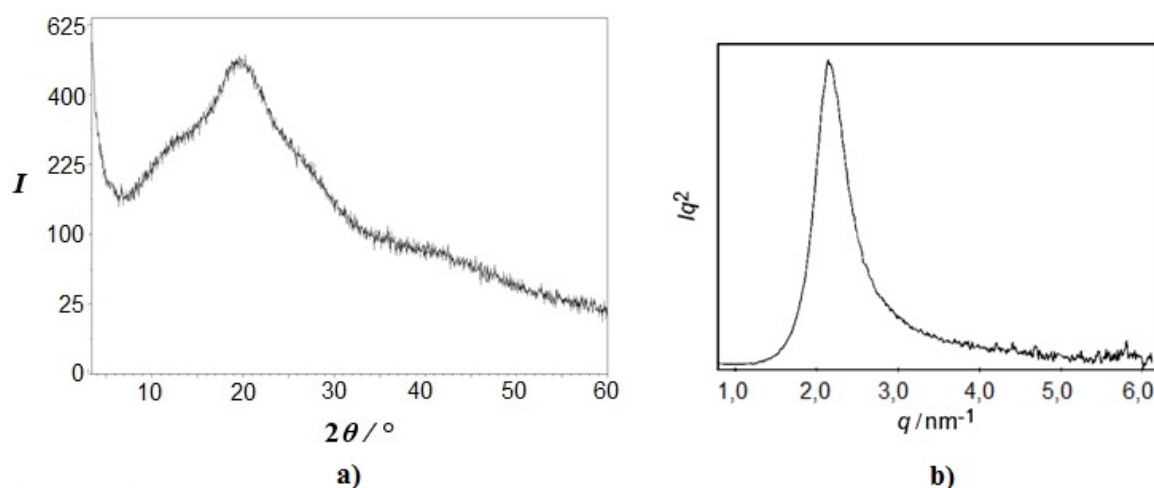
Nažalost, zbog ograničenja polarizacijskog mikroskopa da prati samo promjene na RT i one izazvane povišenjem temperature iznad RT, nije bilo mogućnosti ove fazne prijelaze pratiti paralelno s DSC-om. Stoga je temperaturno netretirani uzorak ostavljen da stoji u

zamrzivaču 12 h i 24 h, te su nakon toga snimane mikrografije. Glatke konusne teksture (slika 141 b) karakteristične za SmA faze²⁹⁵ vidljive su nakon 24-satnog skladištenja na izrazito niskim temperaturama, dok kraće vrijeme hlađenja te blago povišenje temperature rezultira formiranjem pseudoizotropnih regija isprekidanih manjim sferulitima (slika 141 c). Pojava SmA faze uočena je i kod anionske PAT NaDBS, i dodecilbenzensulfonatne kiseline na 383 K,²⁹⁹ dok 18C6 eter ne pokazuje termotropna svojstva. Iz ovoga proizlazi da je termičko ponašanje kompleksa u vidu niskih temperatura faznih prijelaza i termotropnog mezomorfizma, posljedica dominantne uloge 4-(1-pentilheptil)benzensulfonatnog aniona nad krunastim eterom. Dominantna uloga 4-(1-pentilheptil)benzensulfonatnog aniona u promociji termotropnog mezomorfizma uočena je u prethodnim studijama katanionskih PAT, kroz formiranje raznih smektičkih^{120,136,223,299} i heksagonsko stupčastih mezofaza.^{136,223} Mezomorfizam na povišenim temperaturama detektiran je i kod benzo-krunastih etera s postranim dodeciloksi i tetradeciloksi lancima, ukazujući i na znatan utjecaj ugljikovodičnih lanaca u formiranju LC faza,¹³⁶ što je dodatna potvrda efekta anionske PAT NaDBS u kompleksu 18C6·NaDBS. Studije navode i primjere kubičnih faza raznih *N,N* dimetil-*N*-cijanopropil-*n*-alkilamonijevih polivinilsulfonata,³³⁷ te niskotemperaturne SmB faze i visokotemperaturne SmA faze raznih 4-oktilbenzensulfonata.¹²²

SAXD analiza uzorka 18C6·NaDBS na 253 K potvrđuje postojanje reda kraćeg doseg, najvjerojatnije slojevitog tipa slagaline, s vrijednosti međumrežnog razmaka od 29,7 Å (slika 143 b), što bi odgovaralo debljini dvosloja od $d_{001} = 2,97$ nm.²⁹⁵ Poznavajući dimenzije razgranatog lanca ($l_{rc} = 1,32$ nm),^{120,288} termokemijski radijus sulfatnog iona ($r_s = 0,258$ nm)²⁸⁸ i benzena ($r_b = 0,25$ nm)²⁹⁶ na 298 K, dimenzije 18C6 etera ($d_{18C6} \sim 0,26$ nm),²⁸⁸ te uzimajući u obzir da natrijev kation potpuno ulazi u šupljinu etera izračunata duljina ispružene molekule iznosi $d_m \sim 2,6$ nm. Usporedbom izračunate duljine molekule i debljine dvosloja dobivene iz 001 difrakcijskog maksimuma, proizlazi odnos $d_m = 0,874 d_{001}$, odnosno duljina jedne ispružene molekule manja je od debljine dvosloja. Inače je struktura SmA faze definirana paralelnim razmještajem molekula unutar slojeva u kojima uzdužne osi molekula teže okomitosti na slojne ravnine.²⁰⁴ S obzirom da je debljina izračunatog dvosloja s potpuno ispruženim molekulama ($d_c \sim 5,2$ nm) veća od debljine dvosloja dobivene SAXD analizom, moguće pakiranje unutar SmA faza 18C6·NaDBS sadrži uređene hidrofilne dijelove, s manje uređenim hidrofobnim slojevima alkilnih lanaca, koji su uklopljeni da se prilagode debljini dvosloja.



Slika 142. a) DSC krivulja za adicijski kompleks 18C6·NaDBS. Puna linija označava ciklus grijanja, isprekidana ciklus hlađenja. b) Odgovarajući IR spektri u temperaturnom području 323 – 473 K. c) Temperaturna ovisnost apsorbancije bazne linije (prije korekcije) na 2500 cm^{-1} za kompleks 18C6·NaDBS. Umetak prikazuje prvu derivaciju apsorbancije bazne linije za određivanje temperatura faznih prijelaza.²⁹⁵

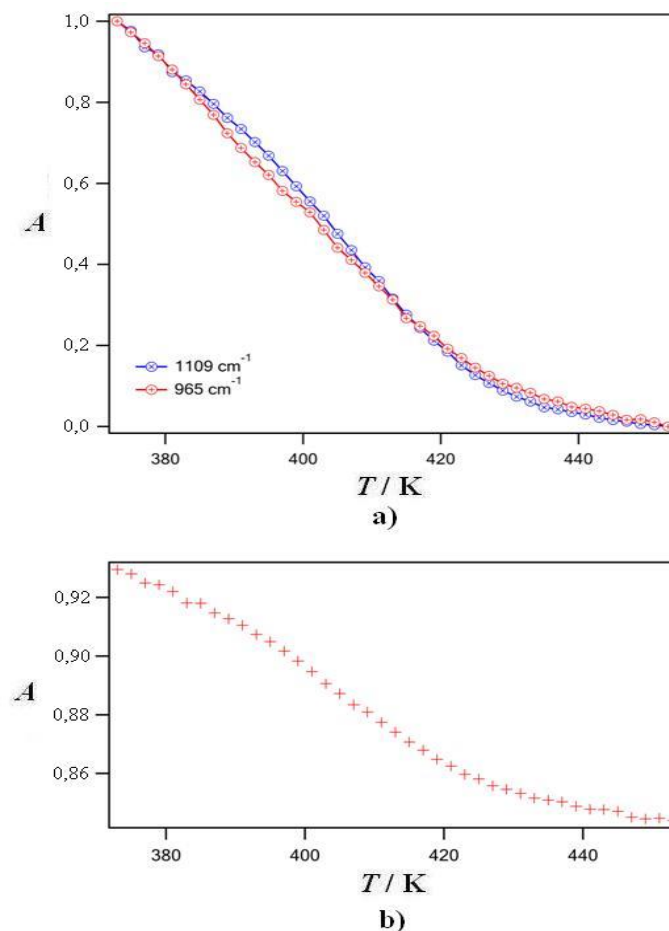


Slika 143. Difraktogram kompleksa 18C6·NaDBS: **a)** snimljen na RT metodom WAXD; i **b)** na 253 K metodom SAXD.²⁹⁵

To je u skladu sa studijama na kompleksima Na i K soli i benzo-krunastih etera s postranim alkoksi- lancima,¹³⁶ te poliamina i kaliksarena baziranih na sulfonatima,^{338–340} koji jednako kao i istraživani kompleks 18C6·NaDBS grade tipične dvoslojne strukture.^{136,338–340}

Temperaturno ovisnim IR spektrima (slika 142 b) promatrano je daljnje termičko ponašanje ovog kompleksa. Metodom TGA već je ustanovljen najznačajniji pad mase u temperaturnom području između 423 K i 523 K (slika 122 c) iako je nešto blaži pad mase uočen i prije. Promjene uočene TGA-DTA analizom kompleksa odnose se na raspad kompleksa, koje uključuju dekompoziciju i evaporaciju 18C6 etera, što je u skladu s temperaturama dobivenim TGA analizom 18C6.²³⁴ Konstantan porast apsorbancije bazne linije IR spektra na 2500 cm^{-1} (slika 142 c) uočen je u temperaturnom intervalu od 375 K do 440 K, a temperatura od oko 404 K dobivena deriviranjem apsorbancije bazne linije i usklađivanjem podataka s polinomom četvrtog stupnja, označava početak dekompleksiranja krunastog etera od NaDBS (slika 142 c, umetak).²⁹⁵ Kao i u prethodnim slučajevima, dekompleksiranje se odvija zajedno s postepenim izlaskom krunastog etera iz uzorka, a vidljivo je i kao pad intenziteta svih IR spektralnih područja karakterističnih za 18C6 eter (1109 cm^{-1} i 965 cm^{-1} prikazane na slici 144).²⁹⁵ Vrpca na 1109 cm^{-1} se preklapa sa spektralnim dijelom na 1130 cm^{-1} , koji odgovara i istežnoj vibraciji sulfonata, ali i dijelu vrpce 18C6 s maksimumom na 1135 cm^{-1} . Kako bi se isključio doprinos istežanja sulfonatne

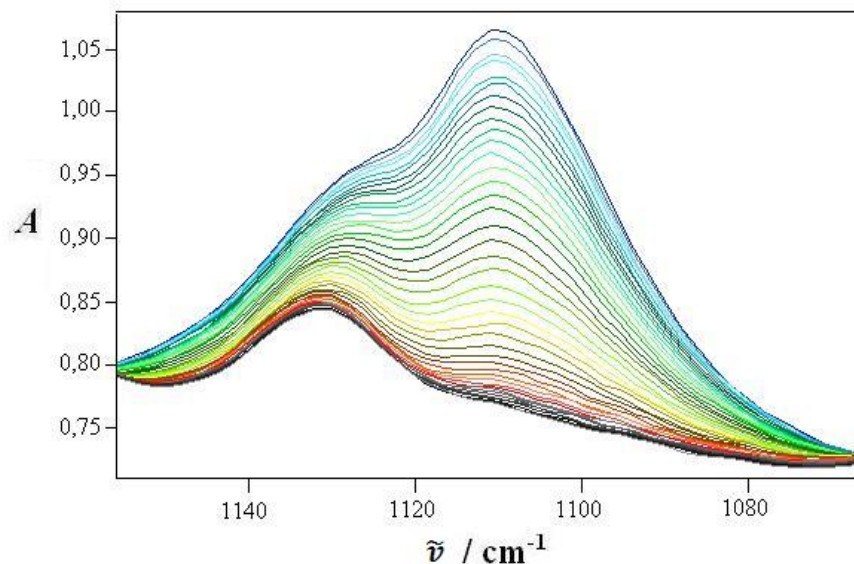
grupe, ukupna apsorbancija u regiji između 1160 – 1060 cm^{-1} (slika 145) usklađena je s dvije Lorentzove funkcije.



Slika 144. Temperaturna ovisnost karakterističnih IR vrpca 18C6 etera za kompleks 18C6NaDBS: a) 1109 i 965 cm^{-1} , te c) 1130 cm^{-1} .²⁹⁵

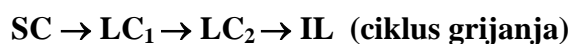
Doprinos 18C6 uključen u spektralni dio na 1130 cm^{-1} (slika 144 b) je određen pod pretpostavkom da je omjer intenziteta spektralnog obilježja krunastog etera na 1109 cm^{-1} i 1135 cm^{-1} konstantan. Ova je pretpostavka potvrđena usporedbom spektara 18C6 i njenog kompleksa s NaCh, pri čemu je omjer $A_{1135}/A_{1109} = 0,04 \pm 0,007$. Prema tome, spektralni dio koji odgovara sulfonatu ne mijenja intenzitet, odnosno fazni prijelaz na 404 K ne djeluje na ovaj dio adicijskog kompleksa, već samo na krunasti eter, što se vidi kroz pad intenziteta spektralnog dijela na 1130 cm^{-1} .²⁹⁵ Nakon dekompleksiranja i dekompozicije krunastog etera, daljnji pad mase na TGA krivulji iznad 523 K i istaknuti egzotermni maksimum u tom području na DTA krivulji (slika 122 c) odgovaraju dekompoziciji ostatka kompleksa tj.

pirolizi NaDBS, što je potvrđeno i analizom TGA-DTA krivulje same anionske PAT (interno).



Slika 145. Temperaturno ovisni IR spektri (323 – 473 K) 18C6·NaDBS u regiji 1160 – 1060 cm^{-1} .

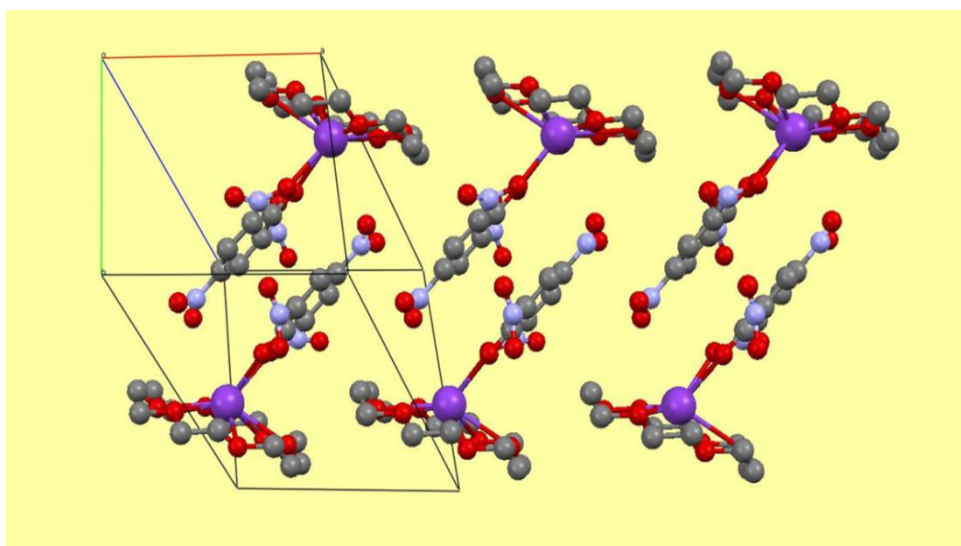
U skladu s navedenim rezultatima, termičko ponašanje adicijskog kompleksa 18-kruna-6 eter – natrijev 4-(1-pentilheptil)benzensulfonat, 18C6·NaDBS, može se prikazati slijedom formiranja tekuće kristalnih faza u ciklusu grijanja (LC_1 , LC_2) i hlađenja (LC) iz RT faze (SC), i izotropne tekućine (IL), odnosno:



4.3.2.4. Adicijski kompleks 18-kruna-6 eter – kalijev pikrat (18C6·KP)

Metoda priprave monokristala adicijskih kompleksa ni nakon opetovanih eksperimenata vođenih pri raznim koncentracijama, u prisustvu vode i raznih organskih otapala ili njihovih kombinacija, nije pokazala pozitivan rezultat. Iznimka je 18C6·KP (slika 146), koji prema dobivenim rezultatima na RT kristalizira u triklinskom sustavu, prostornoj grupi $P\bar{1}$. Ova struktura (SC_1) je u skladu s dobivenim podacima.¹⁷⁵ Dobiveni parametri jedinične ćelije, zajedno s literaturnim parametrima za isti kompleks prikazani su u tablici 39. Iz usporedbe sa

strukturom individualne komponente KP,³⁴¹ vidljivo je da kompleksiranje s krunastim eterom uzrokuje promjene u tipu kristalografskog sustava, kao posljedicu elongacije kristalografske osi *c*, i skraćivanja osi *a* i *b*. Unutar kristalne strukture 18C6·KP, šest atoma kisika 18C6 etera odstupaju od ravnine, a torzijski kutovi svih -O-CH₂-CH₂-O- jedinica iznose 65,8 °, dok su oni -O-CH₂- jedinica oko 180 ° ($\pm sc$, ap , $\pm sc$).¹⁷⁵ Iz navedenih podataka vidljivo je i da kompleksiranje uzrokuje promjenu u konformaciji krunastog etera, odnosno prelazak iz konformacije simetrije C_1 ^{172,173} u kvaziplanarnu konformaciju simetrije D_{3d} , što je u skladu i s kvantnokemijskim računima,^{161,173} a ista je detektirana i u drugim 18C6 kompleksima s kalijevim solima.^{174,342,343} Strukturu stabilizira mreža vodikovih veza, $\pi \cdots \pi$ interakcije susjednih aromatskih prstenova pikratnih aniona, te koordinacija kalija s eterskim atomima kisika. Isto kao i kod spojeva raznih kvaternih amonijevih soli i pikrata,^{121,230} adicijskih kompleksa 18C6·NaCh, 18C6·NaDBS i 18C6·NaDS,^{295,328} te 18C6 – kalijev hidrogensulfat,¹⁸¹ struktura kompleksa 18C6·KP okarakterizirana je kao dvoslojna, s jasno odijeljenim pikratnim jedinicama, smještenim između slojeva krunastih etera (slika 146). Supstituiranje 18C6 etera s oksaadmantanskim jedinicama bitno mijenja strukturu kompleksa s KP, koja za razliku od istraživanog kompleksa 18C6·KP, formira lančanu strukturu i podsjeća na "polimerne asocijate".³⁴⁴ Iz ovog proizlazi da prilikom formiranja odgovarajućih struktura, bitnu ulogu nemaju samo kation i anion gosta, već i struktura i geometrija 18C6 etera i njenih supstituenata.

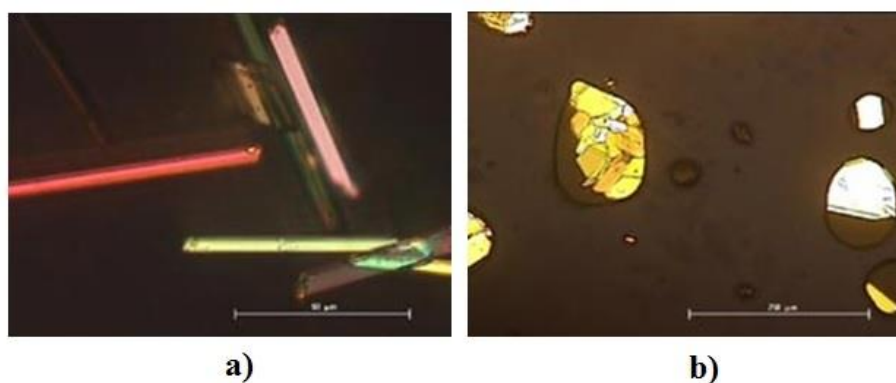


Slika 146. Kristalno pakiranje kompleksa 18C6·KP. Atomi ugljika obojeni su sivo, kisika crveno, dušika plavo, a kalija ljubičasto. Atomi vodika su izostavljeni zbog jasnijeg prikaza.

Tablica 39. Usporedba parametara jedinične ćelije kompleksa 18C6·KP.

18C6·KP	$a/\text{Å}$	$b/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	α°	β°	γ°
exp.	9,077(1)	11,809(4)	11,858(7)	89,59(3)	77,33(5)	75,78(6)
ref ¹⁷⁵	9,078(3)	11,796(5)	11,843(5)	89,70(4)	77,41(3)	75,81(3)

Žuti igličasti kristali kompleksa 18C6·KP (slika 147 a) razlikuju se od prethodno istraženih adicijskih kompleksa obzirom na izrazitu sklonost polimorfizmu ili stvaranju strukturnih varijeteta u krutom stanju tijekom termičkog tretmana. Polimorfizam krutine uočen je kroz relativno visoke promjene termodinamičkih parametara faznih prijelaza, pri temperaturama od oko 328 K (SC₂) i 389 K (SC₃) (tablica 34, slika 148 a),²⁹⁵ tako da bi relativno niske promjene termodinamičkih parametara na oko 346 K mogle upućivati na formiranje strukturnog varijeteta faze na 328 K (SC_{2v}). Prema TGA-DTA analizi nije uočen niti pad mase, niti endotermni maksimum unutar istog temperaturnog intervala, koji bi mogao odgovarati dehidraciji. Nakon polimorfne promjene na 388 K nastupa taljenje (slika 147 b) tj. formiranje izotropne tekućine (IL) na oko 473 K s paralelnom, djelomičnom dekompozicijom, tijekom koje je uočena sitno igličasta tekstura.²⁹⁵ Manji endotermni maksimum uočen je i na DTA krivulji na oko 475 K, nakon kojeg slijedi blagi pad mase kao početak dekompozicije.

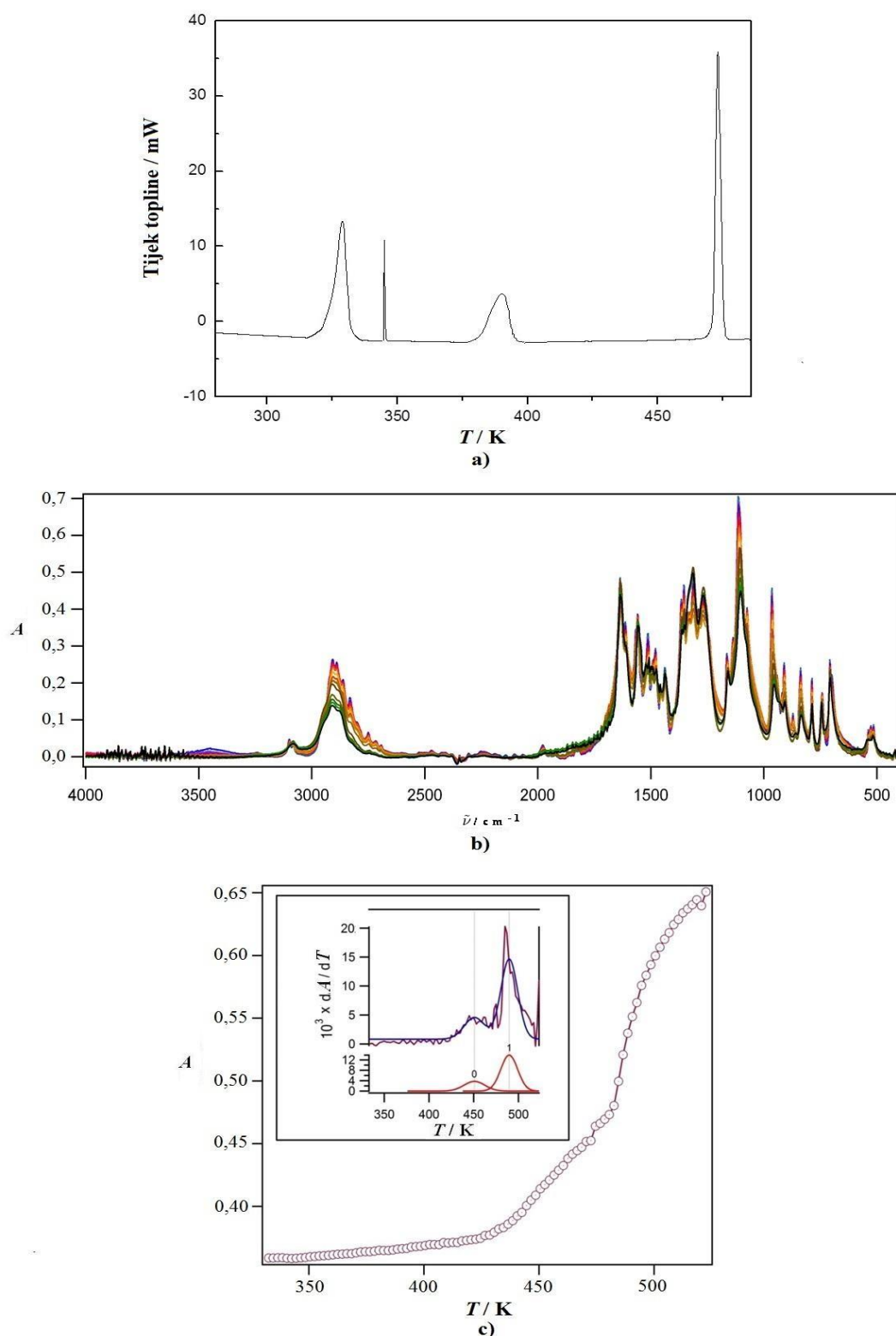


Slika 147. Mikrografije tekstura 18C6·KP, snimljene uz polarizirano svjetlo: **a)** RT; **b)** 473 K. Oznaka predstavlja veličinu objekta od 250 µm (**b**) i 50 µm (**a**).²⁹⁵

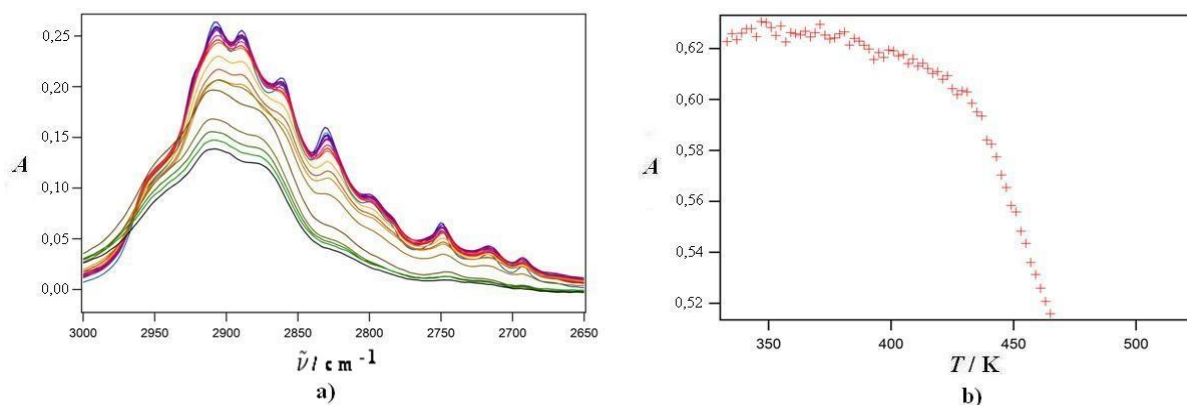
Vežanje KP za krunasti ligand rezultira izrazito termički stabilnijom strukturom 18C6·KP u odnosu na individualne komponente, što se vidi kroz izrazito višu temperaturu taljenja kompleksa (dok odgovarajuće temperature za KP odnosno 18C6 iznose 395 K³⁴⁵ odnosno 343 K²³⁴). Termičko ponašanje 18C6·KP okarakterizirano je kao proces bez pojave termotropnog mezomorfizma, što je uočeno i kod samog KP, i pikrata s raznim i višelančanim i oligomernim kvaternim amonijevim solima,^{216,232,297} a što ukazuje na utjecaj pikratnog aniona u promociji termičkih svojstava.

Temperaturno ovisni IR spektr za kompleks 18C6·KP (slika 148 b) ne pokazuje promjene u intenzitetu ili pomaku vrpce do nekih 420 K. Nadalje, IR apsorbanacija bazne linije na 2500 cm⁻¹ (slika 148 c) mijenja se s temperaturom.²⁹⁵ Blagi rast apsorbanacije u između 350 i 423 K odgovara detektiranim strukturnim promjenama uzorka (DSC, tablica 34, slika 148 a). Prvi intenzivniji rast počinje na oko 423 K i završava na 485 K, a definiran je temperaturom od oko 445 K. Nakon 485 K nastupa znatno strmiji porast apsorbanacije. Obje promjene upućuju na proces dekompozicije, što je uočeno i mikroskopijom u približno istom temperaturnom intervalu. S obzirom da je kalij ipak jače vezan od natrija u kompleksu s 18C6 eterom, ova razlika se odražava u pozicijama vrpce krunastog etera u IR spektrima. Međutim, najznačajnija spektralna obilježja 18C6 nalaze se u regiji 1800 – 400 cm⁻¹, ali se preklapaju sa spektralnim obilježjima pikratnog aniona.²⁹⁵

Budući da prema temperaturno ovisnom IR spektru iznad 420 K ili nisu vidljive značajnije promjene u spektralnim obilježjima karakterističnih skupina koje grade ovaj kompleks (slika 148 b), ili se ne mogu razlučiti zbog preklapanja vrpce, jedini dio spektra koji se daje okarakterizirati je 3000 – 2650 cm⁻¹ (slika 149 a) koji odgovara isteznim vibracijama C-H pikrata i krunastog etera, $\nu(\text{CH})$.²⁹⁵ Apsorbanacija na 2830 cm⁻¹ unutar temperaturnog intervala od 350 K do 500 K usklađena je s Lorentzovim profilom funkcije, te je prikazana na slici 148 c (umetak). Prvi maksimum uočen je na oko 450 K, drugi na oko 483 K, što bi usporedbom s dobivenim DSC rezultatima (tablica 34) značilo da djelomično dekompleksiranje zapravo započinje netom prije taljenja kompleksa, te se nastavlja i tijekom taljenja.



Slika 148. a) DSC krivulja za adicijski kompleks 18C6-KP; b) odgovarajući IR spektri u temperaturnom području 333 – 523 K. c) Temperaturna ovisnost apsorbancije bazne linije (prije korekcije) na 2500 cm^{-1} za kompleks 18C6-KP. Umetak prikazuje prvu derivaciju apsorbancije na 2830 cm^{-1} za određivanje temperatura faznih prijelaza i usklađivanje s Lorentzovim funkcijama.²⁹⁵



Slika 149. a) Temperaturno ovisni IR spektri kompleksa 18C6·KP u regiji 3000 – 2650 cm^{-1} .
 b) Temperaturna ovisnost vrpce na 1105 cm^{-1} .

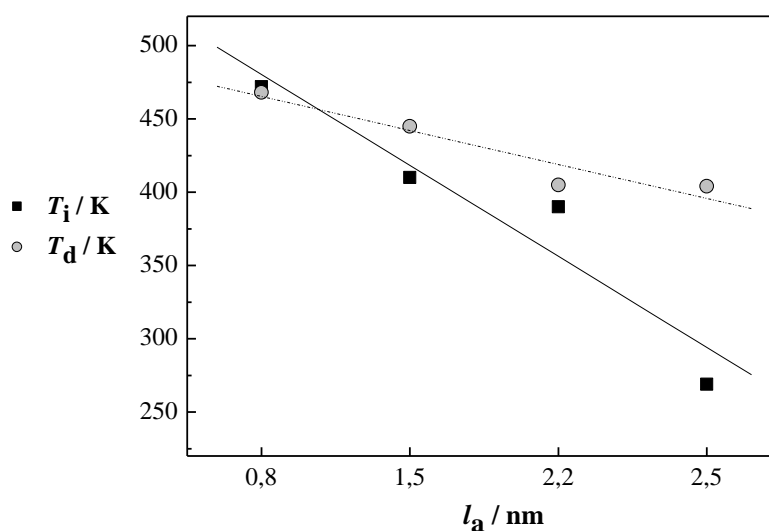
S obzirom da je interval od 485 do 523 K okarakteriziran strmim porastom apsorbancije bazne linije na 2500 cm^{-1} i konstantnom apsorbancijom na 2830 cm^{-1} , a prema TGA krivulji (slika 122 d, tablica 33) i početkom značajnijeg pada mase, može se zaključiti kako u cijelom temperaturnom intervalu od taljenja pa nadalje, dolazi do većih promjena u strukturi uzorka, ne samo vezano uz dekompleksiranje.²⁹⁵ I vrpca na oko 1105 cm^{-1} (slika 149 b), koja je posljedica isteznih vibracija pikrata $\nu(\text{C-O})$, mijenja i svoj položaj prema nižim valnim brojevima i intenzitet, što se može protumačiti faznim prijelazima koji posljedično utječu i na vezu između K^+ i pikratnog aniona. Isto tako prema Duvalu i sur., termička dekompozicija KP započinje tek iznad 490 K.³⁴⁶ Stoga, najznačajniji pad mase na TGA krivulji u temperaturnom intervalu između 500 i 573 K, vidljiv kao egzotermni maksimum velike površine na DTA krivulji pri 566 K, nije samo posljedica dekompleksiranja i daljnje dekompozicije krunastog etera, već i pirolize pikratnog aniona.

Prema dobivenim rezultatima termičko ponašanje adicijskog kompleksa 18-kruna-6 eter – kalijev pikrat, 18C6·KP, može se opisati sklonošću polimorfnim promjenama krutine (SC_1 , SC_2 , SC_3) i stvaranju strukturnog varijeteta, SC_{2v} , prije paralelne izotropizacije i dekompozicije, odnosno:



4.3.3. Utjecaj kationa i aniona gosta na strukturu i termička svojstva adicijskih kompleksa s 18-kruna-6 eterom

U ovom dijelu disertacije okarakterizirani su adicijski kompleksi 1,4,7,10,13,16-heksaciklooktadekana, 18C6 etera, kao domaćina, i četiri strukturalno različite molekule gosta, od kojih su tri anionske PAT: natrijev kolat, NaCh; natrijev *n*-dodecilsulfat, NaDS; i natrijev 4-(1-pentilheptil)benzensulfonat, NaDBS; dok je četvrti gost kalijev pikrat, KP; koji posjeduje određenu hidrofilno-hidrofobnu ravnotežu, no ne smatra se konvencionalnim amfifilom. Iako se sintezom formiraju kompleksi koji se prije svega razlikuju po kationu molekule gosta (Na, K), uz utjecaj kationa, uočen je znatan utjecaj anionskog dijela molekule gosta u termičkim i strukturnim svojstvima istraženih adicijskih kompleksa. Termička svojstva bitno se razlikuju kod svakog pojedinog kompleksa, a očituju se u razlici njihove termičke stabilnosti, broju i tipu faznih prijelaza te sklonosti polimorfizmu i termotropnom mezomorfizmu.



Slika 150. Grafički prikaz ovisnosti temperatura izotropizacije (T_i , puni kvadrat), i temperatura dekompozicije (T_d , puni krug) o duljini presjeka aniona gosta, l_a .

Slika 150 prikazuje ovisnosti temperatura izotropizacije, T_i , i dekompozicije T_d , o duljini aniona molekule gosta, l_a . Apscisa prikazuje duljinu pojedinog aniona molekule gosta, odnosno duljinu presjeka, koja raste u nizu: pikratni anion iz KP, ($\sim 0,8$ nm) < kolatni anion iz NaCh, ($\sim 1,5$ nm) < *n*-dodecilsulfatni anion iz NaDS ($\sim 2,2$ nm) < 4-(1-pentilheptil)benzensulfonatni anion iz NaDBS ($\sim 2,5$ nm). Razlike u temperaturama

izotropizacije i dekompozicije upućuju na bitan utjecaj aniona gosta (slika 150), pri čemu navedene temperature padaju u nizu: 18C6·KP > 18C6·NaCh > 18C6·NaDS > 18C6·NaDBS. Ukoliko uzmemo u obzir duljinu presjeka pojedinog aniona molekule gosta, pad temperatura s duljinom aniona gosta upućuje na činjenicu da termička stabilnost kompleksa vidno ovisi o dimenzijama aniona gosta. Ovisnosti temperatura izotropizacije i dekompozicije o duljini presjeka aniona gosta određene su linearnom regresijom, što znači da s porastom duljine molekule, termička stabilnost pada, vidljiva kroz linearan pad temperatura izotropizacije i dekompozicije:

$$T_i/K = 542,5 - 62,1 l_a \quad (R = 0,9405) \quad (29),$$

$$T_d/K = 488,5 - 23,2 l_a \quad (R = 0,9521) \quad (30).$$

Isto tako, usporedba kationa gosta ukazuje na više temperature izotropizacije i dekompozicije (slika 150) kompleksa s kalijem (18C6·KP) u odnosu na komplekse s natrijem. Bitno veća termička stabilnost kompleksa 18C6·KP može se objasniti visokom selektivnošću 18C6 etera pri vezanju kationa. Naime poznato je da selektivnost krunastih etera proizlazi iz veličine same šupljine etera koja ima svojstvo primanja kationa određenog radijusa, sposobnosti cikličkog kostura da gradi koordinacijsku šupljinu, te tako optimizira interakciju sa kationom, i konformacijske fleksibilnosti molekule da se koordinira i prilagodi gostu.^{11,12,159–163} Prema pravilu ionskog radijusa kationa i veličini šupljine krunastog etera, 18C6 domaćinu više odgovaraju spojevi s kalijem, budući da isti najbolje interkalira u šupljinu 18C6 etera.¹⁶⁰ Takvo vezanje po principu ključ – brava¹⁶⁰ rezultiralo je izrazito visokom stabilnošću adicijskog kompleksa 18C6·KP, što se i vidi kroz termička svojstva. S druge strane, vezanje natrijevog kationa i 18C6 etera, uz relativno dobru interkalaciju kationa, potpomaže konformacijska prilagodba samog domaćina,¹⁶⁰ što rezultira stabilnim kompleksima 18C6·NaCh, 18C6·NaDS i 18C6·NaDBS, no ipak u odnosu na kompleks s kalijem, manje otpornima na temperaturne promjene.

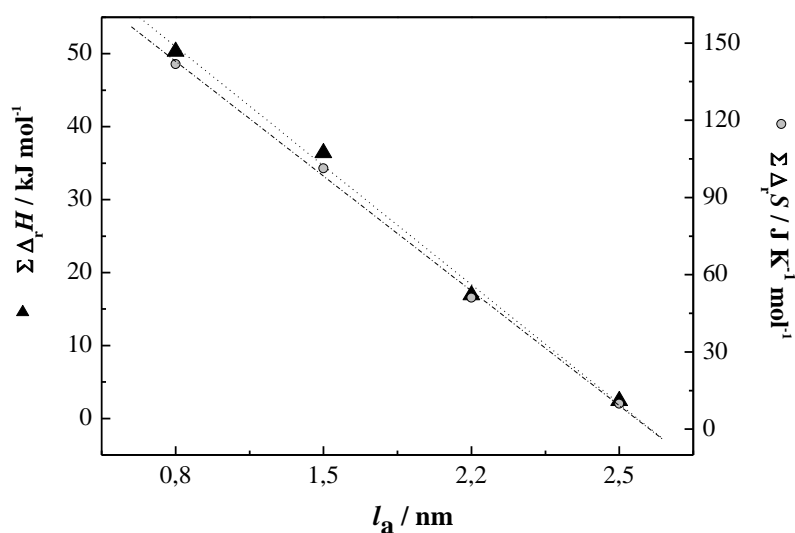
Na slici 151 prikazane su krivulje ovisnosti ukupnih promjena reakcijske entalpije, $\Sigma\Delta_r H$ i entropije, $\Sigma\Delta_r S$ faznih prijelaza o tipu individualne anionske komponente, odnosno o duljini presjeka l_a . Pri tome treba uzeti u obzir da promjena termodinamičkih parametara zadnjih faznih prijelaza tj. izotropizacije nisu uključene u račun, budući da je za kompleks 18C6·KP detektiran paralelan raspad kompleksa i dotični fazni prijelaz, a to može dovesti do krivih zaključaka tijekom usporedbe termodinamičkih parametara. Ovisnosti ukupnih promjena termodinamičkih parametara faznih prijelaza pojedinog kompleksa o duljini presjeka aniona

gosta određene su linearnom regresijom. Iz usporedbi proizlazi da ukupna promjena termodinamičkih parametara faznih prijelaza za pojedini adicijski kompleks linearno pada u nizu $18C6 \cdot KP > 18C6 \cdot NaCh > 18C6 \cdot NaDS > 18C6 \cdot NaDBS$:

$$\Sigma \Delta_r H / \text{kJ mol}^{-1} = 67,30 - 16,32 l_a \quad (R = 0,9979) \quad (31),$$

$$\Sigma \Delta_r S / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1} = 187,50 - 44,59 l_a \quad (R = 0,9991) \quad (32),$$

što znači da ukupna promjena reakcijske entalpije i entropije faznih prijelaza pada s veličinom, točnije duljinom aniona gosta, odnosno s većom molekulom gosta potrebno je manje toplinske energije za fazne prijelaze.



Slika 151. Grafički prikaz ovisnosti ukupne promjene reakcijske entalpije ($\Sigma \Delta_r H$, puni trokut), i ukupne promjene reakcijske entropije ($\Sigma \Delta_r S$, puni krug) faznih prijelaza pojedinog kompleksa, o duljini presjeka aniona gosta, l_a .

Svi istraživani adicijski kompleksi na RT formiraju strukture nalik na dvosloj. Ono što ih razlikuje jesu doprinosi raznih faktora pakiranja koji uključuju tip, geometriju i veličinu anionskog dijela molekule gosta, veličinu kationa gosta, steričke smetnje kao posljedice veličine molekula, te koordinacijska veza između domaćina 18C6 i kationa molekule gosta, i međumolekulske interakcije koje dodatno stabiliziraju strukturu. Najveća količina potrebne toplinske energije za fazne prijelaze kompleksa 18C6-KP može se objasniti znatno kompaktnijim slojevitim pakiranjem molekula unutar kristalne rešetke, kao posljedica manje

molekule aniona gosta, bez ili relativno male pojave steričkih smetnji, bez dodecilnih lanaca koje strukturu čine fleksibilnijom, a u obzir dolaze i prethodno spomenuta interkalacijska kompatibilnost kalija i 18C6, koja strukturu čini dodatno stabilnom. Pikratni anioni posjeduju sposobnost formiranja jakih $\pi \cdots \pi$ interakcija između susjednih aromatskih prstenova,^{121,347} a centralni kisikov atom i nitro grupe omogućavaju formiranje intramolekulskih vodikovih veza.^{121,230,296,348} Sve to za posljedicu ostavlja i više temperature faznih prijelaza, te veću količinu potrebne toplinske energije kako bi se struktura razorila, što znači da je ista termički stabilnija u odnosu na druge komplekse, a to je u skladu i s prethodno dobivenim podacima prikazanim na slici 150. Pakiranje u slojeve kompleksa 18C6 i kolatnih molekula stabilizirano je, uz hidrofobne interakcije nepolarnih, rigidnih steroidnih kostura, isprepletenom i gustom mrežom vodikovih veza između susjednih hidroksilnih grupa kao posljedice prisustva triju hidroksilnih grupa po jednoj molekuli NaCh.^{44,114} S druge strane, uvođenje u strukturu potpuno drugačije anionske PAT NaDS i NaDBS, uz vodikove veze čijih je centara manje u odnosu na prethodnu molekulu KP, unutar strukture djeluju i slabije hidrofobne interakcije u sloju linearnih odnosno razgranatih dodecilnih lanaca. Hidrofobne interakcije doprinose gušćem, bližem pakiranju lanaca,¹²⁴ ali uz mogućnost određenog stupnja fleksibilnosti lanaca. Otežano pakiranje alkilnih lanaca unutar kristalne rešetke koje je uzrokovano mogućim konfiguracijama pojedine jedinice lanca,¹⁹² potencijalno uzrokuje steričke smetnje, koje su vrlo vjerojatno veće kod razgranatog lanca (18C6·NaDBS),³⁴⁹ a što dodatno doprinosi manje kompaktnom, fleksibilnijem dvoslojnom molekulskom sklopu. U skladu s time, za fazne prijelaze potrebna je znatno manja količina energije koja bi potaknula molekulska gibanja, rotacije oko veza i promjene konformacije molekula, a time i slabljenje i pucanje veza, te se kao posljedica javlja i manja promjena entropije.

Skлонost polimorfnim prijelazima kruto-kruto kod kompleksa 18C6·KP i 18C6·NaCh, te sklonost formiranju LC mezofaza kod kompleksa s natrijevim solima anionskih PAT također je posljedica arhitekture nastalog molekulskog sklopa, ali većim dijelom dominacije molekule gosta u promociji polimorfizma i mezomorfizma. Promocija termotropnog mezomorfizma razlikuje se u tipu nastalih mezofaza; od kiralne nematičke faze 18C6·NaCh, do smektičkih mezofaza 18C6 kompleksa s NaDS i NaDBS, koji je sklon i termotropnom polimorfizmu. Stabilnost mezofaza isto tako ovisi o tipu molekule koji sudjeluje u strukturi, pa se tako uočena kiralna nematička faza proteže kod 18C6·NaCh u temperaturnom rasponu od 10 K, dok su smektičke faze 18C6·NaDS i 18C6·NaDBS stabilne oko 16 K odnosno 28 K. Sklonost

formiranja Sm mezofaza u kompleksima 18C6·NaDS i 18C6·NaDBS u skladu je s poznatom činjenicom da se stabilni LC dvoslojevi formiraju kada je broj ugljikovih atoma unutar alkilnog lanca PAT najmanje osam, a sklonost i stabilnost raste s porastom duljine lanca, naročito onih s brojem ugljikovih atoma između 10 i 18.²¹⁹ Suprotno tome, kraći postrani ugljikovodični lanac molekule i kiralnost molekule NaCh potiču stvaranje N* faze tijekom termičkog tretmana 18C6·NaCh, iako sam NaCh ne pokazuje svojstvo mezomorfizma. Izostanak mezomorfni svojstava kod kompleksa 18C6·KP posljedica je i dominantne uloge pikratne molekule da formira izrazito stabilnu 3D mrežu vodikovih veza, zbog čega su molekulska gibanja ograničena.^{121,230} S druge strane, kod kompleksa 18C6·NaDS i 18C6·NaDBS, blago povišenje temperature potiče termička gibanja u vidu konformacijskih promjena alkilnih lanaca uzorkovanih rotacijom -CH₂- jedinica oko jednostruke veze,^{192,196,197} a s daljnim povišenjem temperature molekulska gibanja i vibracije uzrokuju potpuni gubitak uređenosti unutar slojeva što favorizira stvaranje LC faza.^{192,196,197}

Prema dobivenim rezultatima može se zaključiti da uz kation gosta, kemijska priroda same anionske komponente, njena geometrija a posljedično tome i njeno pakiranje, te svojstva koja ona sama kao individualna komponenta posjeduje, a isto tako i odgovarajuća kombinacija domaćina i gosta, znatno utječu na strukturu rezultirajućeg sklopa, time i na njegovu stabilnost i termičko ponašanje.

§ 5. ZAKLJUČAK

Spontana transformacija nežive tvari u žive subjekte rezultat je kontinuiranih evolucijskih predbioloških procesa, povezanih s porastom molekulske i supramolekulske organizacije. Područje supramolekulske kemije snažno doprinosi razvoju istraživanja i primjenama na području medicine, biologije i kemije, kao i znanstvenom razumijevanju života, zdravlja, dijagnostike i terapije. Ovom području pripadaju i molekule PAT, zbog svojstva spontane samoorganizacije u razne supramolekulske agregate. Glavne pokretačke sile supramolekulske organizacije jesu entropijski faktori i interakcije tipa elektrostatskih, van der Waals-ovih sila, hidrofobnih interakcija te vodikovih veza. Nastale produkte u pravilu karakterizira prisutnost amfotropnih svojstava, tj. pokazuju i liotropna i termotropna mezomorfna stanja, ili jedno od navedenih.

Kolna kiselina, odnosno 3α -, 7α -, 12α -trihidroksi- 5β -kolan-24-ska kiselina (HCh) je tipična anionska steroidna PAT, prisutna u organizmima svih sisavaca u obliku brojnih žučnih soli, od kojih je poznatiji natrijev kolat. Jedinstvena facijalna amfifilnost, kiralnost i asimetričnost omogućava ovakvim molekulama diktiranje svojstava asocijacije i agregiranja, gost-ovisni polimorfizam, te formiranje kompleksnih hijerarhijskih struktura unutar kristalnih formi. Stoga je za ovu doktorsku disertaciju provedena sinteza spojeva baziranih na kolnoj kiselini, HCh ili natrijevom kolatu, NaCh, tako da su komponente i uvjeti za interakciju s raznim istraživanim PAT podešeni tako da se omogući samoorganizacija u hibridne supramolekulske membrane, kao novih potencijalno funkcionalnih materijala. U skladu s time, sintetizirane su: 1) odgovarajuće katanionske PAT, 2) metaloamfifili i 3) gost – domaćin kompleksi.

1) Sintetizirani katanionski kolati su amfifilni spojevi nastali međudjelovanjem kationske komponente, kvaterne amonijeve soli ili n -dodecilmiridinijevog kationa, s anionskom amfifilnom komponentom NaCh, u ekvimolnim udjelima pri konstantnoj temperaturi i tlaku, uz uklonjene anorganske protuione. Struktura ovakvih PAT se bazira na elektrostatskim interakcijama između neprotonirane karboksilne grupe kolatnog aniona i kvaternog amonijevo kationa odgovarajuće kationske PAT. Unutar prve podskupine kruti katanionici međusobno se razlikuju u kationskom dijelu molekule, odnosno u broju n -dodecilnih lanaca na istoj amonijevoj grupi (n_c), tako da razlikujemo dodeciltrimetilamonijev kolat (DTA–Ch, $n_c = 1$), didodecildimetilamonijev kolat (DDA–Ch, $n_c = 2$), tridodecilmetilamonijev kolat

(TDMA–Ch, $n_c = 3$). Drugu podskupinu katanionskih kolata karakterizira porast broja amonijevih grupa (n_h), a posljedično i porast broja n -dodecilnih lanaca, u okviru čega su istraživani dimer dikolat (Dimer–Ch, $n_h = 2$), trimer trikolat (Trimer–Ch, $n_h = 3$), i tertamer tetrakolat (Tetramer–Ch, $n_h = 4$). Ovi katanionici se razlikuju od dodecilpiridinijevog kolata (DPy–Ch) prema vrsti ionske grupe, pa je uz kolat unutar treće podskupine, sintetiziran dodecilpiridinijev 4-(1-pentilheptil)benzensulfonat (DPy–DBS) i dodecilpiridinijev pikrat (DPy–P). Cilj ovog dijela disertacije bio je objasniti utjecaj broja lanaca (n_c) i broja ionskih grupa (n_h), vrste kationskih te anionskih polarnih grupa na fazne prijelaze te arhitekturu samoorganizirajućeg sklopa. Dotičnim spojevima istražena je struktura, i termičko ponašanje, u smislu ispitivanja termičke stabilnosti, faznih prijelaza i pripadnih termodinamičkih parametara, sklonosti kompleksnom polimorfizmu i stvaranju strukturnih varijeteta, sklonosti formiranja mezofaznih struktura i tipa mezofaze. Termička svojstva uspoređivana su s odgovarajućim svojstvima kationskih PAT, koje su zapravo halogenidni analozi ovih katanionika, a korištene su u njihovoj sintezi.

DTA–Ch, DDA–Ch, TDMA–Ch, DPy–Ch, DPy–DBS i DPy–P potvrđeni su kao spojevi udjela kationske i anionske komponente 1 : 1, dok je utvrđeni odnos kation : anion = 1 : 2 za Dimer–Ch, 1 : 3 za Trimer–Ch, odnosno 1 : 4 Tetramer–Ch. Većina sintetiziranih katanionskih kolata formiraju igličasti precipitat, koji se sastoji od još sitnijih niti, i raste samo u duljinu, što onemogućava uspješnu pripremu monokristala za detaljniju strukturnu analizu. Prema metodi WAXD pretpostavlja se prisutnost samo jedne molekule katanionika Trimer–Ch i Tetramer–Ch, zatim približno dvije molekule TDMA–Ch, dvije molekule DDA–Ch i Dimer–Ch u jediničnoj ćeliji, dok jedinična ćelija DTA–Ch najvjerojatnije sadrži četiri molekulske jedinice, pri čemu većina kristalizira u triklinskom sustavu, prostornoj grupi $P1$, osim DTA–Ch i Tetramer–Ch koji su monoklinski (prostorna grupa $P2$). Katanionske PAT DTA–Ch, DDA–Ch, TDMA–Ch i Dimer–Ch formiraju nešto slabije uređene atipične dvoslojne kristalne strukture, s najvjerojatnije mogućim pakiranjem u tipu "sendviča". Debljina dvosloja linearno raste s brojem n -dodecilnih lanaca, kao posljedica izvjesne ukošenosti ugljikovodičnih lanaca PAT između slojeva ionskih grupa, njihove djelomične uklopljenosti u organizaciji strukture, promjene konformacije n -dodecilnih lanaca, ili uslijed kombinacije svih pojedinih faktora.

Termičko ponašanje ispitivanih katanionskih kolata funkcija je strukture nastalog sklopa, ali i utjecaja strukture i termičkih svojstava kvaternog amonijevog kationa koji se koristi u

sin-tezi, te manjim dijelom kolatnog aniona. Individualne katanionske PAT bazirane na kolatu razlikuju se po broju i tipu faznih prijelaza, sklonosti polimorfnim promjenama ili formiranju strukturnih varijeteta, zatim sklonosti termotropnom mezomorfizmu i tipu smektičkih (Sm) faza, sklonosti degradaciji paralenoj s izotropizacijom koja je uočena kod DDA–Ch i Dimer–Ch, sklonosti usporenoj kristalizaciji s formiranjem Sm ili kristalnih faza. Porastom kompleksnosti strukture unutar skupine kolata s rastućim brojem n -dodecilnih lanaca gasi se sklonost polimorfizma krutine, dok porast kompleksnosti strukture s rastućim brojem amonijevih grupa uzrokuje izražene strukturne promjene u krutini koje obuhvaćaju stvaranje strukturnih varijeteta. Sklonost termotropnom mezomorfizmu uočena je kod svih uzoraka u obje grupe istraživanih kolata, ali se promocija mezomorfizma razlikuje u tipu Sm mezofaza tako da su detektirane SmA i SmC faze, i u enantiotropnim svojstvima, koja su uočena kod DTA–Ch, TDMA–Ch i Trimer–Ch.

U usporedbi s halogenidnim analogima, struktura katanionskih kolata termički je stabilnija, što se očitivalo kroz više temperature faznih prijelaza katanionskih PAT. Iznimno, Trimer–Ch i Tetramer–Ch su manje stabilni od kationskih "roditeljskih" PAT, što je posljedica geometrijskih faktora i smetnji izazvanih zamjenom bromidnih aniona s tri odnosno četiri velika kolatna aniona, vlastitih hidrofилno-hidrofobnih svojstava, koji onemogućavaju uredno uklapanje u cijelu strukturu.

Temperature izotropizacije i ukupne promjene termodinamičkih parametara slijede polinomnu ovisnost o ukupnom broju n -dodecilnih lanaca, n_c , odnosno vrijednosti rastu s porastom broja n -dodecilnih lanaca do dvolančanog kolata, a zatim padaju kod trolančanog kolata. Neočekivano niža temperatura izotropizacije za TDMA–Ch rezultat je manje gustog pakiranja tri fleksibilna dodecilna lanca i njihovog uvećanog konformacijskog nereda, te rezultirajućih steričkih smetnji, pri čemu se umanjuje efekt van der Waalsovih interakcija između lanaca. Stabilizaciji strukture dvolančane katanionske molekule DDA–Ch dodatno doprinosi i geometrija molekule s parnim brojem n -dodecilnih lanaca, parnim brojem metilnih skupina i kolatnim anionom. Pri tome je za povećanje termičkih gibanja unutar takve strukture potrebna veća količina toplinske energije, u odnosu na druga dva katanionika. Problem formiranja uređenije, kompaktnije strukture vidi se i kroz usporenu kristalizaciju iz taline u ciklusu hlađenja, koja za DTA–Ch počinje trenutno ali traje 48 h, dok za TDMA–Ch kristalizacija počinje nakon dvadesetak, a završava nakon 24 h.

Povećanje stupnja oligomerizacije katanionskih kolata, n_h , uzrokuje linearan pad temperature izotropizacije, kao posljedice geometrije dimernih i oligomernih kolata. Vezanje sve većeg broja kolatnih aniona u strukturu koja sadrži sve veći broj ionskih grupa, a posljedično tome i veći broj n -dodecilnih lanaca, uzrok je sve nepovoljnijih steričkih utjecaja, koji onemogućavaju potpuno uklapanje komponenti u slojevitu strukturu, a time čvrsto i termički stabilno pakiranje katanionika, što onda uzrokuje i pad temperatura u spomenutom nizu. Ukupne promjene termodinamičkih parametara faznih prijelaza neznatno padaju u nizu do Trimer–Ch, a zatim raste s ukupnim brojem amonijevih grupa, i posljedično tome, brojem n -dodecilnih lanaca, odnosno do Tetramer–Ch. Povećanje vrijednosti ukupne promjene reakcijske entropije posljedica je povećanog nereda unutar strukture cijelog katanionskog sklopa tijekom termičkog ciklusa. Što je struktura kompleksnija, to je potrebna veća toplinska energija za njeno razaranje, a time i entropija raste zbog povećanih termičkih gibanja. Sve kompleksnija arhitektura, bliža polimernoj, uzrokuje otežano sparivanje naboja i formiranje kristalne rešetke nakon termičke obrade uzoraka, koje s uvođenjem amonijevih grupa u kationsku PAT postaje znatno sporije u odnosu na katanionike s varirajućim ukupnim brojem n -dodecilnih lanaca, a traje 48 h, odnosno 72 h, kod katanionika Trimer–Ch odnosno Tetramer–Ch.

Uvođenje u strukturu potpuno drugačije ionske grupe kvaterne amonijeve soli, bitno mijenja termička svojstva katanionskog kolata, tako da istraženi DPy–Ch u usporedbi s DTA–Ch, posjeduje nižu temperaturu izotropizacije, te gubi sklonost polimorfim promjenama i termotropnom mezomorfizmu. Termičko ponašanje DPy–Ch jednim dijelom je posljedica delokaliziranog pozitivnog naboja unutar cijelog aromatskog sustava piridinja, koji doprinosi većem radijusu ionske grupe, i manjoj gustoći naboja od alkilamonijeve grupe, a oslabljuje elektrostatsku interakciju između dodecilpiridinijevog kationa i kolatnog aniona. Kao posljedica nastupa narušavanje strukture u jednom koraku jer se osim termičkih gibanja u sloju dodecilnih lanaca, istovremeno javljaju i vibracije u sloju ionskih grupa, što dovodi do taljenja kao jedinog uočenog faznog prijelaza.

Dominantan utjecaj anionskog konstituenta na strukturalna i termička svojstva vidljiv je u grupi spojeva baziranih na dodecilpiridinijevom kationu i to kroz dekompoziciju paralelnu s izotropizacijom kod DPy–Ch, termotropni mezomorfizam i polimorfizam u tipu smektčkih faza kod DPy–DBS, uočenu temperaturnu histerezu, kristalizaciju u formi sabljastih tekstura i taljenje bez prethodnih polimorfim promjena i formiranja mezofaza kod DPy–P. Još jedan

faktor koji treba razmotriti jest simetričnost odnosno asimetričnost molekule po pitanju duljine lanaca. Naime, DPy–DBS se može smatrati simetričnim katanionikom, a duljina razgranatog lanca kompenzirana je benzensulfonatnom grupom anionskog dijela molekule, što znači da se oba lanca mogu smatrati dodecilnima, a to uzrokuje kompleksno termičko ponašanje s po nekoliko faznih prijelaza.

Raznoliko termičko ponašanje istraživanih katanionskih spojeva upućuje na relativno kompleksno i uzajamno međudjelovanje geometrijskih i strukturnih faktora molekula odnosno pakiranja lanaca i/ili steroidnog kostura te pripadajućih ionskih grupa, veličine, tipa i kemijske priroda ionskih grupa, broja alkilnih lanaca te faktora simetrije hidrofobnih dijelova molekule, zatim elektrostatskih interakcija i hidrofilno-hidrofobnih ravnoteža koje djeluju u slojevima. Isto tako, prisutni su i utjecaji kationskih i anionskih komponenti koji čine molekulu, pri čemu uvijek jedna većim dijelom pokazuje dominaciju i promovira termička svojstva individualne komponente.

2) Nastajanje metaloamfilnih kompleksa bazira se na interakcijama mono-, di- ili viševalentnih metalnih kationa, i odgovarajućeg broja kolatnih aniona. Sintaza je provedena interakcijom ekvimolnih koncentracija NaCh i (Ca(II) i Ba(II)) ili nitrata (Ag(I) i La(III)), te neutralizacijom metalnog oksida (Ag(I)) ili hidroksida (Ca(II) i Ba(II)) s HCh, isto tako u ekvimolnim koncentracijama ishodnih otopina. Cilj ovog dijela doktorata bio je objasniti specifični utjecaj metode pripreme sustava i dotičnog metalnog kationa, te variranih koncentracija komponenata na fizikalno-kemijska svojstva, strukturu i morfologiju metaloamfifila. Kako bi se objasnio utjecaj koncentracije, dodatno su se pripremali sustavi konstantne koncentracije CaCl_2 i varirajuće koncentracije NaCh, te sustavi raznih ekvimolnih koncentracija $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ i NaCh.

Metode sinteze utječu na morfologiju uzoraka metaloamfifila. Međudjelovanje NaCh i metalnih nitrata ili klorida, uzrokuje formiranje hidrogelova $\text{Ag}-\text{Ch}^G$, $\text{Ba}-\text{Ch}^G$, $\text{Ca}-\text{Ch}^G$ i $\text{La}-\text{Ch}^G$, dok su neutralizacijom metalnih oksida ili hidroksida HCh formirani kompleksi praškaste konzistencije: $\text{Ag}-\text{Ch}^N$ i $\text{Ca}-\text{Ch}^N$. Za geliranje je vrlo bitan tip odnosno struktura molekule, što struktura kolatne molekule omogućava svojom facijalnom hidrofilno-hidrofobnom ravnotežom, uz istovremenu prisutnost hidrofobnog steroidnog kostura i hidrofilnih polarnih grupa, pri čemu hidroksilne grupe preferiraju formiranje guste mreže vodikovih veza, i doprinose stabilizaciji gela. Međutim, precipitacija kao posljedica neutralizacije s HCh, upućuje i na bitan utjecaj pH vrijednosti sustava, koja je u gelovima

iznosi pH ~ 7, dok je u sustavima s formiranim precipitatom pH ~ 5,0. U sustavima metalnih soli i NaCh postoji ravnoteža HCh i NaCh, koja međudjelovanje komponenti vodi ili smjeru agregacije i precipitacije ili geliranja. To znači da u kiselijem području taloži kolna kiselina (pH < 6,5) i razara gel formiranjem precipitata. pH vrijednost bliža neutralnoj u sustavima metalnih soli i NaCh onemogućava protonaciju kolatnog aniona, time i precipitaciju HCh, a to rezultira stabilnim hidrogelovima. U formiranim hidrogelovima uočena je pojava Schlieren i Grandjean tekstura koje su odlika kolesteričkih faza, što potvrđuje dominantan utjecaj kolatne kiralne molekule, a u kompleksima s metalima uzrokuje pojavu specifičnog tipa liotropnih mezofaza.

Vrijeme starenja sustava također utječe na morfologiju gela, tako neposredno po sintezi prevladavaju grudičaste tvorevine, 3 – 4 sata nakon sinteze gel postaje gušći, a nakon 24 sata su vidljive ravne, i većim dijelom savijene iglice, dok 5 dana kasnije, mrežu gela čine prevladavajuće ravne, nesavijene i deblje iglice. Debljina iglica praškastih, polikristalnih uzoraka se ne mijenja, dok im s vremenom duljina raste, a iglice su pune i građene od niza međusobno isprepletenih i spojenih niti. Promjena morfologije gela i rezultirajuća deblja vlakna i kod praškastih i kod gelirajućih metaloamfifila, rezultat su sklonosti kolatnih molekula da formiraju hijerarhijske strukture, mehanizmom prelaska bimolekulskog sklopa u spiralne nakupine međusobnim povezivanjem molekula u cikličku mrežu pomoću vodikovih veza, što omogućava daljnje povezivanje u veće i deblje snopove tzv. tercijarnih i kvaternih struktura, vrlo sličnim onima kod proteina.

Zagrijavanje vlažnog gela uzrokuje njegovu dehidraciju, pri čemu se ne narušava mrežasta struktura, ali se stvara umreženiji i kompaktniji gel s debljim iglicama koja podsjećaju na deblja vlakna. S aspekta termičkog ponašanja, metaloamfifili u obliku gela i praha ne ukazuju na polimorfne promjene i promjene povezane s formiranjem termotropnih mezofaza, već povišenje temperature prati taljenje i kompletna dekompozicija uzoraka.

Na temelju elementne i TGA-DTA analize pretpostavljene su strukture metaloamfifila, a dodatno su strukture Ba–Ch^G i La–Ch^G uspoređene i potvrđene DFT računom. Separacija antisimetričnih i simetričnih isteznih IR vibracija COO⁻ grupe upućuje na bidentantni koordinacijski mod kolatnog aniona s metalnim ionom, odnosno nastajanje kelatnih kompleksa. U kompleksu La–Ch^G nitratni ligand koordinira La³⁺ ion, također u bidentantnom modu. Strukture metaloamfifila variraju po pitanju omjera vezanja metala i kolata, ali se ne razlikuju obzirom na metodu sinteze, što znači da je u Ag–Ch kompleksima zadržan omjer Ag

: Ch = 1 : 1, kod Ba–Ch^G omjer Ba : Ch = 1 : 1, zatim kod Ca–Ch omjer Ca : Ch = 1 : 1, dok kod La–Ch^G dva kolatna aniona koordiniraju La³⁺ ion. Strukture gelirajućih kompleksa sadrže odgovarajući broj molekula vode, koje su u koordinaciji s centralnim metalnim ionom, ili su uključene u kristalno pakiranje formiranjem vodikovih veza. Svi metaloamfilni kompleksi formiraju uređene ili manje uređene strukture nalik na dvosloj, kao osnovne obrasce pakiranja unutar kompleksnijih hijerarhijskih struktura.

Bitna razlika kolatnih metaloamfila u odnosu na katanionske kolate je sposobnost koordinacije kolatnog aniona s metalnim kationom. Metalni kation stvara koordinacijsku vezu s većim brojem aniona, a može rezultirati formiranjem nestehiometrijskog kompleksa s obzirom na organski (kolatni) anion, bez obzira na ekvimolne uvjete sinteze, a koja, u slučaju katanionika po već poznatom principu doprinosi stehiometrijskom vezanju s obzirom na kolatni anion. Kompozicija reakcijske smjese bitno utječe na slijed interakcija i dobiveni rezultirajući kompleks. Uz prirodu i građu odgovarajuće žučne soli, koja kao konvencionalna PAT ovisno o koncentraciji omogućava formiranje raznih supramolekulskih vrsta, jedan od bitnijih faktora je i sama priroda metalnog iona tj. njegov ionski radius i potencijal. Dodatni faktor koji je može utjecati na strukturu kompleksa viševalentnih metala i kolatnih molekula, naročito u slučaju interakcije s trovalentnim La, jest arhitektura i veličina kolatnog aniona. Steričke smetnje uzrokovane većim brojem takvih aniona u blizini kationa, onemogućavaju interakciju tri kolatna aniona s La³⁺ ionom, pa će tako i kod krutine utjecati na pakiranje unutar kristalne rešetke.

Sustavi s varirajućim koncentracijama CaCl₂ i NaCh ukazuju na varirajući sastav s koncentracijama ishodnih otopina komponenata u području formiranja gelova, ali je koordinacija kolatnog aniona s Ca²⁺ i dalje bidentantna. Porast koncentracije NaCh unutar grupacije uzoraka jednake koncentracije CaCl₂, raste sposobnost geliranja i dobiva se gušći gel. Isto tako, sposobnost stvaranja hidrogelova i formiranje obilnih, gustih te stabilnijih gelova raste s porastom koncentracije obje komponente. Variranje totalnih koncentracija La(NO₃)₃ i NaCh u ekvimolnim uvjetima potvrđeno je nastajanje La(Ch)₂NO₃ kompleksa, s bidentantnim koordinacijskim modom kolatnog aniona i monodentantnim koordinacijskim modom nitratnog iona. Porast ekvimolnih koncentracija La(NO₃)₃ i NaCh, uzrokuje formiranje sve gušćih hidrogelova.

3) Adicijski kompleksi baziraju se na 18-kruna-6 eteru, 1,4,7,10,13,16-heksaciklooktadekanu, koji ima ulogu domaćina. Reakcijama adicije u šupljinu etera

interkalirali su i koordinacijski se povezali s domaćinom četiri strukturno različite molekule gosta, od kojih su tri natrijeve soli anionskih PAT, a četvrta molekula gosta kalijev pikrat, koji posjeduje određenu hidrofилно-hidrofobnu ravnotežu, no ne smatra se konvencionalnim amfifilom. Na ovaj način su dobiveni 1 : 1 adicijski kompleksi 18-kruna-6 eter – natrijev kolat, 18C6·NaCh; 18-kruna-6 eter – natrijev 4-(1-pentilheptil)benzensulfonat, 18C6·NaDBS; 18-kruna-6 eter – natrijev *n*-dodecilsulfat, 18C6·NaDS i 18-kruna-6 eter – kalijev pikrat, 18C6·KP. U ovom dijelu doktorata cilj je bio ispitati utjecaj pojedinog kationa gosta, te utjecaj pripadnih aniona na ispitivana svojstva rezultatnih kompleksa. Tako je kompleksima istražena struktura na sobnoj te na povišenim temperaturama, ispitana je njihova termička stabilnost, fazni prijelazi te sklonost i uvjeti formiranja mezofaza.

Svi istraživani adicijski kompleksi na sobnoj temperaturi formiraju strukture nalik na dvosloj. Ono što ih razlikuje jesu doprinosi raznih faktora pakiranja koji uključuju tip, geometriju i veličinu anionskog dijela molekule gosta, veličinu kationa gosta, steričke smetnje kao posljedice veličine molekula, koordinacijska veza između domaćina 18C6 i kationa molekule gosta, te međumolekulske interakcije koje dodatno stabiliziraju strukturu.

Termička svojstva bitno se razlikuju kod svakog pojedinog kompleksa, a očituju se u razlici njihove termičke stabilnosti, broju i tipu faznih prijelaza te sklonosti polimorfizmu i termotropnom mezomorfizmu. Sklonost polimorfnim prijelazima kod kompleksa 18C6·KP i 18C6·NaCh, te formiranju LC mezofaza kod kompleksa s natrijevim solima anionskih PAT je posljedica arhitekture nastalog sklopa, ali većim dijelom dominacije molekule gosta u promociji polimorfizma i mezomorfizma. Tip mezofaze varira s tipom molekule gosta; kiralna nematička faze detektirana je kod 18C6·NaCh, a smektičke mezofaze kod 18C6·NaDS i 18C6·NaDBS.

Usporedba kationa gosta ukazuje na više temperature izotropizacije i dekompozicije kompleksa s kalijem u odnosu na komplekse s natrijem. Bitno veća termička stabilnost kompleksa 18C6·KP posljedica je bolje interkalacije iona K u šupljinu 18C6 etera, što dovodi do vezanja po principu ključ – brava i izrazito visoke stabilnosti adicijskog kompleksa 18C6·KP. Vezanje iona natrija i 18C6 etera, uz relativno dobru interkalaciju kationa, potpomaže konformacijska prilagodba samog domaćina, što rezultira stabilnim kompleksima 18C6·NaCh, 18C6·NaDS i 18C6·NaDBS, no ipak u odnosu na kompleks s kalijem, manje otpornima na temperaturne promjene.

Termička stabilnost kompleksa vidno ovisi o dimenzijama aniona gosta tako da s porastom duljine molekule termička stabilnost pada, što se očituje linearnim padom temperatura izotropizacije i dekompozicije u nizu: $18C6 \cdot KP > 18C6 \cdot NaCh > 18C6 \cdot NaDS > 18C6 \cdot NaDBS$. Uz interkalacijsku kompatibilnost K i $18C6$ etera, najveća količina potrebne toplinske energije za fazne prijelaze kompleksa $18C6 \cdot KP$ rezultat je znatno kompaktnijeg slojevitog pakiranja molekula unutar kristalne rešetke. To je posljedica manje dimenzije molekule aniona gosta, relativno niske pojave steričkih smetnji, sposobnosti formiranja jakih $\pi \cdots \pi$ interakcija između susjednih aromatskih prstenova, te prisutnosti centralnog kisikovog atoma i nitro grupa koji omogućavaju kvalitetno formiranje vodikovih veza. U strukturi $18C6 \cdot NaDBS$ i $18C6 \cdot NaDS$, uz vodikove veze djeluju i slabije hidrofobne interakcije u sloju linearnih odnosno razgranatih dodecilnih lanaca, koje doprinose gušćem, bližem pakiranju lanaca, ali uz mogućnost određenog stupnja njihove fleksibilnosti. Otežano pakiranje alkilnih lanaca unutar kristalne rešetke potencijalno uzrokuje steričke smetnje, koje su veće kod razgranatog lanca $18C6 \cdot NaDBS$ a što dodatno doprinosi manje kompaktnom slojevitom molekulskom sklopu. U skladu s time, za fazne prijelaze potrebna je znatno manja količina energije koja bi potaknula molekulsku gibanja, rotacije oko veza i promjene konformacije molekula, a time i slabljenje i pucanje veza, te se kao posljedica javlja i manja promjena reakcijske entropije.

Istraživanje termičkih i strukturnih svojstva kolatnog aniona kao građevne jedinice novih supramolekulskih sklopova, u kombinaciji s brojnim kationskim fragmentima doprinijelo je boljem razumijevanju utjecaja raznih faktora koji utječu na svojstava ovih vrsta spojeva. Prikladnim izborom eksperimentalnih tehnika istražene su i dobivenim podacima objašnjene specifičnosti vezane uz različitost brojnih vrsta molekula reaktananta suprotnih elektrostatskih naboja (veličina, strukturne karakteristike, fleksibilnost, stupanj izraženosti njihove hidrofilne odnosno hidrofobne prirode, izbor protuiona, vrsta i karakter metalnih iona), što sve rezultira kompleksnim slojevitim pakiranjem rezultatnih molekula. Ta kompleksnost je rezultat prostornog izmjenjivanja pozitivno i negativno nabijenih dijelova kationijskih i metalo-amfifilnih molekula u trodimenzijskom prostoru, ili pretežno dvodimenzijskog pakiranja pri povišenim temperaturama, u skladu s termodinamičkim zakonima sustava s delikatnim hidrofilno-hidrofobnim ravnotežama. Eksperimenti s krunastim eterima proširili su polje istraživanja kompleksiranja i supramolekulske kemije, čime je omogućen daljnji dizajn i fino podešavanje svojstava novih materijala sa specifičnom strukturom, odabirom kationa i

krunastog etera, ali i varijacijom anionske prirode gosta. Ovaj doktorat proširio je dosadašnje znanje o povezanosti geometrije komponenata, njihovih međudjelovanja i arhitekture rezultatnog spoja, što posljedično omogućava lakši i ciljani izbor komponenata za sintezu materijala potencijalno uporabnih svojstava.

§ 6. POPIS OZNAKÂ, KRATICÂ I SIMBOLÂ

a_o	optimalna/minimalna površina koju zauzima molekula PAT na međupovršini asocijat/otopina
aerosol-OT	natrijev bis(2-etilheksil)sulfosukcinat
Ag–Ch ^G	kompleks dobiven interakcijom natrijevog kolata i Ag(I) nitrata
Ag–Ch ^N	kompleks dobiven neutralizacijom Ag(I) oksida kolnom kiselinom
Ba–Ch ^G	kompleks dobiven interakcijom natrijevog kolata i Ba(II) klorida
(12-2-12)Br ₂	bis(<i>N,N</i> -dimetil- <i>n</i> -dodecil)etilen-1,2-diamonijev dibromid
(12-2-12-2-12)Br ₃	<i>N</i> -bis[2-(<i>N',N'</i> -dimetil- <i>n</i> -dodecilamonijev)etilen]- <i>n</i> -dodecil- <i>N</i> -metil-1,2-diamonijev tri-bromid
(12-2-12-2-12-2-12)Br ₄	<i>N,N'</i> -bis[2'-(<i>N'',N''</i> -dimetil- <i>n</i> -dodecilamonijev)etilen]-di- <i>n</i> -dodecil- <i>N,N'</i> -dimetil-etilen-1,2-diamonijev tetrabromid
B	kristalna faza B
B3LYP	<i>Becke-3-Lee-Yang-Parr</i> hibridni funkcional
<i>c</i>	brzina svjetlosti
Ca–Ch ^G	kompleks dobiven interakcijom natrijevog kolata i Ca(II) klorida
Ca–Ch ^N	kompleks dobiven neutralizacijom Ca(II) hidroksida kolnom kiselinom
Ch ⁻ ion	kolatni ion
CHN analiza	elementna analiza
<i>cmc</i>	kritična micelizacijska koncentracija
Col	stupčasta mezofaza
Col _h	heksagonska stupčasta mezofaza
Col _{ob}	kosokutna/kosa stupčasta mezofaza
Col _N	nematička stupčasta faza

Col_r	tetragonska stupčasta mezofaza
COSY	dvodimenzijaska tehnika nuklearne magnetske rezonancije (homonuklearna sprezanja protona)
CPMAS NMR	pulsna NMR tehnika za krutine
Cry	kruta kristalna faza
D	dehidratacija
d	međumrežni razmak
d_{001}	osnovna debljina lamele
d_m	duljina ispružene molekule
d_{2m}	duljina dviju ispruženih molekula
d_r	najmanja udaljenost između dviju točaka koja se daje razlučiti/maksimalna razlučivost
DDAB	didodecildimetilamonijev bromid
DDA–Ch	didodecildimetilamonijev kolat
δ	deformacijska vibracija
Δ	vrijednost separacije IR antisimetričnih i simetričnih isteznih modova
$\Delta T[\rho]$	korekcija kinetičke energije (DFT)
DFT	teorija funkcionala gustoće
Dimer–Ch	dimer dikolat
DMSO	dimetilsulfoksid
DTA	diferencijalna termička analiza
DTAB	dodeciltrimetilamonijev bromid
DTA–Ch	dodeciltrimetilamonijev kolat
DPyC	dodecilpiridinijev klorid
DPy–Ch	dodecilpiridinijev kolat
$\Delta_r H$	promjena reakcijske entalpije
$\Delta_r S$	promjena reakcijske entropije
E	kristalna faza E
$E_{ee}[\rho]$	energija međusobnog odbijanja elektrona (DFT)
$E_{ne}[\rho]$	energija privlačenja jezgara i elektrona (DFT)
$E_{xc}[\rho]$	korelacijsko-izmjenjski član DFT funkcionala

18C6 eter	18-kruna-6 eter
F	flokule
2Φ	višefazno područje
G	kristalna faza G
γ	magnetogirski omjer
H	kristalna faza H
<i>h</i>	Planckova konstanta
HCh	3α-, 7α-, 12α-trihidroksi-5β-kolan-24-ska kiselina kolna kiselina
HETCOR	dvodimenzijska tehnika nuklearne magnetske rezonancije (heteronuklarna sprezanja)
<i>hkl</i>	Millerovi indeksi
IL	izotropna tekućina, talina
IR spektroskopija	spektroskopija infracrvenog zračenja infracrvena spektroskopija
J	kristalna faza J
$J[\rho]$	funkcija klasične coulombske interakcije (DFT)
K	kristalna faza K
$K[\rho]$	funkcija elektronske izmjene (DFT)
KT	Krafftova točka/temperatura
KP	kalijev pikrat
18C6·KP	18-kruna-6 – kalijev pikrat
$\Delta_r H$	promjena reakcijske entalpije
$\Delta_r S$	promjena reakcijske entropije
l_a	duljina presjeka aniona
l_c	duljina dodecilnog lanca
l_{rc}	duljina razgranatog lanca
L^+ ili L^-	lamelne faze
L(I)	cilindrične miješane micelle
L(II)	male sferične micelle u suvišku kationske komponente
L(III)	veće fleksibilne micelle u suvišku anionske komponente
La–Ch ^G	kompleks dobiven interakcijom natrijevog kolata i La(III)

	nitrata
LC	tekući kristal
LC _x	polimorf tekućeg kristala na određenoj temperaturi
LUV	velike unilamelne vezikule
λ	valna duljina fotona
λ_e	valna duljina elektrona
m_l	magnetski kvantni broj
m_e	masa elektrona
mic ⁻ ili mic ⁺	micele pozitivnog ili negativnog naboja
M	molekulska masa
MLV	multilamelne vezikule
MUV	male unilamelne vezikule
MVV	multivezikulne/oligovezikulne vezikule
n	indeks loma
\mathbf{n}	direktor, vektor smjera
N, N _u	nematička mezofaza
N*	kolesterička tj. kiralna nematička faza
n_c	broj dodecilnih lanaca na istoj amonijevoj grupi
N _D	diskotična nematička mezofaza
n_h	broj ionskih grupa
NA	numerička apertura
NaCh	natrijev kolat
NaDBS	natrijev 4-(1-pentilheptil)benzensulfonat
NaDCh	natrijev deoksikolat
NaDS	natrijev dodecilsulfat
18C6·NaCh	18-kruna-6 – natrijev kolat
18C6·NaDBS	18-kruna-6 – natrijev 4-(1-pentilheptil)benzensulfonat
18C6·NaDS	18-kruna-6 – natrijev <i>n</i> -dodecilsulfat
v	istezna vibracija
v_{as}	antisimetrična istezna vibracija
v_e	brzina elektrona
ν_L	Larmorova frekvencija

ν_m	frekvencija titranja veze
ν_s	simetrična istezna vibracija
NMR	nuklearna magnetska rezonancija
P	kritični parametar pakiranja
PAT	površinski aktivna tvar
Ψ_0	potencijal
Ψ_Ω	Sternov potencijal
PXRD	difrakcija rentgenskih zraka na polikristalnom materijalu
r_a	termokemijski radijus amonijeve grupe
r_t	termokemijski radijus trinitrofenola
RO5	pravilo broja 5
RT	sobna temperatura
SAXD	ogib rentgenskih zraka pri malim kutovima
SC _v	strukturni varijetet na određenoj temperaturi
SC _x	kristalni polimorf na određenoj temperaturi
SEM	skenirajući/pretražni elektronski mikroskop
$\Sigma\Delta_r H$	ukupna promjena reakcijske entalpije
$\Sigma\Delta_r S$	ukupna promjena reakcijske entropije
Sm	smektička mezofaza
SmA	smektička mezofaza A
SmC	smektička mezofaza faza C
SmB	heksatična smektička mezofaza
T	temperatura
T_d	temperatura dekompozicije
T_i	temperatura izotropizacije
$T[\rho]$	funkcija kinetičke energije (DFT)
$T_s[\rho]$	kinetička energija neintreagirajućih elektrona (DFT)
TDAB	tetradodecilamonijev bromid
TDMAC	tridodecilmetilamonijev klorid
TDMA–Ch	tridodecilmetilamonijev kolat
Tetramer–Ch	tetramer tetrakolat
TEM	transmisijski elektronski mikroskop

TGA	termogravimetrijska analiza
	termogravimetrija
Trimer–Ch	trimer trikolat
θ	Braggov, difrakcijski kut
θ_{calc}	difrakcijski kut dobiven izračunom
θ_{exp}	difrakcijski kut dobiven metodom SAXD
TMS	tetrametilsilan
V_{mol}	volumen molekule
ves ⁻ ili ves ⁺	vezikule negativnog ili pozitivnog naboja
WAXD	ogib rentgenskih zraka pri velikim kutovima
ζ	zeta ili elektrokinetički potencijal

§ 7. LITERATURNI IZVORI

1. M. Dutour- Sikirić, V. Tomašić i N. Filipovic-Vincekovic, Fizičko-kemijski procesi u okolišu, skripta (2005).
2. N. Kimizuka, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **7** (2003) 702–709.
3. A. C. Guyton, *Jetra i žučni sistem*, u: N. Pokrajac, M. Boranić, V. Fišter, i F. Čulo (ur.), *Medicinska fiziologija*, Medicinska knjiga, Beograd, 1986, str. 1165–1175.
4. I. Koop, A. Schindler, M. Bosshamme, J. Scheibner, E. Stange, H Koop, *Gut* **39** (1996) 661–667.
5. V. Tomašić i Z. Štefanić, *Cryst. Eng. Comm.* **9** (2007) 1124–1128.
6. V. Tomašić, Lj. Tušek-Božić, T. Preočanin i N. Kallay, *J. Dispers. Sci. Technol.* **30** (2009) 38–47.
7. P. B. Savage, *Curr. Med. Chem.* **1** (2002) 293–304.
8. A. P. Davis, *Molecules* **12** (2007) 2106–2122.
9. V. H. Soto-Tellini, A. Jover, A. Meijide, J. Vázquez-Tato, J. Galantini i N. V. Pavel, *Advan. Mater.* **19** (2007) 1752–1756.
10. A. Enhsen, W. Kramer i G. Wess, *Drug Discov. Today* **3** (1998) 409–418.
11. C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 7017–7036.
12. B. Cox i H. Schneider, *Coordination and Transport Properties of Macrocyclic Compounds in Solution*, Elsevier Science, Amsterdam, 1992, 430.
13. K. Holmberg, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **6** (2001) 148–159.
14. M. J. Rosen, *Surfactants and interfacial phenomena*, Wiley & Sons Inc., New York, USA, 1989, 456.
15. K. Holmberg, B. Kronberg, B. Johnson i B. Lindman, *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution* (2. izd.), Wiley & Sons, Ltd, Chichester, 2002, 576.
16. D. Myers, *Surfactant Science and Technology*, John Wiley & Sons, Inc., New York, USA, 2005, 393.
17. N. Filipović-Vinceković i V. Tomašić, *Solid-Phase Transitions of Ionic Surfactants*, u: Hubbard, A. T. (ur.), *Encyclopedia of Surface and Colloid Science: Por-Z*, Marcel Dekker, New York, 2002, str. 5645-5662.
18. M. M. Rieger i L. D. Rhein, *Surfactants in Cosmetics*. Marcel Dekker, New York, 1997, 662.
19. G. Ying, *Environ. Int.* **32** (2006) 417–431.
20. J. Adams, *Silicones in the Coating Industry: Flow, Levelling and Defoaming*, u: Sharma, M. (ur.), *Surface phenomena and additives in water-based coatings and printing technology*, Plenum Press, New York, 1991, 73–90.
21. H. Nguyen, *Proc. Mar. Saf. Coun. Usch.* **50** (1993) 11–15.
22. R. A. Sheldon, I. Arends i I. Hanefeld, *Green Chemistry and Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2007, 448.

23. D. E. Cohen, E. W. Kaler i M. C. Carey, *Hepatology. Baltim. Md.* **18** (1993) 1522–1531.
24. A. Lehninger, *Biochemistry. The Molecular Basis of Cell Structure and Function*. Worth Publishers, New York, 1975, 1104.
25. P. Muthuprasanna, K. Surya, P. Sobhita, I. A. Satish Babu, I. Sarath Chandiran, G. Arunachalam i S. Shalini, *International J. Pharm Tech Res.* **1** (2009) 1354–1365.
26. L. Rodrigues, I.M. Banat, J. Teixeira i R. Oliveira, *J. Antimicrob. Chemother.* **57** (2006) 609–618.
27. V. O. Vieira, D. Hartmann, C. M. P. Cardoso, D. Oberdoerfer, M. Baptista, M. A. S. Santos, L. Almeida, J. Ramalho-Santos i V. L. C. Winchil, *PLoS ONE* **3** (2008) <http://journals.plos.org/plosone/article?id=10.1371/journal.pone.0002913/> (preuzeto 15. lipnja 2014.)
28. D. M. Heuman, *J. Lipid Res.* **30** (1989) 719–730.
29. S. Mukhopadhyay i B. Maitra, *Curr. Sci.* **87** (2004) 1666–1683.
30. A. F. Hofmann, *Physiology* **14** (1999) 24–29.
31. M. J. Monte, J. J. Marin, A. Antelo i J. Vazquez-Tato, *World J. Gastroenterol.* **15** (2009) 804–816.
32. M. C. Carey, i D. M. Small, *Arch. Intern. Med.* **130** (1972) 506–527.
33. M. Begley, C. G. M. Gahan i C. Hill, *FEMS Microbiol. Rev.* **29** (2005) 625–651.
34. M. Miyata i K. Sada, *Deoxycholic Acid and Related Hosts*, u: J. L. Atwood (ur.), *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Pergamon, London, 1997, str. 147–176.
35. P. B. Savage, *Eur. J. Org. Chem.* **2002** (2002) 759–68.
36. A. Bandyopadhyaya, N. Sangeetha i B. Maitra, *J. Org. Chem.* **65** (2000) 8239–8244.
37. V. del Amo, L. Siracusa, T. Markidis, B. Baragaña, K. M. Bhattarai, M. Galobardes, G. Naredo, M. N. Pérez-Payán i A. P. Davis, *Org. Biomol. Chem.* **2** (2004) 3320–3308.
38. S. Nath i B. Maitra, *Org. Lett.* **8** (2006) 3239–3242.
39. A. P. Davis i J. B. Joos, *Coord. Chem. Rev.* **240** (2003) 143–156.
40. S. Ghosh, A. R. Choudhury, T. N. Guru Row i U. Maitra, *Org. Lett.* **7** (2005) 1441–1444.
41. M. Yoshii, M. Yamamura, A. Satake i Y. Kobuke, *Org. Biomol. Chem.* **2** (2004) 2619–2623.
42. M. Alvarez Alcalde, A. Jover, F. Mejjide, L. Galantini, N.V. Pavel, A. Antelo i J. Vázquez Tato, *Langmuir* **24** (2008) 6060–6066.
43. Y. Qiao, Y. Wang, Z. Yang, Y. Lin i J. Huang, *Chem. Mater.* **23** (2011) 1182–1187.
44. Y. Qiao, Y. Lin, Y. Wang, Z. Yang, J. Liu, J. Zhou, Y. Yan i J. Huang *Nano Lett.* **9** (2009) 4500–4504.
45. K. M. Bhattarai, A. P. Davis, J. J. Perry i C. J. Walter, *J. Org. Chem.* **62** (1997) 8463–8473.
46. L. W. Judd i A. P. Davis, *Chem. Comm.* **46** (2010) 2227–2229.
47. R. P. Bonar-Law, L. G. Mackay i J. K. M. Sanders, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **2** (1993) 456–458.
48. R. Balasubramanian i U. Maitra, *J. Org. Chem.* **66** (2001) 3035–3040.
49. K. Tripathi i T. S. Kumar, *Dig. J. Nanomater. Biostructures* **5** (2010) 763–770.

50. T. Kishu i K. Siva, *Dig. J. Nanomater. Biostructures DJNB* **6** (2011) 575–579.
51. S. B. Schryver, W. Ramsden i J. W. McBain, *Trans. Faraday Soc.* **9** (1913) 93–107.
52. D. Myers, *Surfaces, interfaces, and colloids: principles and applications*. Wiley-VCH, Weinheim, 1999, 456.
53. H. W. Hoyer i A. Greenfield, *J. Phys. Chem.* **61** (1957) 818–819.
54. H. Wennerström i B. Lindman, *Phys. Rep.* **52** (1979) 1–86.
55. A. Mehreteab, *Anionic-Cationic Surfactant Mixtures*, u: G. Broze (ur.), *Handbook of Detergents: Properties*, Surfactant Science Series, CRC Press, Boca Raton, 1999, str. 133–156.
56. C. Tanford, *J. Phys. Chem.* **78** (1974) 2469–2479.
57. G. Burducea, *Romanian Rep. Phys.* **56** (2004) 66–86.
58. D. N. Rubingh, *Mixed Micelle Solutions*, u: K. Mittal (ur.), *Solution Chemistry of Surfactants*, Plenum Press, New York, 1979, str. 337–354.
59. C. Bunton, *Chemical reactivity in micelles and similar assemblies of cationic surfactants*, u: D. Rubingh (ur.), *Cationic Surfactants: Physical Chemistry*, Marcel Dekker Inc., 1991, str. 323–407.
60. R. B. Stinchcombe, *Phase Transitions and Dimensionality*, u: N. March i M. Tosi (ur.), *Polymers, Liquid Crystals, and Low-Dimensional Solids*, Springer, New York, 1984, str. 335–400.
61. A. Zapf, R. Beck, G. Platz i H. Hoffmann, *Adv. Colloid Interface Sci.* **5** (2003) 349–380.
62. J. N. Israelachvili, D. J. Mitchell i B. W. Ninham, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **72** (1976) 1525–1568.
63. D. Stigter, *J. Phys. Chem.* **68** (1964) 3603–3611.
64. P. Ekwall, *Acta Academ. Aboensis*, **16** (1951) 8–12.
65. N. A. Mazer, M. C. Carey, R. F. Kwasnick i G. B. Benedek, *Biochemistry (Mosc.)* **18** (1979) 3064–3075.
66. H. Sugioka, K. Matsuoka i Y. Moroi, *J. Colloid Interface Sci.* **259** (2003) 156–162.
67. A. Rich i D. M. Blow, *Nature* **182** (1958) 423–426.
68. A. Maestre, P. Guardado i M. L. Moyá, *J. Chem. Eng. Data* **59** (2014) 433–438.
69. D. M. Small, *The Physical Chemistry of Cholanic Acids*, u: P. P. Nair (ur.), *The Bile Acids Chemistry, Physiology, and Metabolism*, Springer, Nw York, 1971, str. 249–356,
70. R. Zana i D. Guveli, *J. Phys. Chem.* **89** (1985) 1687–1690.
71. S. K. Mihalj Posa, *Colloids Surf. B* **59** (2007) 179–183.
72. K. Miyajima, K. Machida, T. Taga, H. Komatsu i M. Nakagaki, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **84** (1988) 2537–2544.
73. N. Carter, M. Pattabiraman, L. A. Arias, *Am. J. Chem.* **2** (2012) 131–136.
74. T. Nakashima, T. Anno, H. Kanda, Y. Sato, T. Kuroi, H. Fujii, S. Nagadome i G. Sugihara, *Colloids Surf. B* **24** (2002) 103–110.
75. N. Filipović-Vinceković V. Babić-Ivančić i I. Šmit, *J. Colloid Interface Sci.* **177** (1996) 646–657.
76. C. J. O'Connor, B. T. Chang i R. G. Wallace, *J. Colloid Interface Sci.* **95** (1983) 410–419.

77. U. Subuddhi i A. K. Mishra, *Colloids Surf. B Biointerfaces* **57** (2007) 102–107.
78. A. Sayyed-Ahmad, L. M. Lichtenberger i A. A. Gorfe, *Langmuir* **26** (2010) 13407–13414.
79. J. Dixit i V. Naik, *Cationic and Anionic Surfactant Interaction*, u: A. Hubbard (ur.), *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, Marcel Dekker, New York, 2002, str. 2549–2557.
80. B. Kronberg, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2** (1997) 456–463.
81. A. Khan i E. F. Marques, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **4** (1999) 402–410.
82. P. Jokela, B. Joensson i A. Khan, *J. Phys. Chem.* **91** (1987) 3291–3298.
83. E. W. Kaler, A. K. Murthy, B. E. Rodriguez i J. A. Zasadzinski, *Science* **245** (1989) 1371–1374.
84. J. F. Scamehorn, *Phenomena in Mixed Surfactant Systems*, American Chemical Society, Washington, 1986, 338.
85. W. Kuo-Chang i Z.-L. H. Wu, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **293** (2007) 599–607.
86. F. E. Antunes, E. F. Marques, M. G. Miguel i B. Lindman, *Adv. Colloid Interface Sci.* **147** (2009) 18–35.
87. V. Tomašić, I. Štefanić i N. Filipović-Vinceković, *Colloid Polym. Sci.* **277** (1999) 153–163.
88. F. R. Alves i E. Feitosa, *Thermochim. Acta* **450** (2006) 76–80.
89. M. Jendric, N. Filipović-Vinceković, M. Vinceković, M. Bujan i I. Primožić, *J. Dispers. Sci. Technol.* **26** (2005) 39–51.
90. D. Varade, V. Patel, A. Bahadur, P. Bahadur i M. S. Vethamuthu, *Indian J. Biochem. Biophys.* **41** (2004) 107–112.
91. D. Varade, V. Patel, M. S. Vethamuthu i P. Bahadur, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **251** (2004) 161–165.
92. Y. Wang, P. Lou, G. Bai, C. Fan i M. J. Bastos, *J. Chem. Thermodyn.* **73** (2014) 255–261.
93. D. M. Small, S. A. Penkett i D. Chapman, *Biochim. Biophys. Acta.* **176** (1969) 178–189.
94. A. R. Campanelli, S. C. De Sanctis, E. Giglio i L. Scaramuzza, *J. Lipid Res.* **28** (1987) 483–489.
95. M. S. Vethamuthu, M. Almgren, G. Karlsson i P. Bahadur, *Langmuir* **12** (1996) 2173–2185.
96. K. Murthy, N. Easwar i E. Singer, *Colloid Polym. Sci.* **276** (1998) 940–944.
97. M. S. Vethamuthu, M. Almgren, B. Bergenståhl i E. Mukhtar, *J. Colloid Interface Sci.* **178** (1996) 538–548.
98. A. J. Sanyal, J. I. Hirsch i E. W. Moore, *Gastroenterology* **106** (1994) 866–874.
99. A. J. Sanyal, J. I. Hirsch i E. W. Moore, *Gastroenterology* **102** (1992) 1997–2005.
100. E. W. Moore, *Hepatology. Baltim. Md* **12** (1990) 214–218.
101. G. Feroci, A. Fini i P. Zuman, *Bioelectrochem. Bioenerg.* **29** (1992) 91–102.
102. G. Feroci, A. Fini, G. Fazio, A. Roda i P. Zuman, *Microchem. J.* **55** (1997) 382–391.

103. V. Noponen, H. Belt, M. Lahtinen, A. Valkonen, H. Salo, J. Ulrichová, A. Galandáková i E. Sievänen, *Steroids* **77** (2012) 193–203.
104. V. Noponen, M. Lahtinen, A. Valkonen, H. Salo, E. Kolehmainen i E. Sievänen, *Soft Matter* **6** (2010) 3789–3796.
105. M. Willemen, T. Vermonden, A. T. M. Marcelis i E. J. R. Südhölder *Eur. J. Org. Chem.* **12** (2001) 2329–2335.
106. A. Valkonen, M. Lahtinen, Virtanen E., S. Kaikkonen i E. Kolehmainen, *Biosens. Bioelectron.* **20** (2004) 1233–1241.
107. C. A. Lipinski, F. Lombardo, B. W. Dominy i P. J. Feeney, *Adv. Drug Deliv. Rev.* **46** (2001) 23–26.
108. Y. Sun, Z. L. Yang, L. Zhang, T. D. Hu, R.D. Soloway, S. F. Weng i J. G. Wu, *Spectrochim. Acta. A.* **58** (2002) 1489–1498.
109. Y. Sun, Z. L. Yang, L. Zhang, N. F. Zhou, S. F. Weng i J. G. Wu, *J. Mol. Struct.* **655** (2003) 321–330.
110. A. Chakrabarty, U. Maitra i A. D. Das, *J. Mater. Chem.* **22** (2012) 18268–18274.
111. A. Wong i G. Wu, *J. Phys. Chem. A* **141** (2000) 11844–11852.
112. K. J. Koch, T. Aggerholm, S. C. Nanita i R. G. Cooks, *J. Mass Spectrom.* **37** (2002) 676–686.
113. J. C. Chaput i C. Switzer, *Proc. Nat. Ac. Sci.* **96** (1999) 10614–10619.
114. Y. Qiao, Y. Lin, Z. Yang, H. Chen, S. Zhang, Y. Yan i J. Huang, *J. Phys. Chem. B* **114** (2010) 11725–11730.
115. Y. Sun, R. D. Soloway, Y. Z. Han, G. D. Yang, Z. J. Liu, Z. L. Yang, Y. Z. Xu i J. G. Wu, *Steroids* **67** (2002) 385–392.
116. P. Walde, *Orig. Life Evol. Biosphere* **36** (2006) 109–150.
117. D. D. Lasic, *Liposomes: from physics to applications*, Elsevier, New York, 1993, 575.
118. H. Helmut i P. W. Zepik, *Chembiochem Eur. J. Chem. Biol.* **9** (2008) 2771–2772.
119. T. M. Fyles, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **1** (1997) 497–505.
120. T. Mihelj i V. Tomašić, *J. Surfactants Deterg.* **17** (2014) 309–321.
121. T. Mihelj, Z. Štefanić i V. Tomašić, *J. Therm. Anal. Calorim.* **108** (2012) 1261–1272.
122. B. F. B. Silva i E. F. Marques, *J. Colloid Interface Sci.* **290** (2005) 267–274.
123. V. Tomašić, S. Popović, Lj. Tušek-Božić, I. Pucić i N. Filipović-Vinceković, *Berichte Bunsenges. Für Phys. Chem.* **101** (1997) 1942–1948.
124. V. Tomašić, S. Popović i N. Filipović-Vinceković, *J. Colloid Interface Sci.* **215** (1999) 280–289.
125. G. Ungar, V. Tomašić, F. Xie i X.-b. Zeng, *Langmuir.* **25** (2009) 11067–11072.
126. A. A. W. Elemans, A. E. Rowan i R. J. M. Nolte, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 1532–1540.
127. A. Song, X. Jia, M. Teng i J. Hao, *Chem. Weinh. Bergstr. Ger.* **13** (2007) 496–501.
128. J. Hao, J. Wang, W. Liu, R. Abdel-Rahem i H. Hoffmann, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 1168–1172.
129. Y. Tanaka, M. Mayachi i Y. Kobuke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **38** (1999) 504–506.

130. R. Donohue, A. Mazzaglia, B. J. Ravoo i R. Darcy, *Chem. Commun.* **23** (2002) 2864–2865.
131. T. Sukegawa, T. Furuike, K. Niikura, A. Yamagishi, K. Mondea i S. I. Nishimura, *Chem. Commun.* **5** (2002) 430–431.
132. D. Nolan, R. Darcy i B. Ravoo, *Langmuir* **19** (2003) 4469–4472.
133. V. B. Parikh i S. K. Menon, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **482** (2008) 71–83.
134. R. P. Tuffin, K. J. Toyne i J. W. Goodby, *J. Mater. Chem.* **6** (1996) 1271–1282.
135. M. Kaller, P. Staffeld, R. Haug, W. Freya, F. Giesselmannb i S. Laschat, *Liq. Cryst.* **38** (2011) 531–553.
136. N. Steinke, M. Kaller, M. Nimtz, A. Baro i S. Laschat, *Chem. A* **12** (2006) 1026–1035.
137. M. Miyata, N. Tohnai i I. Hisaki *Molecules* **12** (2007) 1973–2000.
138. K. Miki, N. Kasai, M. Shibakami, S. Chirachanchai, K. Takemoto i M. Miyata, *Acta Crystallogr. C* **46** (1990) 2442–2445.
139. R. E. Cobblestick i F. W. Einstein, *Acta Crystallogr. B* **36** (1980) 287–292.
140. M. Alvarez, A. Jover, J. Carrazana, F. Mejjide, V.H. Soto i J. Vázquez Tato, *Steroids* **72** (2007) 535–544.
141. M. Miyata, N. Tohnai i I. Hisaki, *Acc. Chem. Res.* **40** (2007) 694–702.
142. K. Sada, M. Sugahara, K. Kato i M. Miyata, *J. Am. Chem. Soc.* **123** (2001) 4386–4392.
143. K. Nakano, E. Mochizuki, N. Yasui, K. Morioka, Y. Yamauchi, N. Kanehisa, Y. Kai, N. Yoswathananont, N. Tohnai, K. Sada i M. Miyata, *Eur. J. Org. Chem.* **2003** (2003) 2428–2436.
144. K. Nakano, K. Sada, Y. Kurozumi i M. Miyata, *Chem. Eur. J.* **7** (2001) 209–220.
145. K. Moribe, M. Masaki, R. Kinoshita, J. Zhang, W. Limwikrant, K. Higashi, Y. Tozuka, T. Oguchi i K. Yamamoto *Int. J. Pharm.* **420** (2011) 191–197.
146. M. Gdaniec, T. Bytner, M. Szyrszyng i T. Polonski, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **40** (2001) 243–247.
147. M. Shibakami i A. Sekiya *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **24** 429–430 (1994).
148. N. Yoswathananont, S. Chirachanchai, K. Tashiro, K. Nakano, K. Sada i M. Miyata, *Cryst. Eng. Comm.* **3** (2001) 74–77.
149. P. Dastidar, *Cryst. Eng. Comm.* **2** (2000) 49–52.
150. E. Kolehmainen, A. Valkonen, M. Lahtinen, B. Behera i R. Kauppinen, *J. Mol. Struct.* **930** (2009) 201–208.
151. T. Kaneko, A. Ichikawa, J. P. Gong i Y. Osada, *Macromol. Rapid Commun.* **24** (2003) 789–792.
152. A. Valkonen, M. Lahtinen, J. Tamminen i E. Kolehmainen, *J. Mol. Struct.* **886** (2008) 197–206.
153. A. Hogan, S. E. Ealick, C. E. Bugg i S. Barnes, *J. Lipid Res.* **25** (1984) 791–798.
154. A. A. D'Archivio, L. Galanti, E. Gavuzzo, E. Giglio i F. Mazza, *Langmuir* **13**, (1997) 3090–3095.
155. P. Bergamini, E. Marchesi, A. Pagnoni, E. Lambertini, T. Franceschetti, L. Penolazzi i R. Piva, *J. Inorg. Biochem.* **103** (2009) 891–897.

156. K. Kato, K. Inoue, N. Tohnai i M. Miyata, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **48** (2004) 61–67.
157. N. V. Markova i V. P. Vasiliev, *J. Therm. Anal.* **45** (1995) 695–701.
158. K. M. Doxsee, P. E. Francis i T. J. R. Weakley, *Tetrahedron* **56** (2000) 6683–6691.
159. B. A. Moyer, J. F. Birdwell, P. V. Bonnesen i L. H. Delmau, *Use of Macrocycles in Nuclear-Waste Cleanup: A Realworld Application of a Calixcrown in Cesium Separation Technology*, u: K. Gloe (ur.), *Macrocyclic Chemistry: Current Trends and Future Perspectives*, Springer-Verlag, Dordrecht, 2005, str. 383–405.
160. J. Steed, *Coord. Chem. Rev.* **215** (2001) 171–221.
161. B. Martínez-Haya, P. Hurtado, A. R. Hortal, S. Hamad, J. D. Steill i J. Oomens. *J Phys Chem A* **114** (2010) 7048–7054.
162. O. A. Raevsky, V. P. Solovev, A. F. Solotnov, H. J. Schneider i V. Rudiger, *J. Org. Chem.* **61** (1996) 8113–8116.
163. K. I. Popov, H. Rönkkömäki i L. H. J. Lajunen, *J Incl. Phenom Macrocycl. Chem* **59** (2007) 377–381.
164. J. L. Atwood, *Inclusion phenomena and molecular recognition*, Plenum Press, New York, 1990, 409.
165. F. Vögtle i E. Weber, *Host guest complex chemistry: macrocycles : synthesis, structures, applications*, Springer, Berlin Heidelberg, 1985, 421.
166. G. W. Gokel i S. H. Korzeniowski, *Macrocyclic polyether synthesis (Reactivity and Structure: Concepts in Organic Chemistry)*, Springer, Berlin, 1982, 412.
167. C. Pedersen i H. K. Frensdorff, *Angew. Chem. Int. Ed.* **11** (1972) 16–25.
168. G. Unruh i J. Cumbest, *Res Dev.* **15** (1994) 1–5.
169. I. A. Darwish i I. F. Uchegbu, *Int. J. Pharm.* **159** (1997) 207–213.
170. R. Muzzalupo, F. P. Nicoletta, S. Trombino, R. Cassano, F. Iemma i N. Picci, *Colloids Surf. B* **58** (2007) 197–202.
171. S. Shinkai, T. Nishi, A. Ikeda, T. Matsuda, K. Shimamoto i O. Manabe, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **4** (1990) 303–304.
172. J. D. Dunitz i P. Seiler, *Acta Crystallogr. B* **30** (1974) 2739–2741.
173. S. De, *J. Mol. Struct.* **941** (2010) 90–101.
174. A. Tsyvadse, *Chem. Comput. Simul. Butlerov Commun.* **3** (2002) 17–24.
175. J. Barnes i J. Collard, *Acta Crystallogr. Sect. C* **44** (1988) 565–566.
176. A. D. Bokare i A. Patnaik, *Cryst Res Technol* **39** (2004) 465–469.
177. R. Chenevert, R. Gagnon, D. Chamberland i M. Simard, *Can. J. Chem.* **71** (1993) 1225–1235.
178. T. A. Vaganova, S. Z. Kusov, I. K. Shundrina, Y. V. Gatilov i E. V. Malykhin, *J. Mol. Struct.* **995** (2011) 109–115.
179. M. S. Fonari, V. C. Kravtsov, Y. A. Simonov, E. V. Ganin, V. O. Gelmboldt i J. Lipowski *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **39** (2001) 85–89.
180. D. Braga, E. Modena, M. Polito, K. Rubini i F. Grepioni, *New J. Chem.* **32** (2008) 1718–1724.

181. D. Braga, S. D'Agostino, F. Grepioni, M. Gandolfi i K. Rubini, *Dalton Trans. Camb. Engl.* **2003** **40** (2011) 4765–4777.
182. M. S. Fonari, V. C. Kravtsov, Y. Simonov, K. Suwinska, J. Lipkowski, O. A. Alekseeva i N. G. Furmanova, *Polyhedron* **27** (2008) 2049–2058.
183. X. Sun, X. Xu, Z. Gao, Y. Fu, S. Wang i H. Zeng, *Cryst. Res. Technol.* **43** (2008) 218–222.
184. Y. Li, E. Wang, S. Wang, Y. Lu, C. Hu, N. Hu i H. Jia, *J. Mol. Struct.* **607** (2002) 133–141.
185. C. N. R. Rao i K. J. Rao, *Acta Crystallogr. A* **36** (1980) 332–333.
186. V. Raghavan, *Solid State Phase Transitions*, PHI Learning Pvt. Ltd., Delhi, 1987, 200.
187. I. I. Gerasimov, *Physical chemistry*, MIR Publishers, Moscow, 1974, 627.
188. C. N. R. Rao, *Acc. Chem. Res.* **17** (1984) 83–89.
189. R. Smoluchowski, *Phase Transformations in Solids*, Wiley & Sons, New York, 1951, 660.
190. J. W. Christian, *The theory of transformations in metals and alloys: an advanced textbook in physical metallurgy*, Pergamon Press, Oxford, 1965, 975.
191. T. L. Threlfall, *Analyst* **120** (1995) 2435–2460.
192. N. Filipovic-Vincekovic i V. Tomasic, *Solid-State Transitions of Surfactant Crystals*, u: N. Garti (ur.), *Thermal Behavior of Dispersed Systems*, CRC Press, Boca Raton, 2000, str. 451–476.
193. G. H. Stout i L. H. Jensen, *X-ray structure determination: a practical guide*, Wiley & Sons, New York, 1989, 453.
194. D. E. Sands, *Introduction to Crystallography*, Dover Publications, New York, 1993, 165.
195. A. I. Kitaigorodskii, *Molecular crystals and molecules*, Academic Press, New York, 1973, 553.
196. V. Busico, A. Ferraro i M. Vacatello, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **128** (1985) 243–261.
197. A. F. Craievich, I. Denicolo i J. Doucet *Phys. Rev. B* **30** (1984) 4782–4787.
198. Y. V. Mnyukh, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **52** (1979) 201–217.
199. R. G. Laughlin, R. L. Munyon, Y. C. Fu i A. J. Fehl, *J. Phys. Chem.* **94** (1990) 2546–2552.
200. W. McCrone, *Polymorphism*, u: D. Fox (ur.), *Physics and chemistry of the organic solid state*, Wiley Interscience, New York, 1963, str. 725–767.
201. R. B. Stinchcombe, *Phase Transitions and Dimensionality*, u: N. March i M. Tosi (ur.), *Polymers, Liquid Crystals, and Low-Dimensional Solids*, Springer, New York, 1984, str. 329–400.
202. S. Singh, *Liquid Crystals: Fundamentals*, World Scientific Publishing, New Jersey, 2002, 584.
203. F. Reinitzer, *Monatshefte Chem.* **9** (1888) 421–441.
204. R. Vuković, G. Bogdanić i A. Erceg-Kuzmić, *Kem. Ind.* **54** (2005) 513–548.
205. H. A. Van Doren, E. Smits, J. M. Pestman, J. B. F. N. Engberts i R. M. Kellogg, *Chem. Inform.* **31** (2000) 183–199.
206. S. Chandrasekhar, *Rep. Prog. Phys.* **39** (1976) 613–692.

207. P. J. Collings i M. Hird, *Introduction to Liquid Crystals: Chemistry and Physics*, Taylor & Francis, Bristol, 1997, 298.
208. J. A. Castellano, *Liquid Gold: The Story Of Liquid Crystal Displays and the Creation of an Industry*, World Scientific Publishing Company, New York, 2005, 316.
209. G. Gray, *Molecular Structure and Properties of Liquid Crystals*, Academic Press Inc., New York, 1962, 314.
210. U. Beginn, *Prog. Polym. Sci.* **28** (2003) 1049–1105.
211. K. Iwamoto, Y. Ohnuki, K. Sawada i M. Senō, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **73** (1981) 95–103.
212. D. Jurašin, A. Pustak, I. Habuš, I. Šmit i N. Filipović-Vinceković, *Langmuir* **27**, (2011) 14118–14130.
213. M. Godlewska, S. Wróbel, B. Borzęcka-Prokop, M. Michalec i P. Dynarowicz, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **300** (1997) 113–126.
214. T. Mihelj i V. Tomašić, *V. J. Dispers. Sci. Technol.* **35** (2014) 581–592.
215. C. G. Bazuin, D. Guillon, A. Skoulios i J. F. Nicoud, *Liq. Cryst.* **1** (1986) 181–188.
216. E. J. R. Sudholter, J. B. F. Engberts i W. H. De Jeu, *J. Phys. Chem.* **86** (1982) 1908–1913.
217. D. Navarro-Rodriguez, Y. Frere, P. Gramain, D. Guillon i A. Skoulios, *Liq. Cryst.* **9** (1991) 321–335.
218. D. Rubingh, *Cationic Surfactants: Physical Chemistry*, CRC Press, Boca Raton, 1990, 509.
219. T. Kunitake, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **31** (1992) 709–726.
220. V. Busico, P. Cernicchiaro, P. Corradini i M. J. Vacatello, *J. Phys. Chem.* **87** (1983) 1631–1635.
221. E. Bravo-grimaldo, D. Navarro-Rodríguez, A. Skoulios i D. Guillon, *Liq. Cryst.* **20** (1996) 393–398.
222. E. Alami, H. Levy, R. Zana, P. Weber i A. Skoulios, *Liq. Cryst.* **13** (1993) 201–212.
223. V. Tomašić, T. Mihelj, R. Zhang, F. Liu i G. Ungar, *Soft Matter* **10** (2014) 7887–7896.
224. T. Mihelj, J. Popović, Ž. Skoko i V. Tomašić, *Thermochim. Acta* **591** (2014) 119–129.
225. N. Filipović-Vinceković, I. Pucić, S. Popović, V. Tomašić i Đ. Težak, *J. Colloid Interface Sci.* **188** (1997) 396–403.
226. E. F. Marques, R. O. Brito, Y. Wang i B. F. B. Silva, *J. Colloid Interface Sci.* **294** (2006) 240–247 (2006).
227. Y. Wang E. F. Marques, *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 1151–1157.
228. Y. Wang i E. F. Marques, *J. Therm. Anal. Calorim.* **100** (2010) 501–508.
229. I. Stella i A. Müller, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **147** (1999) 371–374.
230. V. Tomašić, N. Biliškov, T. Mihelj i Z. Štefanić, *Thermochim. Acta* **569** (2013) 25–35.
231. F. Neve, O. Francescangeli, A. Crispini i J. Charmant *Chem. Mater.* **13** (2001) 2032–2041.
232. A. Taubert, P. Steiner i A. Manton, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 15542–15547.
233. M. A. López-Quintela, A. Akahane, C. Rodriguez i H. Kunieda, *J. Colloid Interface Sci.* **247** (2002) 186–192.

234. I. V. Terekhova, O. V. Kulikov i V. P. Barannikov, *Russ. J. Gen. Chem.* **74** (2004) 1213–1217.
235. M. G. Xie, S. K. Liu, L. Gang-Liu i Q. Jiang, *Liq. Cryst.* **21** (1996) 313–316.
236. G. Ungar, V. Percec i R. Rodenhouse, *Macromolecules* **24** (1991) 1996–2002.
237. Q. Jiang, L. Z. Li, M. G. Xie i J. W. Ran, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **302** (1997) 323–331.
238. Y. E. He, M. G. Xie, L. Z. Li, L. Y. Liao, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **304** (1997) 165–169.
239. C. F. Van Nostrum, S. J. Picken, A. J. Schouten i R. J. Nolte, *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995) 9957–9965.
240. A. Schultz, S. Laschat, A. Saipa, F. Gießelmann, M. Nimtz, J. L. Schulte, A. Baro i B. Miehl, *Adv. Funct. Mater.* **14** (2004) 163–168.
241. D. S. Nagvekar, Y. Delaviz, A. Prasad, J. S. Merola, H. Marand i H. W. Gibson, *J. Org. Chem.* **61** (1996) 1211–1218.
242. K. Binnemans i B. Gündogan, *J. Rare Earth* **20** (2002) 249–255 .
243. F. Yilmaz, D. Atilla i V. Ahsen, *V. Polyhedron* **23** (2004) 1931–1937.
244. M. Gutierrez-Nava, M. Jaeggy, H. Nierengarten, P. Masson, D. Guillon, A. van Dorsselaer i J. F. Nierengarten, *Tetrahedron Lett.* **44** (2003) 3039–3042.
245. L. Bereczki, K. Marthi, P. Huszthy i G. Pokol, *J. Therm. Anal. Calorim.* **78** (2004) 449–459.
246. C. A. Miller i K. H. Raney, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **74** (1993) 169–215.
247. J. G. Ma, B. J. Boyd i C. J. Drummond, *J. Surf. Colloids* **22** (2006) 8646–8654.
248. E. Caponetti, R. Triolo, P. C. Ho, J. S. Johnson Jr., L. J. Magid, P. Butler i K. A. Payne, *J. Colloid Interface Sci.* **116** (1987) 200–210.
249. W. Binana-Limbelé, N. van Os, L. A. Rupert i R. Zana, *J. Colloid Interface Sci.* **141** (1991) 157–167.
250. N. Van Os, G. Daane i T. A. B. Bolsman, *J. Colloid Interface Sci.* **123** (1988) 267–274.
251. S. Chakraborty, A. Chakraborty, M. Ali i S. K. Saha, *S. K. J. Dispers. Sci. Technol.* **31** (2010) 209–215.
252. Y. P. Zhu, M. J. Rosen, S. W. Morrall i J. Tolls, *J. Surf. Deterg.* **1** (1998) 187–193.
253. J. M. Esson, N. Ramamurthy i M. E. Meyerhoff, *Anal. Chim. Acta* **404** (2000) 83–94.
254. Y. Ono, H. Kawasaki, M. Annaka i H. Maeda, *J. Colloid Interface Sci.* **287** (2005) 685–693.
255. D. Blauch, Stoichiometry: Elemental Analysis. /<http://www.chm.davidson.edu/vce/stoichiometry/ch.html/> (preuzeto 2. listopada 2014)
256. D. Vikić-Topić, *Kem. Ind.* **50** (2001) 413–419.
257. H. Friebolin, *Basic One- and Two-Dimensional NMR Spectroscopy*, Wiley-VCH, Weinheim, 2010, 344 .
258. D. A. Skoog, F. J. Holler i T. A. Nieman, *Principles of instrumental analysis*, Saunders College Pub., Philadelphia, 1998, 964.
259. T. Cvitaš, Fizikalna kemija, rukopis /ftp://ftp.chem.pmf.hr/download/cvitas/Fiz_Kem/ (preuzeto 3. listopada 2014.)
260. M. J. Duer, *Introduction to solid-state NMR spectroscopy*, Wiley-Blackwell, 2004, 374.

261. H. U. Gremlich, *Infrared and Raman Spectroscopy*, u: H. Günzler i A. Williams (ur.), *Handbook of Analytical Techniques* Wiley-VCH, Weinheim, 2001, str. 465–507.
262. M. Abramowitz i M. Davidson, *Introduction to Microscopy. Molecular Expressions* . /http://micro.magnet.fsu.edu/primer/ (preuzeto 5. listopada 2014.)
263. B. Varićak, M. Varićak i T. Varićak, *Mikroskop: teorijske osnove praktične mikroskopije*, Školska knjiga, Zagreb, 1956, 204.
264. F. E. I. Company i P. E. Optics, *All You Wanted to Know about Electron Microscopy: But Didn't Dare to Ask*, FEI Electron Optics, Norwich, 1999, 23.
265. P. E. Champness, *Electron Diffraction in the Transmission Electron Microscope*. Garland Science, London, 2001, 170.
266. J. M. Cowley, *Electron Microscopy*, u: *The Handbook of Surface Imaging and Visualization* A. Hubbard (ur.), CRC Press, London, 1995, str. 131–156.
267. B. Wunderlich, *Macromolecular Physics: Crystal Melting*, u: E. A. Turi (ur.), *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, Academic Press, 1981, str. 91–234.
268. S. Đorđević, *Fizičko hemijske metode*, u: N. Radošević (ur.), *Hemijsko-tehnološki priručnik: priručnik za hemiju, fizičku hemiju, hemijsko inženjerstvo i hemijsku tehnologiju*, RAD, Beograd, 1985, str. 45–53
269. A. Altomare, G. Campi C. Cuocci, L. Eriksson, C. Giacovazzo, A. Moliterni, R. Rizzi i P. E. Werner, *J. Appl. Crystallogr.* **42** (2009) 768–775.
270. A. Altomare, C. Cuocci, C. Giacovazzo, A. Moliterni i R. Rizzi, *Powder Diffr.* **26** (2011) 2–12.
271. K. Harms i S. Wolcado, *XCAD4-CAD4 Data reduction*, University of Marburg, Germany, 1995.
272. L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **32** (1999) 837–838.
273. G. M. Sheldrick, *SHELX97: Program for the Refinement of the Crystal Structures*, University of Gottingen, Germany, 1997.
274. A. L. Spek, *PLATON 98: A Multipurpose Crystallographic Tool 101201 Version*, University of Utrecht, Utrecht, 2001.
275. C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler i J. van de Streek, *J. Appl. Cryst.* **39** (2006) 453–457.
276. P. Hohenberg i W. Kohn, *Phys. Rev.* **136** (1963) 864–871.
277. W. Kohn i L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140** (1965) 1133–1138.
278. E. Lewars, *Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*, Springer Science & Business Media, New York, 2010, 664.
279. C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*, Wiley, New York, 2004, 618.
280. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 5648–5652.
281. C. Lee, W. Yang i R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37** (1988) 785–789.
282. B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll i H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* **157** (1989) 200–206.

283. M. A. Khan, *J. Mol. Struct.* **145** (1986) 203–218.
284. J. Everaert i A. Persoons, *J. Phys. Chem.* **85** (1981) 3930–3937.
285. T. Mihelj, D. Vojta i V. Tomašić, *Thermochim. Acta* **584** (2014) 17–30.
286. S. Kamitori, V. Sumimoto, K. Vongbupnimit, K. Noguchi i K. Okuyama, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **300** (1987) 31–43.
287. A. Laschewsky, L. Wattebled, M. Arotçaréna, J. L. Habib-Jiwan i R. Rakotoaly, *Langmuir* **21** (2005) 7170–7179.
288. N. A. Lange i J. A. Dean, *Lange's Handbook of chemistry* McGraw-Hill, London, 1979, 1100.
289. K. S. Hodorowicz, *J. Colloid Interface Sci.* **290** (2005) 76–82.
290. A. Terreros, P. A. Galera-Gomez i E. Lopez-Cabaracos, *J. Therm. Anal. Calorim.* **61** (2000) 341–350.
291. N. Hattori, H. Masuda, H. Okabayashi i C. J. O'Connor, *J. Mol. Struct.* **471** (1998) 13–18.
292. D. Berthier, T. Buffeteau, J. M. Léger, R. Oda i I. Huc, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 13486–13494.
293. N. Shopova, T. Milkova, *Thermochim. Acta* **255** (1995) 211–220.
294. G. W. Gray i J. W. Goodby, *Smectic Liquid Crystals - Textures and Structures*, Leonard Hill, London, 1984, 162.
295. T. Mihelj, V. Tomašić, N. Biliškov i F. Liu, *Spectrochim. Acta. A.* **124** (2014) 12–20.
296. R. Heyrovská, Atomic Structure of Benzene Which Accounts for Resonance Energy (2008) /<http://arxiv.org/abs/0804.4086/> (preuzeto 20. prosinca 2014.)
297. V. Tomašić, Lj. Tušek-Božić, A. Višnjevac, B. Kojić-Prodić i N. Filipović-Vinceković, *J. Colloid Interface Sci.* **227** (2000) 427–436.
298. M. Botoshansky, F. H. Herstein i M. Kapon, *Acta Cryst. B* **50** (1994) 191–200.
299. R. Somashekar, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **100** (1983) 341–344.
300. F. Mathevet, P. Masson, J. F. Nicoud i A. Skoulios, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 9053–9061.
301. S. Alehyen, F. Bensajjay, M. El Achouri, L. Pérez, A. Pinazo i M. R. Infante, *J. Surfactants Deterg.* **13** (2010) 339–348.
302. J. Haldar, V. K. Aswal, P. S. Goyal i S. Bhattacharya, *Angew. Chem. Int. Ed.* **40** (2001) 1228–1232.
303. R. Jose, T. J. Patel, T. A. Cather i D. Joseph, *Colloids Surf. A.* **461** (2014) 40–49.
304. S. Misaki, S. Takamatsu, M. Suefuji, T. Mitote i M. Matsumura, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **66** (1981) 123–132.
305. K. Binnemans C. Görrler-Walrand, *Chem. Rev.* **102** (2002) 2303–2346.
306. D. F. R. Gilson, A. S. Kertes, R. S. J. Manley, J. Tsau i G. Donnay, *Can. J. Chem.* **54** (1976) 765–768.
307. F. Guittard, E. Taffin de Givenchy, S. Geribaldi i A. Cambon, *J. Fluor. Chem.* **100** (1999) 85–96.
308. D. Blunk, K. Praefcke i V. D. Vill, *Amphotropic Liquid Crystals*, u: *Handbook of Liquid Crystals Set*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2008, str. 305–340.

309. P. Terech, *Low-molecular weight organogelators*, u: I. D. Robb (ur.), *Specialist Surfactants*, Springer, Netherlands, 1997, str. 208–268.
310. B. Pfannemüller i W. Welte, *Chem. Phys. Lipids* **37** (1985) 227–240.
311. Y. He, T. Ye, M. Su, C. Zhang, A. E. Ribbe, W. Jiang i C. Mao, *Nature* **452** (2008) 198–201.
312. P. Terech, F. Volino i R. Ramasseul, *J. Phys.* **46** (1985) 895–903.
313. R. Hill i D. Rendell, *The Interpretation of Infrared Spectra: A Programmed Introduction*, Heyden & Son Ltd., London, 1975, 196
314. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, Inc., New York, USA, 2008, 273.
315. S. C. Wait, A. T. Ward i G. J. Janz, *J. Chem. Phys.* **45** (1966) 133–137.
316. R. Xu i H. C. Zeng, *Chem. Mater.* **15** (2003) 2040–2048.
317. R. L. Frost, K. Erickson i T. J. Klopogge, *Spectrochim. Acta. A.* **61** (2005) 2919–2925.
318. C. M. Leavitt, J. Oomens, R. P. Dain, J. Steill, G. S. Groenewold, M. J. Van Stipdonk, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **20** (2009) 772–782.
319. A. R. Campanelli, S. C. De Sanctis, E. Giglio i S. Petriconi, *Acta Crystallogr. C* **40** (1984) 631–635.
320. E. Mukidjam, S. Barnes i G. A. Elgavish, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 7082–7089.
321. T. Mihaylov, N. Trendafilova, I. Kostova, I. Georgieva i G. Bauer, *Chem. Phys.* **327** (2006) 209–219.
322. K. Tang, K. J.-J. Zhang, D.-H. Zhang, N. Ren, L.-Z. Yan i Y. Li, *J. Chem. Thermodyn.* **56**, (2013) 38–48.
323. A. Rogachev, N. Kuzmina i A. Nemukhin, *J. Alloys Compd.* **374** (2004) 335–338.
324. F. Gutierrez, C. Rabbe, R. Poteau i J. P. Daudey, *J. Phys. Chem. A* **109** (2005) 4325–4330.
325. I. Kostova, N. Peica i W. Kiefer, *Chem. Phys.* **327** (2006) 494–505.
326. G. Feroci, A. Fini, G. Fazio i P. Zuman, *J. Colloid Interface Sci.* **178** (1996) 339–347.
327. I. Kostova, N. Peica i W. Kiefer, *Vib. Spectrosc.* **44** (2007) 209–219.
328. T. Mihelj, V. Tomašić i N. Biliškov, *Langmuir* **30** (2014) 6274–6285.
329. A. A. Al-Kahtani, N. A. Al-Jallal i A. El-Azhary, *Spectrochim. Acta. A.* **132** (2014) 70–83.
330. J. Van Eerden, S. Harkema i D. Feil, *Acta Crystallogr. B* **46** (1990) 222–229.
331. L. A. Smith, A. Duncan, G. B. Thomson, K. J. Roberts, D. Machin, G. McLeod, *J. Cryst. Growth* **263** (2004) 480–490.
332. L. A. Smith, R. B. Hammond, K. J. Roberts, D. Machin i G. McLeod, *J. Mol. Struct.* **554** (2000) 173–182.
333. C. N. R. Rao, A. Govindaraj, F. L. Deepak, N. A. Gunari i M. Nath, *M. Appl. Phys. Lett.* **78** (2001) 1853–185.
334. T. Ingram, S. Storm, P. Glembin, S. Bendt, D. Huber, T. Mehling i I. Smirnova, *Chem. Ing. Tech.* **84** (2012) 840–848.
335. T. E. Cooper, *J. Phys. Chem. A* **115** (2011) 5408–5422.
336. A. Periasamy, S. Muruganand i M. Palaniswamy, *Rasayan J. Chem.* **2** (2009) 981–989.

337. D. Tsiourvas, C. M. Paleos i A. Skoulios, *Macromolecules* **32** (1999) 8059–8065.
338. O. Danylyuk, B. B. Ghera, A. N. Lazar, A. W. Coleman i K. Suwinska *J. Mol. Struct.* **891** (2008) 443–449.
339. F. Perret, S. Guéret, O. Danylyuk, K. Suwinska i A. W. Coleman, *J. Mol. Struct.* **797** (2006) 1–4.
340. O. Shkurenko, K. Suwinska i A. W. Coleman, *Cryst. Eng. Comm.* **10** (2008) 821–823.
341. K. Maartmann-Moe, *Acta Crystallogr. B* **25** (1969) 1452–1460.
342. S. Neander, F. E. Tio, R. Buschmann, U. Behrens, F. Olbrich, *J. Organomet. Chem.* **582** (1999) 58–65.
343. J. D. Dunitz, M. Dobler, P. Seiler i R. P. Phizackerley, *Acta Crystallogr. B* **30** (1974) 2733–2738.
344. K. Mlinarić-Majerski, A. Višnjevac, G. Kragol, B. Kojić-Prodić, *J. Mol. Struct.* **554** (2000) 279–287.
345. A. Finch i A. E. Smith, *Thermochim Acta* **52** (2008) 317–319 .
346. T. Duval i C. Duval, *Anal. Chim. Acta* **2** (1948) 105–109.
347. Y. M. Issa, A. L. El Ansary, O. E. Sherif, H. B. Hassib, *Spectrochim. Acta. A.* **79** (2011) 513–521.
348. H. Zhang, F. Chen, F. Zhao i C. M. Meng, *J. Mol. Struct.* **857** (2005) 33–37.
349. P. Wiczorek, *P. J. Membr. Sci.* **127** (1997) 87–92.

§ 8. ŽIVOTOPIS

Datum i mjesto rođenja: 23.04.1985., Zagreb, Hrvatska

Obrazovanje:

2009. – Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet
Sveučilišni poslijediplomski doktorski studij Kemije
Smjer Fizikalna kemija

2004. – 2009. Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno-biotehnološki fakultet
Sveučilišni diplomski studij Prehrambene tehnologije
Smjer Prehrambeno inženjerstvo

Diplomski rad: Udjel polifenola i antioksidacijska svojstva vodenih i etanolnih ekstrakata *Yinzhen* čaja, voditelj: Dr. sc. Draženka Komes, red. prof.

2000. – 2004. Gimnazija Lucijana Vranjanina, Zagreb
Jezično usmjerenje

1993. – 2000. Škola za strane jezike SOVA, Zagreb
Engleski jezik

1992. – 2000. Osnovna škola Medvedgrad

Zaposlenje:

2009. – asistent - znanstveni novak
Institut Ruđer Bošković, Zavod za fizičku kemiju
Laboratorij za sintezu i procese samoorganizacije organskih molekula

Popis radova:

Izvorni znanstveni radovi u CC časopisima:

1. L. Mikac, M. Ivanda, M. Gotić, T. Mihelj i L. Horvat. Synthesis and characterization of silver colloidal nanoparticles with different coatings for SERS application. *J. Nanopart. Res.* **16** (2014) 2748 – 2761 .

2. T. Mihelj, A. Belščak-Cvitanović, D. Komes, D. Horžić i V. Tomašić. Bioactive compounds and antioxidant capacity of yellow Yinzhen tea affected by different extraction

conditions, *J. Food Nutr. Res.* **53** (3) (2014), 278 – 290.

3. T. Mihelj, J. Popović, Ž. Skoko i V. Tomašić. Thermotropic phase transitions of cationic dodecylsulfates with multi-charged and multi-tailed quaternary ammonium centers. *Thermochim. Acta* **591** (2014) 119 – 129.

4. T. Mihelj i V. Tomašić. Amphiphilic properties of dodecylammonium chloride/sodium 4-(1-pentylheptyl)benzenesulfonate aqueous mixtures and study of the cationic complex. *J. Surf. Det.* **17** (2014) 309-321.

5. T. Mihelj i V. Tomašić. Thermal behavior of dodecylpyridinium based surfactant salts with varied anionic constituent. *J. Dispersion Sci. Technol.* **35** (4) (2014) 581 – 592.

6. T. Mihelj, V. Tomašić i N. Biliškov. 18-crown-6-sodium cholate complex: thermochemistry, structure and stability. *Langmuir* **30** (2014) 6274 – 6285.

7. T. Mihelj, V. Tomašić, N. Biliškov i F. Liu. Temperature-dependent IR spectroscopic and structural study of 18-crown-6 chelating ligand in the complexation with sodium surfactant salts. *Spectrochim. Acta A* **124** (2014) 12 – 20.

8. T. Mihelj, D. Vojta i V. Tomašić. The diversity in thermal behavior of novel cationic cholates: the dominant effect of quaternary ammonium centers. *Thermochim. Acta* **584** (2014) 17 – 30.

9. V. Tomašić, T. Mihelj, R. Zhang, F. Liu i G. Ungar. Mesomorphism of a new series of cationic 4-(1-pentylheptyl)benzenesulfonates. *Soft Matter* **10** (2014) 7887 – 7896.

10. V. Tomašić, N. Biliškov, T. Mihelj i Z. Štefanić. Thermal Behaviour and Structural Properties of Surfactant-Picrate Compounds: the effect of the ammonium headgroup number. *Thermochim. Acta* **569** (2013) 25 – 35.

11. T. Mihelj, Z. Štefanić i V. Tomašić. Thermal and structural properties of surfactant-picric acid compounds. *J. Therm. Anal. Calorim.* **108** (2012) 1261 – 1272.

Znanstveni radovi u drugim časopisima:

1. V. Tomašić i T. Mihelj. Utjecaj površinski aktivnih tvari na ljudsko zdravlje, okoliš i civilizaciju. *Med. Vjesn.* (2013) (prihvaćen za objavljivanje).

2. T. Mihelj i V. Tomašić. Istraživanje uloge površinski aktivnih tvari u remedijaciji hidrosfere i sintezi novih materijala. *Med. Vjesn.* **44** (1 – 4) (2012) 37 – 54.

3. T. Mihelj i V. Tomašić. Značaj ispitivanja žučnih soli i njihovih derivata kao građevnih elemenata supramolekulskih domaćina u svrhu liječenja. *Med. Vjesn.* **43** (1 – 4) (2011) 103 – 120.

4. V. Tomašić i T. Mihelj. Morfološka karakterizacija katanionskih amfifila. // *Med. Vjesn.* **42** (3 – 4) (2010) 151 – 160.

Znanstveni radovi u zbornicima skupova s međunarodnom recenzijom:

1. T. Mihelj, A. Belščak-Cvitanović, D. Komes, A. Vojvodić i I. Cvrtila. Effect of multiple extractions and water-ethanol ratio on the bioactive composition and antioxidant capacity of Yinzhen tea. *Proceedings of the 1st International Conference on Food Properties / Rahman, Mohammad Shafiur (ur.), Kuala Lumpur, Malaysia (2014) 510 – 516.*

2. L. Mikac, M. Ivanda, M. Gotić i T. Mihelj. Synthesis and Characterization of silver colloidal nanoparticles and their application in surface enhanced Raman spectroscopy. *37th International Convention on Information and Communication Technology, Electronics and Microelectronics (MIPRO) / Biljanović, Petar (ur.), Opatija: MIPRO Croatian Society (2014) 11 – 14.*

Sažeci u zbornicima skupova:

1. T. Mihelj i V. Tomašić. Polymorphism and mesomorphism of cationics. *Croatian Microscopy Symposium/ Gajović, Andreja, Tomašić, Nenad (ur.), Zagreb: Hrvatsko mikroskopijsko društvo (2012) 91 (predavanje).*

2. T. Mihelj, N. Biliškov i V. Tomašić. Kelatni ligand 18-kruna-6 u kompleksiranju alkalijskih metalnih kationa. *Knjiga sažetaka / Martinez, Sanja (ur.), Zagreb: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije (2012) 151. (poster)*

3. V. Tomašić i T. Mihelj. Thermotropic phase transitions of cationic complexes. *Croatian Microscopy Symposium/ Gajović, Andreja, Tomašić, Nenad (ur.), Zagreb: Hrvatsko mikroskopijsko društvo (2012) 101 (poster).*

4. T. Mihelj. Ispitivanje svojstava površinski aktivnih tvari i njihovih međudjelovanja. Zagreb, *Znanstveni susreti 3. vrste* (poster).

5. T. Mihelj, V. Tomašić i Z. Štefanić. Termokemija i kristalna struktura jedno- i višelančanih pikrata. *XXII hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera / Maduna Valkaj Karolina (ur.), Zagreb : HDKI/Kemija u industriji (2011) 162 (poster).*

6. T. Mihelj i V. Tomašić. Termotropna svojstva lamelarnih katanionskih benzensulfonata. *Knjiga sažetaka / Bolf, Nenad, Šoljić Jerbić, Ivana (ur.), Zagreb: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije (2010) 103 (poster).*

7. T. Mihelj i V. Tomašić. Synthesis and Properties of Various Cationic Cholate Surfactant Salts. *Book of Abstracts / Matković-Čalogović, Dubravka, Milić, Dalibor, Prugovečki, Biserka, Galić, Nives (ur.), Zagreb: Prirodoslovno-matematički fakultet (2010) 86 (poster).*

Neobjavljena sudjelovanja na skupovima

1. T. Mihelj i V. Tomašić. Bile salts and their derivatives as building blocks of supramolecular hosts (poster).
2. T. Mihelj i V. Tomašić. Microscopic research of lyotropic and thermotropic properties of cationic dodecylammonium-4-(1-pentylheptyl)benzenesulfonate (poster).
3. V. Tomašić, T. Mihelj i B. Matasović. Mikroskopija kationijskih termotropa (poster).

Sudjelovanja na radionicama i ljetnim školama

1. Ljetna škola "10th International Symposium and Summer School on Bioanalysis", Zagreb, 05. – 15. srpnja 2010.
2. Radionica za doktorande "Speaking effectively about your research", Zagreb, 22. – 26. studenog 2010.
3. Radionica za doktorande "Writing effectively about your research", Zagreb, 08. – 13. prosinca 2010.