

Priprava i svojstva novih diamantoidnih etera

Alić Stolar, Jasna

Doctoral thesis / Disertacija

2023

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:217:525561>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-13**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Jasna Alić Stolar

PRIPRAVA I SVOJSTVA NOVIH DIAMANTOIDNIH ETERA

DOKTORSKI RAD

Mentor: Dr. sc. Marina Šekutor

Zagreb, 2023.



University of Zagreb
FACULTY OF SCIENCE

Jasna Alić Stolar

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF NOVEL DIAMONDROID ETHERS

DOCTORAL DISSERTATION

Supervisor: Dr. Marina Šekutor

Zagreb, 2023.

Zahvale

Ova doktorska disertacija rezultat je doprinosa velikog broja ljudi i zato želim zahvaliti svima koji su mi na tom putu pomogli.

Najveće hvala mojim roditeljima! Hvala vam na potpori koju ste mi pružali tijekom cijelog mog školovanja. Hvala vam na svim odricanjima koja ste napravili da bi mi omogućili studiranje u Zagrebu i na tome što ste uvijek vjerovali u moj trud i motivirali me da budem još upornija. Ovaj moj uspjeh zapravo je vaš!

Hvala mojoj sestri i bratu što ste bili uz mene svo ovo vrijeme i što ste me trpili dok sam morala učiti naglas ☺.

Hvala mom partneru Tomiju! Hvala ti na velikom strpljenju i ljubavi koju mi pružaš. Hvala ti na svim diskusijama o reaktivnosti u čvrstom stanju i mehanokemiji ☺.

Veliko hvala dr. Marini Šekutor i kao mentorici i kao znanstvenici. Hvala Vam što ste mi dali priliku da budem dio Vašeg tima i što ste mi dali slobodu da samostalno istražujem. Hvala Vam na svim savjetima, prenesenom znanju i znanstvenim trikovima koje ste me naučili.

Hvala svima iz LSOK-a, a posebno mojim kolegicama iz sobe 7c, Tanji, Mari, Nataši i Eni. Hvala vam na savjetima, kritikama i ugodnoj atmosferi tijekom ovih pet godina.

Veliko hvala dr. Krunoslavu Užareviću na mogućnosti korištenja opreme za provođenje mehanokemijskih reakcija te instrumenata za DSC i PXRD analizu. Veliki dio eksperimenata u ovoj doktorskoj disertaciji napravljen je zahvaljujući Vama. Također, hvala Vam što ste mi omogućili sudjelovanje na ICCOSS konferenciji i provođenje eksperimenata na DESY-ju.

Hvala mojim suradnicima, izv. prof. dr. sc. Ivani Biljan, dr. sc. Zoranu Štefaniću i Em. prof. Wolfgangu E. Ernstu na izvrsnoj suradnji i prilici da uz vas naučim nešto novo.

Veliko hvala i svim kolegama iz Laboratorija za fizikalno-organsku kemiju što ste me udomili kad je moj labos nastradao u požaru. Hvala vam na ljubaznosti i jako lijepoj atmosferi.

Hvala Institutu Ruđeru Boškoviću na stipendiji za jednomjesečni boravak na Institutu za eksperimentalnu fiziku u Grazu tijekom kojeg su započeta istraživanja u helijevim nanokapljicama.

Hvala povjerenstvu za ocjenu moje doktorske disertacije, izv. prof. dr. sc. Vesni Petrović Peroković, prof. dr. sc. Mirti Rubčić i dr. sc. Zoranu Glasovcu na prijedlozima za poboljšanje disertacije.

Hvala mojoj dragoj profesorici kemije Magdaleni Čule na prenošenju svoje strasti prema kemiji na mene. Uz Vas sam zavolila kemiju i puno toga naučila.

Veliko hvala svim mojim prijateljima na potpori, druženju, motivaciji i pomoći kad god mi je to trebalo.

Sadržaj

SAŽETAK	IX
ABSTRACT	XI
§ 1. UVOD	1
1.1. Ciljevi i hipoteze istraživanja	2
§ 2. LITERATURNI PREGLED	6
2.1. Općenito o diamantoidima	6
2.1.1. <i>Dijamant i diamantoidi – sličnosti i razlike</i>	6
2.1.2. <i>Otkriće i pripreve prvih diamantoida</i>	7
2.1.3. <i>Struktura i reaktivnost diamantoida</i>	11
2.1.4. <i>Nomenklatura diamantoida</i>	14
2.1.5. <i>Optička svojstva i negativni elektronski afinitet diamantoida</i>	14
2.2. Funkcionalizacija C–H veze diamantoida	19
2.2.1. <i>Halogeniranje</i>	20
2.2.2. <i>Dobivanje alkohola</i>	28
2.3. Diamantoidni eteri	34
2.4. Organska mehanokemijska sinteza	38
2.5. Uloga Londonovih disperzijskih interakcija u samoorganizaciji diamantoidnih derivata 41	
2.5.1. <i>Samoorganizacija diamantoidnih derivata na površini</i>	44
2.5.2. <i>Samoorganizacija diamantoidnih derivata u kondenziranoj fazi</i>	50
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO	54
3.1. Opće napomene	54
3.2. Sinteza početnih prekursora potrebnih za sintezu ciljnih diamantoidnih etera	55
3.2.1. <i>Sinteza hidroksilnih derivata diamantana izravnom oksidacijom kaveza</i>	55
3.2.2. <i>Sinteza mesilatnih derivata adamantana i diamantana – opći postupak</i>	56
3.2.3. <i>Sinteza bromidnih derivata diamantana direktnom funkcionalizacijom kaveza</i>	58
3.2.4. <i>Sinteza bromidnih derivata diamantana iz odgovarajućih alkohola – opći postupak</i>	59
3.2.5. <i>Hidroliza diamantanskih bromida – opći postupak</i>	60
3.2.6. <i>Sinteza jodidnih derivata diamantoida direktnim jodiranjem kaveza – opći postupak</i>	61
3.2.7. <i>Sinteza jodidnih derivata diamantoida iz odgovarajućih alkohola i bromida – opći postupak</i> ...62	
3.3. Sinteza diamantoidnih etera konvencionalnom metodom	64
3.3.1. <i>Opći postupak 1</i>	64

3.3.2. Opći postupak 2	71
3.4. Mehanokemijska sinteza diamantoidnih etera.....	74
3.4.1. Opće napomene.....	74
3.4.2. Opći postupak	75
3.5. Samoorganizacija diamantoidnih etera na čvrstoj podlozi	78
3.5.1. Tanki slojevi diamantoidnih etera i eksperimenti pretražne tunelirajuće mikroskopije	78
3.5.2. Računalna analiza samoorganizacije diamantoidnih etera na čvrstoj površini.....	78
3.6. Samoorganizacija diamantana i diamantoidnih etera u helijevim nanokapljicama	79
3.6.1. Analiza tehnikom helijevih nanokapljica	79
3.7. Samoorganizacija diamantoidnih etera u čvrstoj fazi	79
3.7.1. Difrakcija rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu	79
3.8. Polimorfija diamantoidnih etera	80
3.8.1. Polimorfi etera 27	80
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA	81
4.1. Uvod	81
4.1.1. Priprava početnih prekursora za kondenzacijske reakcije	82
4.1.2. Priprava diamantoidnih etera konvencionalnom metodom.....	89
4.1.3. Mehanokemijska priprava diamantoidnih etera	97
4.1.4. Samoorganizacija etera na čvrstoj podlozi.....	111
4.1.5. Samoorganizacija diamantana i diamantoidnih etera u helijevim nanokapljicama.....	117
4.1.6. Samoorganizacija etera u čvrstoj fazi.....	124
4.1.7. Polimorfija diamantoidnih etera.....	129
§ 5. ZAKLJUČAK	137
§ 6. POPIS OZNAKÂ, KRATICÂ I SIMBOLÂ.....	140
§ 7. LITERATURNI IZVORI.....	142
§ 8. DODATAK.....	XIII
§ 9. ŽIVOTOPIS	LVI



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Doktorska disertacija

SAŽETAK

PRIPRAVA I SVOJSTVA NOVIH DIAMANTOIDNIH ETERA

Jasna Alić Stolar

Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, 10 000 Zagreb, Hrvatska

U okviru ove doktorske disertacije provedena je sinteza novih tercijarnih diamantoidnih etera koji se sastoje od adamantanske i diamantanske podjedinice direktno povezane kisikovim atomom. Uz klasičnu sintezu u otopini/talini, provedena je i mehanokemijska sinteza koja je pokazala brojne prednosti u usporedbi s klasičnom sintezom. Novopripremljenim spojevima ispitana je mogućnost samoorganizacije u 2D i 3D prostoru pri čemu su korištene tehnika pretražne tunelirajuće mikroskopije, tehnika helijeve nanokapljice te tehnika difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu. Uočeno je uređeno samoudruživanje diamantoidnih etera pri čemu način samoorganizacije proizlazi iz početnih geometrijskih struktura ispitivanih molekula te je proces uzrokovan prostornim međumolekulskim interakcijama. Za dodatnu karakterizaciju nastalih površinskih slojeva korištena je računalna analiza kojom je razjašnjen utjecaj kisikovog atoma na usmjeravanje molekula prema površini, te je potvrđen presudan utjecaj Londonovih disperzijskih interakcija između diamantoidnih kaveza na samoorganizaciju adsorbiranih molekula. Analiza difrakcijom rendgenskog zračenja i diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom potvrdila je postojanje faznih transformacija diamantoidnih etera u čvrstom stanju.

(206 stranica, 64 slike, 7 tablica, 22 sheme, 241 literaturni navod, 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: čvrsto stanje/ diamantoidni eteri/ helijeve nanokapljice/ Londonove disperzijske interakcije/ mehanokemijska sinteza/ pretražna tunelirajuća mikroskopija

Mentor: dr. sc. Marina Šekutor, v. zn. sur.

Rad prihvaćen: 11.01.2023.

Ocjenitelji:

1. izv. prof. dr. sc. Vesna Petrović Peroković
2. prof. dr. sc. Mirta Rubčić
3. dr. sc. Zoran Glasovac, v. zn. sur.



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Doctoral Thesis

ABSTRACT

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF NOVEL DIAMONDOID ETHERS

Jasna Alić Stolar

Ruđer Bošković Institute, Bijenička cesta 54, 10 000 Zagreb, Croatia

In the scope of this thesis, new tertiary diamondoid ethers consisting of adamantane and diamantane subunits directly connected by an oxygen atom were prepared. In addition to classical synthesis in solution/melt, mechanochemical synthesis was also carried out, which showed numerous advantages compared to classical synthesis. The self-organization of the newly prepared compounds in 2D and 3D space was investigated using the technique of scanning tunneling microscopy, the technique of helium nanodroplets and the technique of single crystal X-ray diffraction. Ordered self-assembly of diamondoid ethers was observed, whereby the manner of self-organization was a consequence of the initial geometrical structures of the investigated molecules and the process was governed by spatial intermolecular interactions. For additional characterization of the formed surface layers, computational analysis was used in order to clarify the influence of oxygen atoms on the orientation of molecules with respect to the surface, while London dispersion interactions between diamondoid cages were confirmed as a driving force for the self-organization of the adsorbed molecules. X-ray diffraction and differential scanning calorimetry analyses confirmed the existence of phase transformations of diamondoid ethers in the solid state.

(206 pages, 64 figures, 7 tables, 22 schemes, 241 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: diamondoid ethers/ helium nanodroplets/ London dispersion interactions/ mechanochemical synthesis/ solid state/ scanning tunneling microscopy

Supervisor: Dr. Marina Šekutor, Senior Research Associate

Thesis accepted: 11.01.2023.

Reviewers: Prof. Dr. Vesna Petrović Peroković, Associate Professor
Prof. Dr. Mirta Rubčić, Full Professor
Dr. Zoran Glasovac, Senior Research Associate

§ 1. UVOD

Napretkom tehnologije i društva u kojem živimo do sada tradicionalno korišteni materijali sve manje zadovoljavaju rastuće industrijske potrebe. Modernizacija elektroničkih uređaja odvija se velikom brzinom te je potreba za uređajima s većom računalnom snagom i boljom memorijskom pohranom dovela do potrebe za minijaturizacijom molekularne elektronike na razinu jednog atoma. Postojeće tehnologije temeljene na siliciju postale su previše zahtjevne, skupe i ponekad ekološki neprihvatljive te su stoga neisplative za daljnju održivu primjenu. Razvoj novih materijala s naprednim mehaničkim i funkcionalnim svojstvima osigurao bi širenje područja njihove primjene, učinkovitije iskorištavanje energije i smanjio štetni utjecaj na okoliš što je veliki problem kod tradicionalno korištenih materijala.

Sposobnost ugljika za tvorbu različitih zasićenih i nezasićenih spojeva omogućila je potencijalnu primjenu takvih derivata (grafit, grafen, ugljikove nanocjevčice, fuleren, dijamant, i sl.) u nanoelektronici, pri čemu se koriste kao elementi u tranzistorima, u sensorima i uređajima za pohranu podataka te kao gradivni blokovi u solarnim ćelijama za pohranu energije.^{1,2,3} Među njima, dijamant zbog svojih jedinstvenih svojstava poput optičke transparentnosti, izuzetne tvrdoće, kemijske otpornosti i visoke termičke provodljivosti predstavlja materijal budućnosti za primjenu u molekularnoj elektronici.⁴ Za primjenu u nanoelektronici makroskopski materijal najčešće se prevodi u tanke molekularne filmove (monoslojeve) koji su uniformni i jednostavno se pripremaju, a mogu se i proizvoditi na velikoj skali. Međutim, tijekom izrade dijamantnih filmova često se javljaju strukturni defekti koji narušavaju uniformnost slojeva što posljedično ograničava upotrebu dijamanta u visoko osjetljivim nanoelektronskim uređajima. Navedeni nedostatak nije karakterističan za diamantoidne, klasu zasićenih kavezastih ugljikovodika kod kojih je prostorni raspored ugljikovih atoma usporediv s kristalnom rešetkom dijamanta. Za razliku od dijamanta, molekule diamantoida, osim ugljikovog kostura, sadrže i terminalne vodikove atome te su zahvaljujući toj osobini ponavljajuće jedinice u nastalom nanomaterijalu egzaktne, odnosno takav materijal posjeduje visoku homogenost i uniformnost što je od velike važnosti za primjenu u nanotehnologiji. Osim toga, izrada nanomaterijala sastavljenih od diamantoida može se kontrolirati slaganjem individualnih molekula korištenjem „*bottom up*“ pristupa. Kod pripreme nanodijamanata, koristi se „*top down*“ pristup u kojem se dijamant usitnjava

različitim kemijsko-mehaničkim tehnikama pa je teško postići pravilnu raspodjelu čestica. Za razliku od dijamanta, dijamantoidi se mogu selektivno funkcionalizirati čime je moguće dizajnirati molekule s kontroliranim svojstvima. Molekule dijamantoida posjeduju iznimnu termodinamičku stabilnost svojih kaveza, a dolaze u različitim oblicima i veličinama što ih čini idealnim kandidatima za primjenu kao gradivnih blokova u nanotehnologiji.⁵ Osim toga, samoorganizacija na različitim površinama određenih funkcionaliziranih dijamantoida dovodi do stvaranja nanomaterijala koji posjeduju svojstvo monokromatske emisije, što je pak posljedica njihovog negativnog elektronskog afiniteta (NEA).⁶

Uzrok spontanog samoudruživanja molekula dijamantoida treba tražiti u Londonovim disperzijskim (LD) interakcijama. Naime, prilikom dizajna različitih molekula porast veličine alkilne podjedinice vrlo često dovodi do povećanja steričkih odbijanja, no to nije slučaj za dijamantoidne. Kako skladan raspored cikloheksanskih prstenova u dijamantoidnim kavezima ne uzrokuje znatna međusobna odbijanja između prisutnih CH i CH₂ skupina, do izražaja mogu doći disperzijske privlačne sile te su dijamantoidi poznati kao izvrsni donori disperzijske energije. Razumijevanje samoorganizacije dijamantoida može pomoći u daljnjem dizajnu i primjeni novih materijala te upravljanju procesima molekulskog udruživanja. Stoga je u ovoj doktorskoj disertaciji velik naglasak stavljen upravo na ispitivanje načina slaganja molekula dijamantoidnih etera te razumijevanje utjecaja Londonovih disperzijskih interakcija na njihovu samoorganizaciju.

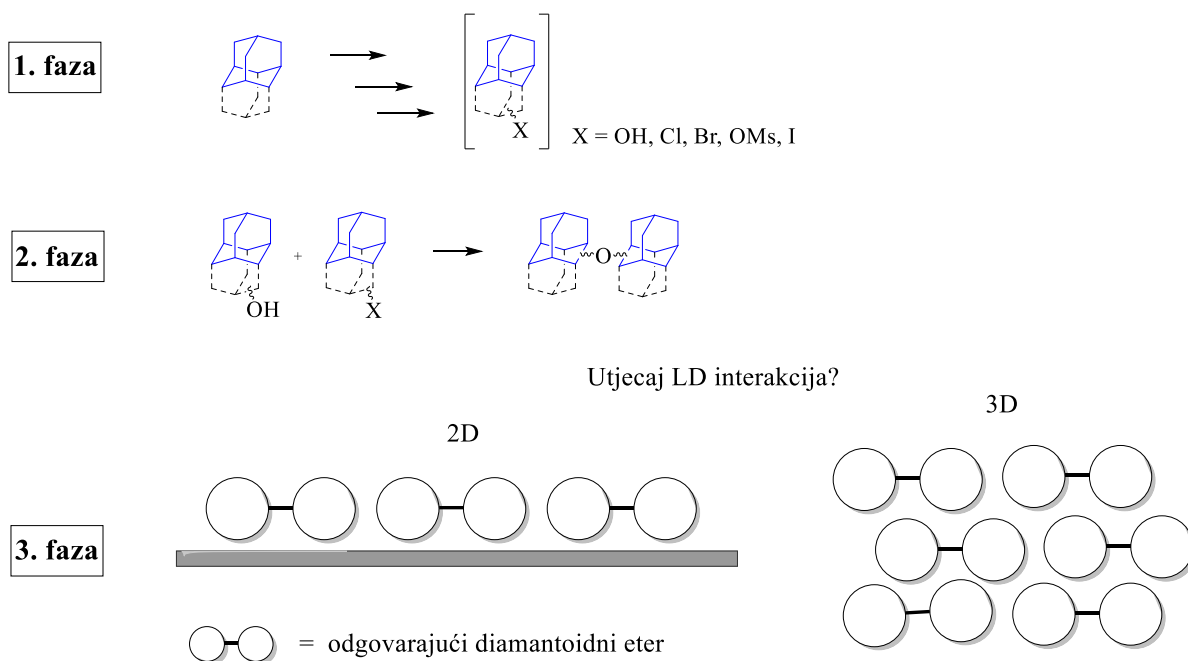
1.1. Ciljevi i hipoteze istraživanja

Istraživanja samoorganizacije dijamantoidnih derivata na čvrstim površinama pokazala su da se veći dijamantoidni kavezi spontano slažu u uređene monoslojeve.⁷ Osim toga, poznato je da veći dijamantoidni derivati posjeduju manju HOMO-LUMO energijsku razliku, koja se može modulirati odgovarajućom funkcionalizacijom pri čemu uvođenje elektronegativnih elemenata u strukturu molekula dijamantoida doprinosi smanjenju te razlike.^{8,9} Navedena istraživanja ukazuju da je za pripravu nove generacije dijamantoidnih nanomaterijala s potencijalnom primjenom u molekularnoj elektronici potrebno dizajnirati veće dijamantoidne sustave koji u svojoj strukturi imaju elektronegativan atom.

Na slici 1 prikazan je sažeti plan istraživanja ove doktorske disertacije koji je podijeljen u tri faze. U prvoj fazi cilj je bio provesti selektivnu funkcionalizaciju dijamantoidnih kaveza kako bi se dobili derivati nužni za pripravu etera. Metode pripreme ovakvih derivata uglavnom

su literaturno poznate te nije bilo značajnih poteškoća u ovoj fazi. Glavni cilj druge faze istraživanja bio je provesti kondenzaciju pripremljenih derivata te tako sintetizirati tercijarne diamantoidne etere u kojima su dva ili tri diamantoidna kaveza međusobno povezana kisikovim atomima. Diamantoidni kavezi korišteni za pripremu navedenih etera sastoje se od adamantanske i diamantanske podjedinice budući da su to prva dva homologa u navedenoj klasi spojeva, a i njihova dostupnost je veća. Pretpostavka je bila da bi se povezivanjem manjih diamantoidnih kaveza kisikovim atomom dobili veći diamantoidni kompoziti, pri čemu bi takvi novodizajnirani sustavi uključivali oba elementa nužna za postizanje prethodno navedenih svojstava. Tako je povezivanjem kaveza različitih veličina, oblika i simetrija ispitan utjecaj molekulske strukture na svojstva dobivenih materijala. Pretpostavljeno je da bi izravno povezivanje dvaju kaveza moglo biti izazovno zbog voluminoznosti diamantoida, posebno u slučaju povezivanja većih kaveza preko sterički zaklonjenih položaja. S obzirom na krajnji cilj primjene u nanotehnologiji, važno je bilo pronaći najbolju metodu sinteze diamantoidnih etera kojom bi se osigurao najbolji omjer isplativosti i uloženi resursa. Iz navedenog razloga, priprema diamantoidnih etera ispitana je klasičnim otopinskim metodama, ali i mehanokemijskom metodom. Izravno povezivanje dvaju diamantoidnih kaveza kisikovim atomom do sada je neistraženo te je jedini poznati literaturni primjer dobivanje najjednostavnijeg 1,1-diadamantilnog etera čija je ciljane sinteza provedena tek nedavno.^{10,11}

Treća faza istraživanja odnosi se na ispitivanje utjecaja Londonovih disperzijskih (LD) interakcija na samoorganizaciju pripremljenih eterskih derivata u 2D i 3D prostoru. Ispitivanje samoorganizacije u 2D prostoru provedeno je na površini visoko orijentiranog pirolitičkog grafita (HOPG-a) pri čemu je vizualizacija površine provedena pretražnom tunelirajućom mikroskopijom (engl. *scanning tunneling microscopy*, STM). Ovdje je pretpostavljeno da bi diamantoidni eteri, zbog mogućnosti slobodne rotacije oko eterske C–O–C veze, imali slobodu samoorganizacije prema energetski najpovoljnijem položaju molekule dok bi voluminozni diamantoidni kavezi sačuvali ukupnu rigidnost sustava.



Slika 1. Shematski prikaz istraživanja provedenih u okviru doktorske disertacije.

Navedeni rigidni sustavi bili bi u mogućnosti stvarati uređene mreže (2D monoslojeve) koje bi bile intermolekulski stabilizirane LD interakcijama, a opet bi zadržale strukturni obrazac temeljen na individualnim simetrijama svojih građevnih elemenata. STM studijama je tako dobiven važan uvid u utjecaj ovih dvaju parametara na samoorganizaciju diamantoidnih etera na čvrstim površinama. Nadalje, korištenjem računalnih metoda provedeno je modeliranje pripremljenih diamantoidnih derivata na HOPG površini kako bi se dobilo više informacija o karakteristikama nastalih filmova.

Za opsežnije razumijevanje svojstava materijala nužno je bilo proučiti i način slaganja molekula u 3D prostoru zbog čega je samoorganizacija diamantoidnih etera ispitana tehnikom helijevih nanokapljica (HНК) te tehnikom difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu (engl. *single crystal X-ray diffraction*, SCXRD). I ovdje je, kao i kod samoorganizacije u 2D prostoru, najviše pozornosti dano ispitivanju utjecaja LD interakcija te utjecaja kisikovog atoma na samoudruživanje molekula. Osim toga, pretpostavljeno je da bi veći diamantoidni derivati, zbog kumulativnog djelovanja LD sila, trebali pokazati bolje slaganje te stvaranje kompaktnijih struktura. Naposljetku, tijekom određivanja tališta pripremljenih spojeva otkriveno je postojanje faznih transformacija kod nekoliko diamantoidnih etera. Uočene fazne promjene ovisne su o kinetičkim i termodinamičkim

parametrima te ih je moguće pratiti tehnikama u čvrstom stanju poput diferencijalne pretražne kalorimetrije, difrakcije rendgenskog zračenja na prahu te infracrvene spektroskopije.

Neki dijelovi ove doktorske disertacije objavljeni su u okviru znanstvenih publikacija dok su preostali rezultati u postupku objavljivanja.^{12,13,14}

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Općenito o diamantoidima

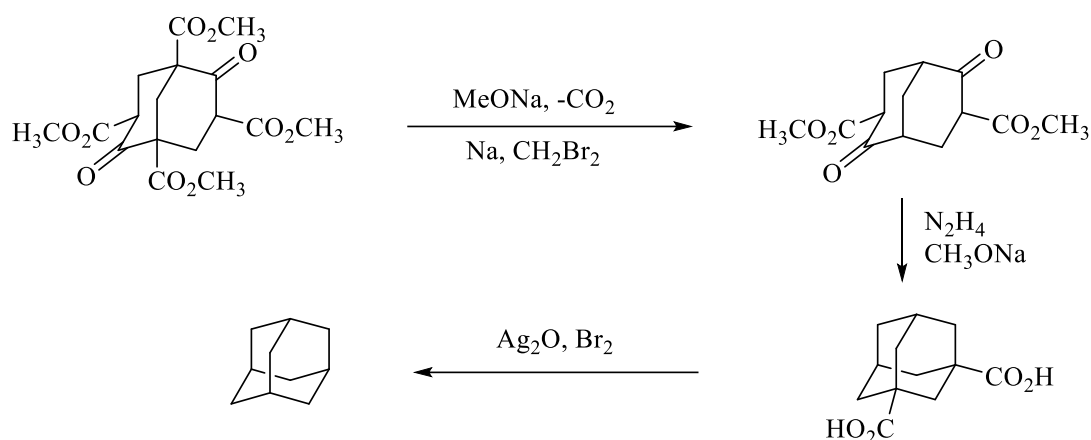
2.1.1. *Dijamant i diamantoidi – sličnosti i razlike*

Dijamant je jedan od najprimjenjivijih i najperspektivnijih materijala današnjice.¹⁵ Iznimna mehanička, optička i termička svojstva, otpornost prema ekstremnim pH vrijednostima i mogućnost modificiranja električne vodljivosti dopiranjem s drugim materijalima čine dijamant jedinstvenim materijalom s brojnim primjenama.¹⁶ Kako bi se iznimna svojstva dijamanta iskoristila na najbolji mogući način, dijamant se obrađuje u tanke filmove koji se potom koriste u elektromehaničkim, elektrokemijskim, optičkim, biomedicinskim, biosenzorskim industrijama.¹⁷ Unatoč brojnim primjenama, obrada i kontrola svojstava dijamanta izuzetno je zahtjevna i skupa, osobito za primjenu u visoko osjetljivim elektroničkim uređajima. Tako se među najvećim problemima ističu defekti u strukturi dijamantnih filmova, djelomično nehomogena struktura, prisutnost nečistoća i neravna površina slojeva što ograničava primjenu dijamantnih materijala.¹⁸ Nadalje, jedan od velikih potencijala koje dijamant pokazuje je mogućnost primjene u području elektrokemije i elektron-emitirajućih uređaja poput hladnih katoda.¹⁹ Za ovakvu primjenu dijamant mora posjedovati električnu vodljivost. Do danas se metode izrade električki vodljivog dijamanta uglavnom temelje na uvođenju bora ili aluminija u strukturu dijamanta pri čemu inače visoko električki otporan dijamant (5,3 eV) postaje poluvodič p-tipa.²⁰ S druge strane, izrada dijamantnog poluvodiča n-tipa (uvođenjem elektron-donirajućih atoma poput P, O, N, As, Li, Na, itd.) puno je kompliciranija i ne doprinosi željenoj električnoj vodljivosti.^{20,21} Ipak n-tip u usporedbi s p-tipom dijamantnih poluvodiča ima puno veći potencijal za primjenu u elektron-emitirajućim uređajima i termoionskim pretvaračima za konverziju topline u električnu energiju.^{22,17} Osim navedenog, uočeno je da dijamant na čijoj se površini nalaze vodikovi atomi pokazuje negativni elektronski afinitet (NEA) odnosno da elektroni prisutni u vodljivoj vrpici imaju dovoljno energije za emitiranje u vakuum u obliku zračenja.^{23,24} Ovo svojstvo omogućuje primjenu materijala baziranih na dijamantu u već navedenim hladno-katodnim i elektronskim emiterima te sličnim elektron-emitirajućim uređajima. Ipak, usprkos navedenim prednostima, glavni nedostatak dijamanta ostaje nemogućnost precizne i selektivne

funkcionalizacije čime bi se osigurala konzistentnost i homogenost nužna za primjenu u visoko osjetljivim elektroničkim uređajima. Otkrićem i primjenom diamantoida, koji se često nazivaju i nanodijamantima, jer posjeduju svojstva makroskopskog dijamanta na nano skali, izbjegnuti su mnogi problemi karakteristični za dijamantne tanke filmove. Diamantoidi zbog svoje strukture posjeduju neka svojstva karakteristična za dijamant poput termičke stabilnosti s visokim talištima, visoke tvrdoće i čvrstoće, optičke transparentnosti te izuzetne kemijske otpornosti.²⁵ Vodikovi atomi na površini diamantoida omogućuju selektivnu funkcionalizaciju ovih spojeva te pripravu širokog spektra različitih derivata. Za razliku od dijamanta, strukture diamantoida strogo su definiranih oblika i veličine te se njihovom funkcionalizacijom mogu postići izvanredna električna i optička svojstva uz očuvanje kompaktne strukture visoke čistoće i homogenosti.²⁶ Osim toga, funkcionalizirani diamantoidi imaju sposobnost samoudruživanja u uređene monoslojeve koji pokazuju korisna svojstva s aspekta potencijalne primjene u molekularnoj elektronici.²⁷ S obzirom na navedene karakteristike, diamantoidne molekule mogu se promatrati kao poveznica između anorganskih dijamanta i fleksibilnih organskih molekula.

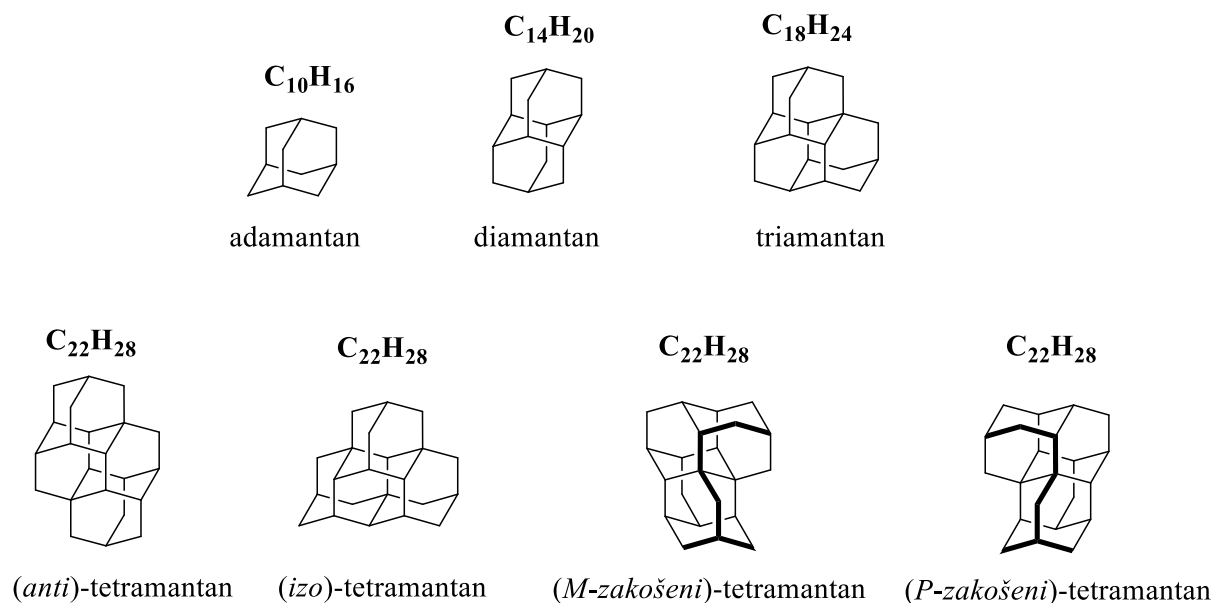
2.1.2. Otkriće i priprave prvih diamantoida

Povijest diamantoida započinje kada su S. Landa i V. Macháček iz naftnog polja u Hodoninu u Čehoslovačkoj 1933. godine izolirali najjednostavniji diamantoid – adamantan.²⁸ Kristali tada nepoznate tvari kristalizirali bi u cijevima tijekom termičkog krekiranja nafte pri čemu bi ih naposljetku ispunili. Osim izuzetne kristaliničnosti, izolirana tvar pokazivala je i izuzetno visoko talište (269 °C) što je potaknulo znanstvenike na njezino daljnje istraživanje. Konačno, korištenjem rendgenske strukturne analize, nepoznata tvar identificirana je kao adamantan. Udio adamantana u nafti procjenjuje se na približno 0,0004 % gdje se nalazi u smjesi s jednako malo zastupljenim alkiliranim adamantanima.²⁹ Ubrzo nakon otkrića krenuli su i prvi pokušaji sintetske priprave adamantana. Tako su 1941. godine hrvatski nobelovac Vladimir Prelog i njegov asistent Rativoj Seiwerth proveli prvu sintezu ovog tricikličkog ugljikovodika (shema 1).^{30, 31}



Shema 1. Prelogova metoda sinteze adamantana.

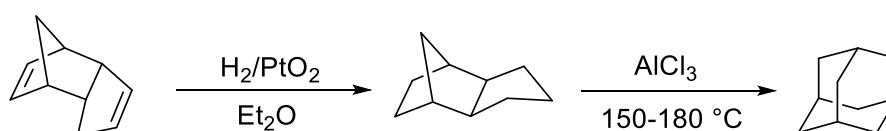
Prelogova sinteza međutim nije mogla osigurati veće količine adamantana budući da je ukupno iskorištenje sinteze iznosilo svega oko 0,16 %.²⁹ Iz iste naftne bušotine iz koje je izoliran adamantan, 1966. godine izoliran je i pentaciklički naftni derivat adamantoidne strukture prvotno nazvan *Congressane*,³² a potom preimenovan u diamantan.³³ Nakon otkrića prvih dvaju diamantoida vjerovalo se da postoji cijeli niz diamantoidnih homologa što su 1995. potvrdili Lin i Wilk izolirajući ostale homologe sve do heksamantana.³⁴ Ista skupina autora uočila je da kod viših homologa (od tetramantana na više) dolazi do značajnog porasta strukturne kompleksnosti diamantoida te da oni postoje u više izomernih oblika. Tako primjerice postoje četiri izomera tetramantana koji su prikazani na slici 2: [121]tetramantan (*anti*-tetramantan), [1(2)3]tetramantan (*izo*-tetramantan), [123]tetramantan (*M*-(-)-tetramantan) i [123]tetramantan (*P*-(+)-tetramantan).²⁶ Posljednja dva su u međusobnom kiralnom odnosu. Nakon četiri izomera tetramantana postoji devet izomera pentamantana, trideset devet heksamantana dok primjerice kod oktamantana taj broj raste do nekoliko stotina izomera.^{5,35}



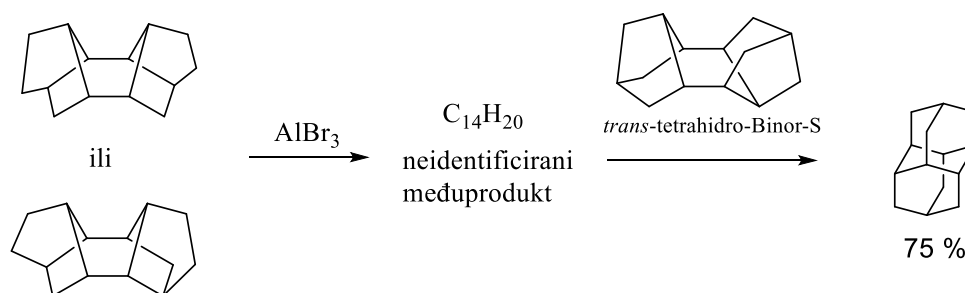
Slika 2. Strukturne formule molekula najpoznatijih diamantoida: adamantana, diamantana, triamantana i tetramantana.

Do današnjeg dana nije poznat točan mehanizam nastanka diamantoida u nafti, ali postoje određene pretpostavke.³⁶ Prema Dahlu i suradnicima diamantoidi su termodinamički najstabilniji ugljikovodici (*thermodynamic sinkhole*) prisutni u nafti koji nastaju kiselokataliziranom pregradnjom karbokationa dobivenih iz odgovarajućih nezasićenih prekursora, poput policikličkih terpena. Velika količina energije koja se oslobodi pregradnjom odgovarajućeg nezasićenog policikla (s visokom napetošću u strukturi) u diamantoid (s gotovo zanemarivom napetošću u strukturi) smatra se glavnom pokretačkom silom za nastajanje diamantoida. Pritom, za reakciju potrebne Lewisove kiseline nalaze se u okolnim glinenim mineralnim površinama.^{37,38} Osim Dahla i suradnika, svoju hipotezu o nastanku diamantoida dali su Gordadze i Giruts. Oni su 2008. godine sintetizirali adamantan i diamantan visoko temperaturnim krekiranjem viših *n*-alkana bez korištenja kiselih katalizatora te time ukazali na mogućnost posredovanja slobodnih radikala u nastanku diamantoida u nafti.³⁹ Osim nafte i prirodnog plina, diamantoidi su pronađeni u međuzvezdanoj prašini,⁴⁰ a mogu se izolirati i iz sedimentnih stijena bogatih ugljikovodicima.⁴¹ Iako su dostupni iz prirodnih izvora, velika zainteresiranost za ove neobične spojeve potaknula je i istraživanja njihove sintetske priprave. Tako je još 1957. godine Schleyer hidrogenacijom i izomerizacijom diciklopentadiena uz katalitičke količine aluminijevog triklorida uspješno pripravo adamantan ($C_{10}H_{16}$) u iskorištenju oko 40-ak %

(shema 2).⁴² Daljnom optimizacijom reakcijskih uvjeta s posebnim naglaskom na korištenu Lewisovu kiselinu postignut je prinos reakcije od 60 %.⁴³ Nakon adamantana, istom metodom Cupas, Schleyer i Trecker proveli su 1965. godine prvu sintezu diamantana (C₁₄H₂₀).⁴⁴ Znatno bolje iskorištenje dobiveno je pregradnjom *trans*-tetrahydro-Binora-S uz katalitičke količine aluminijevog bromida (shema 3)⁴⁵, dok su Olah i suradnici koristeći superkiseline uspjeli dobiti diamantan u gotovo kvantitativnom iskorištenju.⁴⁶ Uz adamantan i diamantan, Schleyer i suradnici uspješno su sintetizirali i treći homolog iz skupine nižih diamantoida – triamantan.⁴⁷ Zbog izražene strukturne kompleksnosti i usporedive termodinamičke stabilnosti različitih viših polikavezastih izomera, laboratorijska priprema viših diamantoida (od tetramantana naviše) znatno je otežana i do sada je klasičnim sintetskim metodama dobiven jedino *anti*-izomer tetramantana (slika 2), i to u vrlo niskim iskorištenjima.⁴⁸ Godine 2010. predložena je nova metoda sinteze viših diamantoida iz njihovih nižih homologa simuliranjem uvjeta prirodnog krekiranja nafte.³⁵ Pirolizom triamantana na 500 °C 4 dana u zapečaćenoj zlatnoj cijevi pripravljeno je šest izomera pentamantana u niskim iskorištenjima. Dodatkom izobutana ili izobutena uočeno je da iskorištenja reakcija značajno rastu. Nastajanje viših diamantoida radikalskim krekiranjem nižih homologa sugerira da na isti način diamantoidi nastaju i prirodno u nafti. Napretkom tehnologije i sintetskih metoda dostupnost kao i broj novih saznanja o diamantoidima u naglom su porastu, a neke od njihovih najvažnijih karakteristika navedene su u narednim poglavljima.



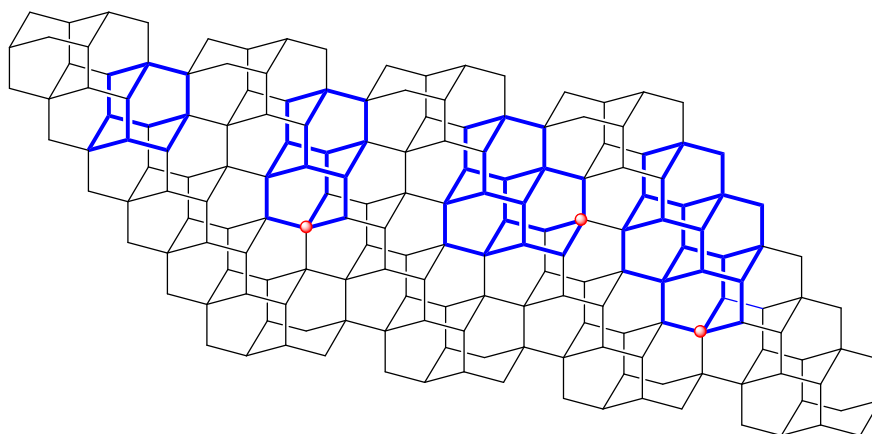
Shema 2. Schleyerova metoda sinteze adamantana.



Shema 3. Dobivanje diamantana iz *trans*-tetrahydro-Binora-S.

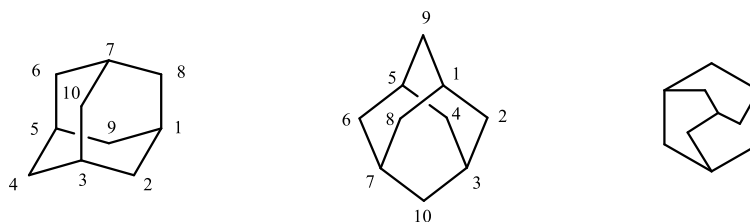
2.1.3. Struktura i reaktivnost diamantoida

Diamantoidi su policiklički ugljikovodici rigidne kavezaste strukture s izuzetnom termodinamičkom stabilnošću. Svi ugljikovi atomi diamantoida su sp^3 hibridizirani s najvećom mogućom prostornom udaljenošću između kovalentnih C–H veza pri čemu tvore tetraedarske kuteve od $109,5 \pm 1,5^\circ$. Duljine ugljik–ugljik veza iznose $1,54 \pm 0,01 \text{ \AA}$ i podudaraju se s poznatim duljinama veza u tipičnim alifatskim ugljikovodicima. Zahvaljujući prostornom rasporedu kondenziranih cikloheksanskih prstenova u konformaciji stolca, diamantoidi posjeduju gotovo zanemariva kutna i torzijska naprezanja.⁴⁹ Opća kemijska formula diamantoida je $C_{4n+6}H_{4n+12}$, gdje n predstavlja broj adamantanskih podjedinica.⁵⁰ Naziv ‘diamantoidi’ uveo je Decker 1924. godine nakon što je uočeno da je ugljikov skelet adamantana usporediv s najmanjom ponavljajućom jedinicom dijamantne rešetke.⁵¹ Dodavanjem izobutilnog fragmenta na jednu od ploha cikloheksanskih prstenova adamantana nastaje diamantan, a analognim dodavanjem izobutilnih fragmenata nastaju triamantan, tetramantani i ostali homolozi diamantoida (slika 3).



Slika 3. Strukture diamantoida (adamantan, diamantan, triamantan i [121]tetramantan) uspoređive s kristalnom rešetkom dijamanta.

Najpoznatiji diamantoid je adamantan ($C_{10}H_{16}$) (iz grč. *ἀδάμας* (*adamas*) od čelika, od dijamanta) koji je ujedno i najjednostavniji predstavnik ove klase spojeva. Adamantan (trciklo[3.3.1.1^{3,7}]dekan)⁵² je ugljikovodik rigidne i visoko simetrične strukture čiji skelet čine tri sraštena cikloheksanska prstena (slika 4).³⁰

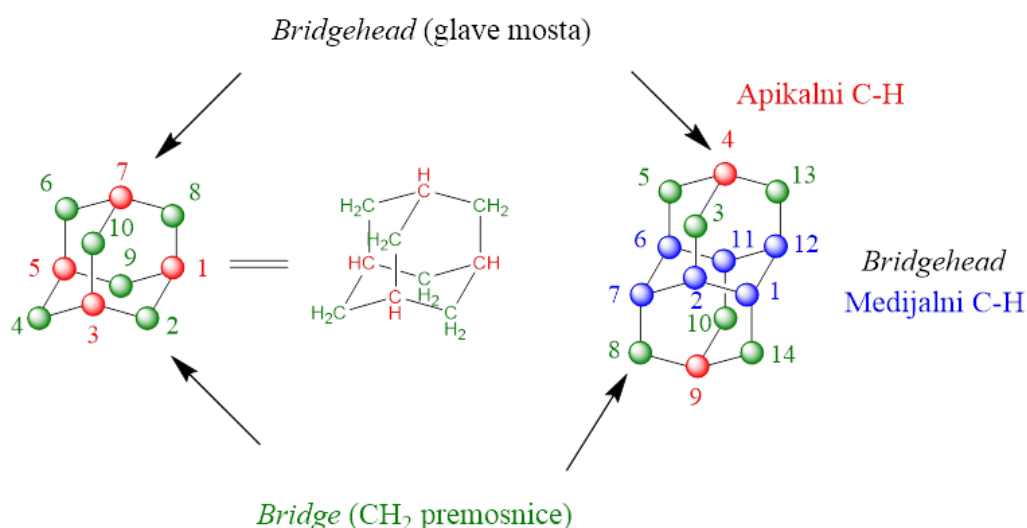


Slika 4. Različiti prikazi adamantana s označenim redoslijedom numeriranja ugljikovih atoma.

Upravo je navedena struktura glavni uzrok jedinstvenih fizikalnih i kemijskih svojstava ovih spojeva.⁴⁹ Diamantoidi su zasićeni ugljikovodici za čiju je primjenu potrebno uvesti odgovarajuće funkcijske skupine. Svi su ugljikovi atomi u molekulama diamantoida sp^3 hibridizirani, pa kavezastu strukturu diamantoida čine sekundarni i tercijarni ugljikovi atomi. Selektivna derivatizacija diamantoida najlakša je kod adamantana zbog postojanja samo jedne vrste tercijarnih (4 C^3) i jedne vrste sekundarnih (6 C^2) ugljikovih atoma (slika 5).⁵³ Zbog visoke simetrije sve *bridgehead* (glave mosta) pozicije adamantana su ekvivalentne. S druge strane, selektivna funkcionalizacija većeg i ujedno manje simetričnog diamantana znatno je zahtjevnija. Diamantan posjeduje dvije vrste tercijarnih ugljikovih atoma (*bridgehead*) od kojih su dva u apikalnim položajima 4 i 9 te šest u području središnjeg cikloheksanskog prstena (položaji 1, 2, 6, 7, 11 i 12) koji se nazivaju medijalnim (slika 5). Na premosnicama kaveza (*bridge*) nalazi se preostalih šest kemijski ekvivalentnih sekundarnih ugljikovih atoma (6 C^2). Zbog velikog broja sličnih C–H veza, visoke stabilnosti, ali i steričkih efekata, selektivna funkcionalizacija viših diamantoida puno je izazovnija. Međusobno čvrsto povezani cikloheksanski prstenovi u diamantoidima ne dopuštaju nastanak dvostrukih veza te onemogućavaju nukleofilni napad sa stražnje strane kaveza. Prema Bredtovom pravilu, kavezasti sustavi ne mogu imati dvostruku vezu na *bridgehead* pozicijama kaveza jer bi prekomjerno naprezanje uzrokovano torzijskim silama na dvostrukoj vezi dovelo do udaljavanja p orbitala *bridgehead* atoma ugljika od maksimalno mogućeg preklapanja sa susjednim p orbitalama i time dovelo do značajne destabilizacije molekule.^{54,55} Ovdje treba napomenuti da se anti-Bredtovi olefini ipak mogu sintetizirati i izolirati kad je prstenasti sustav dovoljno velik,^{56,57} što međutim nije slučaj kod diamantoida. Kad je u pitanju reaktivnost C–H veza diamantoida, brojne eksperimentalne studije pokazale su da su tercijarni položaji znatno reaktivniji u ionskim reakcijama te da se sekundarni karbokationi stabiliziraju pregradnjom u tercijarne karbokatione.^{58,59,60} Dok ionizacijom adamantana odcjepljenjem

hidridnog iona nastaje 1-adamantilni kation kao jedini mogući tercijarni karbokation, ionizacijom diamantana preferencijalno nastaje medijalni 1-diamantilni kation prije apikalnog 4-diamantilog kationa. Nastanak odgovarajućeg kationa potvrđen je NMR spektroskopijom na temelju razlike u simetriji apikalnog i medijalnog položaja.⁵⁸ Osim toga, ionskim bromiranjem adamantana i diamantana uočeno je da se najlakše supstituiraju medijalni *bridgehead* položaji diamantana, dok je reaktivnost apikalnih položaja diamantana usporediva s *bridgehead* položajima u adamantanu.⁶⁰ Daljnje bromiranje monobromiranog diamantana pod utjecajem je induktivnog efekta već prisutnog atoma broma pa se drugi atom broma uvodi u što daljem položaju od prvoga pri čemu medijalni položaj i dalje zadržava prednost u supstituciji. Stabilnost diamantoida eksperimentalno je određena mjerenjem entalpije nastajanja koja je daleko niža od vrijednosti za ugljikovodike s istim brojem ugljikovih atoma i istim brojem prstenova.⁶¹

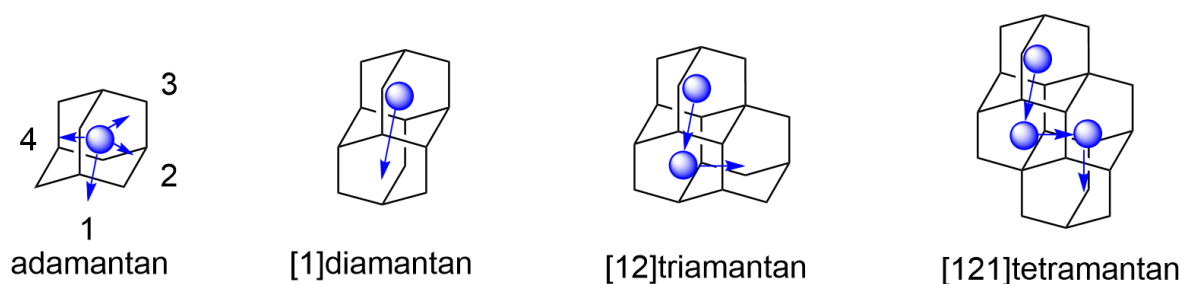
Supstituirani diamantoidi pokazuju visoku reaktivnost prema nukleofilnim supstitucijskim reakcijama. Budući da ne postoji mogućnost napada nukleofila sa stražnje strane elektrofilnog centra, isključena je mogućnost nukleofilne supstitucije prema S_N2 mehanizmu. Nukleofilna supstitucija prema S_N1 mehanizmu odvija se uz značajno iskrivljenje rigidne prstenaste strukture zbog stvaranja planarnog karbokationskog međuprodukta.⁶²



Slika 5. Strukturne formule molekula adamantana i diamantana s prikazanim sekundarnim i tercijarnim ugljikovim atomima.

2.1.4. Nomenklatura diamantoida

Imena diamantoida tvore se korištenjem različitih nomenklaturnih sustava. Prema IUPAC-u, za policikličke ugljikovodike koristi se Baeyerov sustav koji je za diamantoide poprilično složen. Prema Baeyerovom sustavu naziv se određuje tako što se prvo odredi najveći prsten, potom najveći most preko ovog prstena, a zatim duljine i položaji ostalih mostova u strukturi. Potom se u prefiksu imena dodaje ukupni broj prstenova, u zagradama se navode duljine i položaji mostova dok se u sufiksu nalazi ukupni broj atoma u skeletu. Tako se adamantan ($C_{10}H_{16}$) naziva triciklo[3.3.1.1^{3,7}]dekan, diamantan ($C_{14}H_{20}$) pentaciklo[7.3.1.1^{4,12}.0^{2,7}.0^{6,11}]tetradekan, a triamantan ($C_{18}H_{24}$) heptaciklo[7.7.1.1^{3,15}.0^{1,12}.0^{2,7}.0^{4,13}.0^{5,11}]oktadekan.⁶³ Znatno jednostavniju nomenklaturu diamantoida predložili su Balaban i Schleyer.⁶⁴ Njihova nomenklatura temelji se na promatranju diamantoida kao serije derivata koja nastaje postepenim dodavanjem izobutilnih jedinica na adamantanski skelet te se zasniva na teoriji grafova. Promatrajući adamantan može se uočiti da se iduća izobutilna jedinica na adamantan može dodati u četiri smjera označena brojevima od 1 do 4 (slika 6). Tako se nastajanje diamantana, dodavanjem izobutilnog fragmenta na adamantan, odvija u smjeru 1 pa se diamantan prema nomenklaturi Balabana i Schleyera naziva [1]diamantan. Nastajanje triamantana, dodavanjem dviju izobutilnih podjedinica na adamantan, odvija se u 2 smjera pri čemu triamantan dobiva ime [12]triamantan. Tetramantan se sastoji od 4 adamantanska kaveza koja mogu biti povezana u različitim smjerovima pri čemu nastaju izomeri tetramantana. Na slici 6 prikazan je *anti*-tetramantan čije je ime prema teoriji grafa [121]tetramantan.



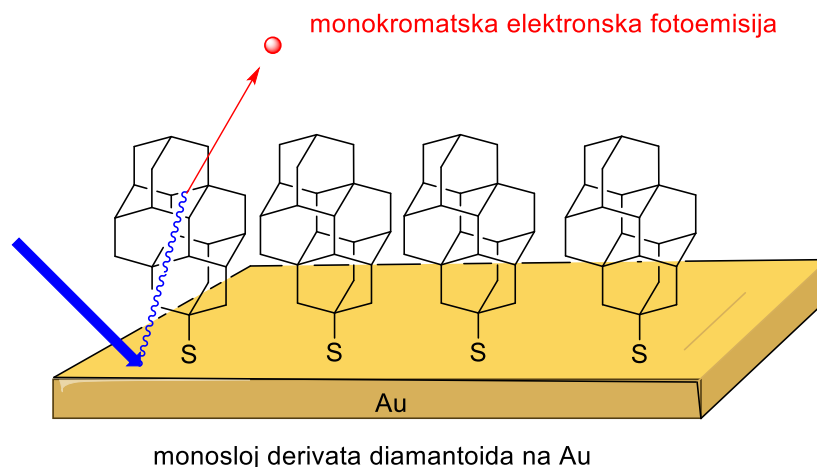
Slika 6. Nomenklatura diamantoida prema Balabanu i Schleyeru.

2.1.5. Optička svojstva i negativni elektronski afinitet diamantoida

Kod organskih poluvodiča elektronska stanja materijala opisuju se energijama najviše popunjene molekulske orbitale HOMO (engl. *highest occupied molecular orbital*) i najniže

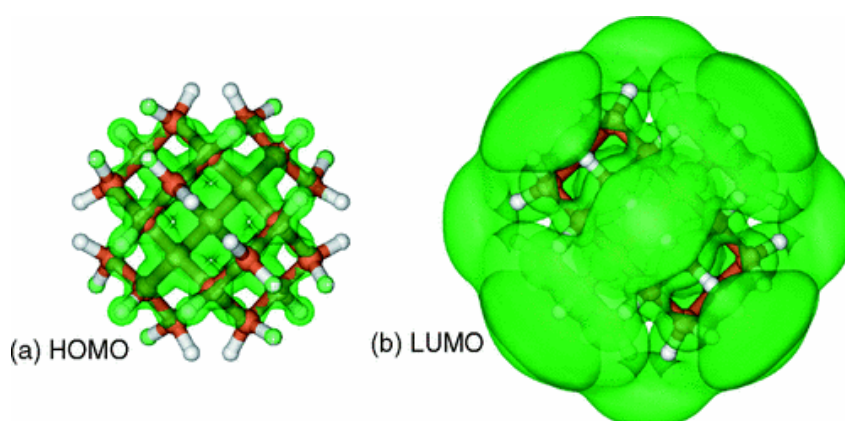
prazne molekulske orbitale LUMO (engl. *lowest unoccupied molecular orbital*). HOMO organskih poluvodiča analogna je maksimumu valentne vrpce kod anorganskih poluvodiča, dok je LUMO analogna minimumu vodljive vrpce.⁶⁵ Osim navedenih pojmova za potpuno razumijevanje elektronskih i optičkih svojstava materijala nužno je znati razliku između energetskog procijepa (zabranjene zone) i optičkog procijepa. Energijski procijep predstavlja razliku između energija HOMO i LUMO, dok optički procijep odgovara energiji najnižeg elektronskog prijelaza (razlika energije prvog pobuđenog stanja i osnovnog stanja elektrona) do kojeg dolazi apsorbacijom jednog fotona.

Derivati diamantoida posjeduju iznimna optička i elektronska svojstva, a jedno od tih svojstava je i monokromatska elektronska emisija. Monokromatska elektronska emisija je optoelektroničko svojstvo koje opisuje sposobnost materijala da nakon što se na njega djeluje vanjskim elektromagnetskim zračenjem dolazi do izbijanja elektrona iste kinetičke energije.⁶⁶ Što je uža energijska raspodjela elektrona, odnosno što je veći broj elektrona s istom kinetičkom energijom, to je monokromatska elektronska emisija bolja. Navedeno svojstvo uočeno je na samoorganiziranom monosloju molekula [121]tetramantan-6-tiola nanesenom na površine zlata i srebra (slika 7).⁶⁶ Tiolna skupina služi za vezanje diamantoida na površinu zlata ili srebra dok rešetkasto slaganje diamantoida nastaje zbog bočno djelujućih LD sila. Iako nije do kraja razjašnjen točan mehanizam kojim dolazi do monokromatske emisije s monosloja diamantoida, pretpostavlja se da su za navedeno svojstvo zaslužne zajedno molekule diamantoida, monosloj diamantoida, tiolna skupina i metalna površina. Treba napomenuti da monokromatska emisija uočena kod diamantoida nije uočena kod ranije proučavanih elektronskih emitera.^{23,67,68,69} Da bi neki materijal bio dobar elektronski emiter mora posjedovati jednoliku, visoko učinkovitu i monokromatsku elektronsku emisiju, što diamantoide čini izvrsnim kandidatima.



Slika 7. Monosloj [121]tetramantan-6-tiola na površini zlata.³⁵

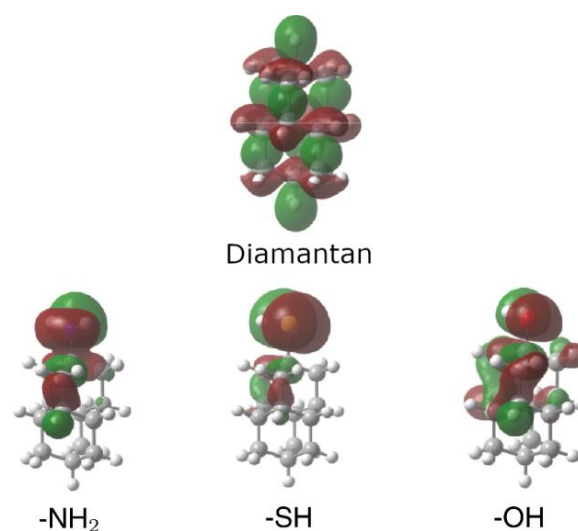
Drummond i suradnici pokazali su 2005. godine računskim metodama da diamantoidi veličine do 1 nm posjeduju negativni elektronski afinitet (NEA).⁷⁰ DFT izračuni govore da energetska barijera (razlika između HOMO i LUMO) diamantoida opada s porastom veličine nanočestice, što znači da veće čestice ne pokazuju tako dobar NEA. Posebnu zanimljivost autori su uočili kod zasebnih HOMO i LUMO vrijednosti energija. Naime, HOMO vrijednosti energija konstantno opadaju kako se veličina nanočestice smanjuje dok se LUMO vrijednosti gotovo ne mijenjaju s promjenom veličine čestice. Analizom izopovršina HOMO i LUMO $C_{29}H_{36}$ sferične nanočestice dijamentne strukture (slika 8) može se uočiti da je HOMO lokalizirana na C–C i C–H kovalentnim vezama unutar nanočestice dok je LUMO delokalizirana na površinskim H atomima. Čini se da su jedinstvena optoelektronička svojstva diamantoida posljedica neobične delokalizirane prirode LUMO, što su uočili i drugi znanstvenici.^{71,72}



Slika 8. Izopovršine ploha za (a) HOMO i (b) LUMO spoja $C_{29}H_{36}$. Zeleno prikazane izopovršine uključuju 50 % naboja svake orbitale. Preuzeto i korišteno uz odobrenje iz ref. 69.

Landt i suradnici su 2009. godine proveli prvu teorijsku studiju utjecaja veličine, oblika i simetrije nefunkcionaliziranih diamantoida na njihova optička svojstva.⁷³ Porastom diamantoidnih kaveza u svim smjerovima (1D, 2D i 3D) dolazi do karakterističnog optičkog odgovora pri čemu su optička svojstva tetraedarskog $C_{26}H_{32}$ [1(2,3)4]pentamantana najbližnja onima u makroskopskom dijamantu. Iste godine Landt i suradnici također pokazuju da optička barijera adamantana leži u UV spektralnom području zbog čega adamantan u tom dijelu spektra pokazuje fotoluminiscenciju⁷⁴ nakon čega je 2011. godine pokazano da fotoluminiscenciju s emisijskim pragom u području od 233 do 240 nm pokazuju i ostali diamantoidi.⁷⁵ Također je opisana fluorescencija diamantoida u čvrstom stanju pri čemu je uočeno da diamantoidi pokazuju najmanji energijski prag ekscitacije i emisije od svih zasićenih ugljikovodika za koje je poznato da pokazuju fotoluminiscenciju.^{76,77} Osim toga, fotoluminiscencija diamantoida u čvrstom stanju znatno se razlikuje od one u otopini⁷⁸ ili plinovitom stanju.⁷⁴ Clay i suradnici pretpostavljaju da je uzrok ovakvih svojstava diamantoida upravo njihova strogo definirana rigidna struktura u kojoj su jezgre ugljikovih atoma fiksirane zbog nemogućnosti rotacije oko C–C veza. Zbog toga dolazi do formiranja difuznih (delokaliziranih) molekularnih orbitala pa diamantoidi pomalo nalikuju aromatima iako nemaju π elektrona.⁷⁵ Godinu dana kasnije DFT računalna studija pokazuje da se sumporizacijom površine diamantoida (uvođenjem različitog broja C=S dvostrukih veza) luminiscencija može pomaknuti u infracrveno spektralno područje.⁷⁹ Ovim saznanjima otvorena je mogućnost primjene funkcionaliziranih diamantoida u nanooptici te u *in vivo* biološkom oslikavanju (engl. *bioimaging*) gdje su poželjne infracrvene emisije u području od 700 do 1000 nm. Brojne eksperimentalne i teorijske studije pokazale su da se optička i elektronska svojstva diamantoida mijenjaju odgovarajućom funkcionalizacijom.^{80,81,82} U radu objavljenom 2013. godine Rander i suradnici ispitali su promjenu valentne elektronske strukture diamantoida ovisno o tri parametra – elektronegativnosti funkcijske skupine ($OH > SH > NH_2$), njenom položaju (apikalni i medijalni) te veličini kaveza (adamantan, dijamantan, triamantan i tetramantan).⁸¹ Elektronegativnost skupina odredili su pomoću metode indeksa polarnosti veze. Promjene elektronske strukture praćene su mjerenjem adijabatskog ionizacijskog potencijala (energije vezivanja, eV) molekula koji se značajno mijenja za funkcionalizirane derivate u usporedbi s nefunkcionaliziranim diamantoidima. Ionizacijski potencijali nisu pokazali linearnu ovisnost o elektronegativnosti funkcijske skupine, već je uočena linearna ovisnost HOMO-1 ionizacijskog potencijala o elektronegativnosti funkcijske

skupine. Kao moguće razloge autori navode lokalizaciju HOMO na funkcijskoj skupini, a HOMO-1 na diamantoidnom kavezu. Teorijskim izračunima pokazano je da su kod svih funkcionaliziranih derivata HOMO lokalizirane oko same skupine, dok su u osnovnom diamantanu delokalizirane duž cijelog kaveza (slika 9). Veličina kaveza ne utječe značajno na ionizacijske potencijale, iako je uočeno blago linearno smanjivanje ionizacijskih potencijala s porastom veličine diamantoidnog kaveza. Također je uočeno da sam položaj funkcijske skupine ne utječe puno na ionizacijske potencijale, iako su oni nešto viši za apikalne položaje. Nadalje, dvostruko funkcionalizirani derivati mogu služiti kao senzori za biomolekulske vezivanje, u 'alarmiranju' promjena u okolini te u području optičkih uređaja.⁸⁰ U svom radu Sarap i suradnici opisuju promjene elektronskih i optičkih svojstava nižih diamantoida funkcionaliziranih NH_2 i SH skupinama. Tako diamantoidi derivatizirani amino-skupinama pokazuju UV fotoluminiscenciju dok je diamantoidi funkcionalizirani tiolnim skupinama gase zbog labilne prirode S-H veze. Stoga se dvostruko selektivnom funkcionalizacijom diamantoida mogu pripremiti derivati s veznim mjestom koje bi služilo za vezanje molekule na određeni materijal, kao i s funkcijskim mjestom pomoću kojeg bi diamantoidi ostvarili međudjelovanje s okolnim jedinkama.



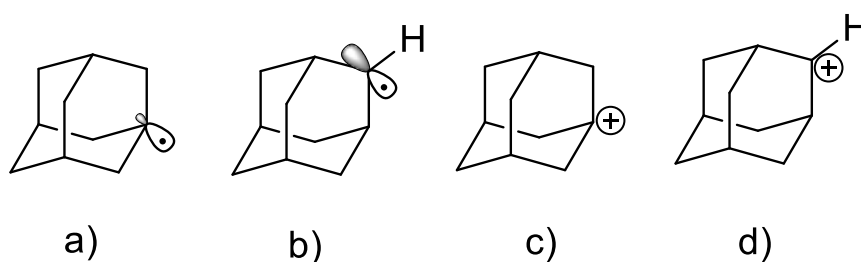
Slika 9. Usporedba HOMO čistog i funkcionaliziranih diamantana. Preuzeto i korišteno uz odobrenje iz ref. 81.

Osim supstitucije vodikovih atoma u C-H skupinama diamantoida, moguće je pripremiti i derivate u kojima se jedan ili više ugljikovih atoma (CH ili CH_2 skupina) zamjeni heteroatomom. Očekuje se da bi diamantoidi funkcionalizirani elektron-donirajućim ili elektron-odvlačućim skupinama imali značajno smanjene energetske barijere što bi osiguralo

njihovu efikasniju primjenu kao poluvodiča. S aspekta primjene u molekularnoj elektronici posebno su zanimljivi diamantoidi dopirani elektronegativnim atomima, poput O i S, ili skupinama, primjerice NH₂-skupinom. Vođeni ovom idejom, Fokin i suradnici su iz odgovarajućih ketona pripravili kisikom dopirane diamantoide – oksdiamantoide.⁹ Preliminarne teorijske studije ovakvih sustava pokazuju da n-dopirani diamantoidi, analogno dijamantu, pokazuju značajno poboljšana emisijska svojstva u odnosu na osnovni potpuno ugljikovodični kavez⁸ odnosno vode ka materijalima s još boljim elektron-emisijskim svojstvima.⁹

2.2. Funkcionalizacija C–H veze diamantoida

Diamantoidi pripadaju klasi zasićenih kavezastih ugljikovodika s izuzetno visokom termodinamičkom stabilnošću. Energije disocijacije C–H veza diamantoida više su od onih u ostalim ugljikovodicima; 96 kcal mol⁻¹ za sekundarne C–H veze i 99 kcal mol⁻¹ za tercijarne C–H veze (\approx 95 kcal mol⁻¹ za izobutan).⁸³ Funkcionalizacija kaveza diamantoida može se postići na tri načina: radikalski, ionski ili oksidativnim transformacijama koje uključuju prijenos jednog elektrona pri čemu nastaju radikal kationi.^{84,85} Homolitičkim ili heterolitičkim cijepanjem C–H veza mogu nastati tercijarne i sekundarne reaktivne međuprodukte (slika 10) čija stabilnost ovisi o promjenama u novonastaloj geometriji i steričkim efektima.



Slika 10. Strukturne formule četiri moguća reakcijska međuprodukta nastala homolitičkim (a i b) i heterolitičkim (c i d) cijepanjem C–H veza adamantana.

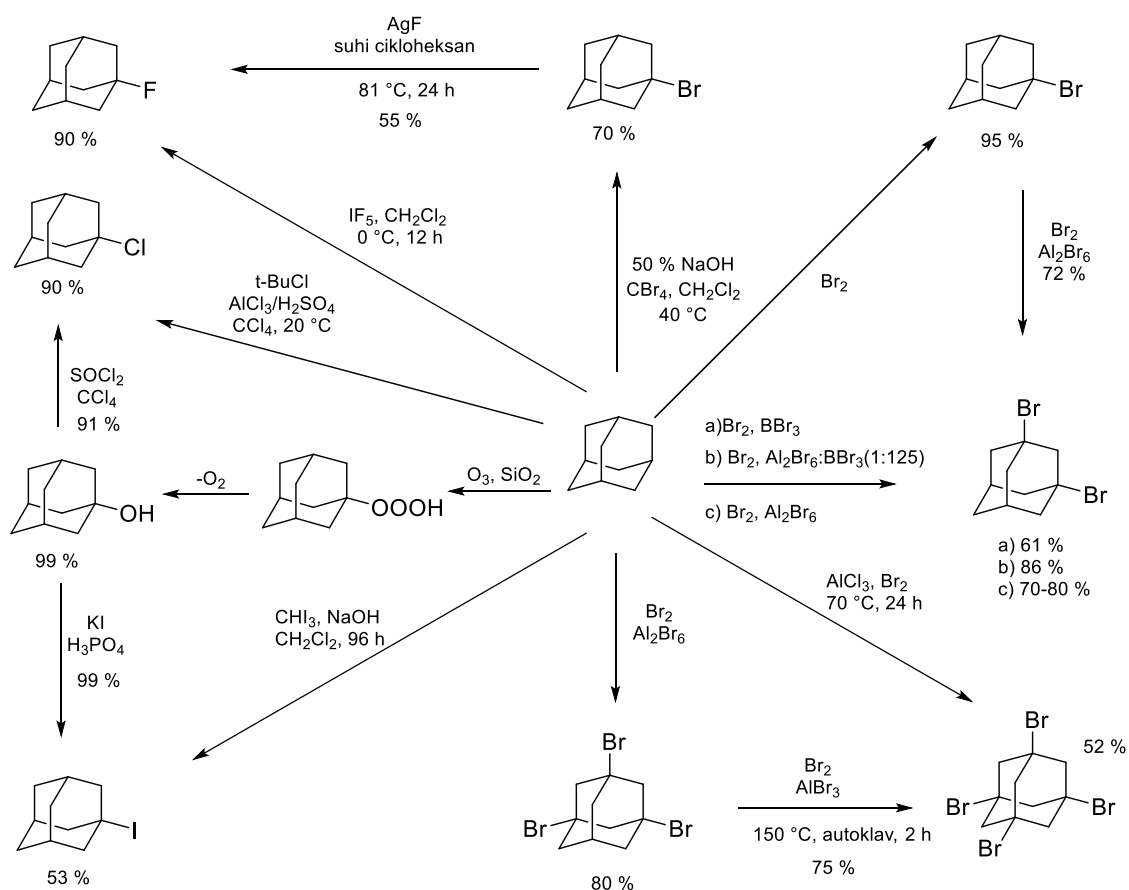
Elektronskom spinskom rezonancijom (prati se prijelaz između spinskih stanja nesparenog elektrona u atomima, ionima ili molekulama kad su izloženi magnetskom polju) tercijskih i sekundarnih radikala adamantana uočeno je da geometrija tercijskog radikala odgovara blago spljoštenoj tetredarskoj geometriji dok je geometrija sekundarnog radikala planarna.⁸⁶

Termodinamičke stabilnosti tercijarnog i sekundarnog adamantanskog radikala vrlo se malo razlikuju, ali manja sterička zaklonjenost tercijarnog radikala omogućava veću reaktivnost ovog položaja, naročito u slučaju napada voluminoznih trihalogenmetilnih radikala.⁸⁷ J. L. Beauchamp i suradnici pokazali su da je tercijarni karbokation adamantana za 10,8 kcal mol⁻¹ stabilniji od *tert*-butilnog kationa.⁸⁸ Usporedbom stabilnosti tercijarnog adamantanskog kationa/radikala s *tert*-butilnim kationom/radikalom uočeno je da je adamantanski kation oko 7,62 kcal mol⁻¹ stabilniji od *tert*-butilnog dok je adamantanski radikal oko 3,7 kcal mol⁻¹ manje stabilan od *tert*-butilnog radikala.⁸³ Sekundarni karbokation (2°) adamantana također pokazuje iznimnu stabilizaciju u usporedbi sa 2° karbokationima drugih ugljikovodika, ali je znatno manje stabilan od tercijarnog karbokationa adamantana. Uzrok iznimne stabilnosti tercijarnih karbokationa diamantoida (ali i nestabilnosti tercijarnih radikala) leži u dalekosežnim prostornim efektima homohiperkonjugacije i C–C hiperkonjugacije što su potvrdile različite studije.^{89,90,91,92} Preklapanjem prazne p orbitale na pozitivno nabijenom C atomu s orbitalama C–H σ -veza na susjednim C atomima pozitivni naboj delokalizira se na više atoma te se tako stabilizira. Budući da je kut preklapanja orbitala u medijalnom karbokationu povoljniji od kuta u apikalnom položaju, medijalni karbokation termodinamički je stabilniji. Zbog različite reaktivnosti tercijarnih i sekundarnih C–H veza u diamantoidima moguće je stoga postići dobru regioselektivnost. Aktivacije C–H veza diamantoida dobro su opisane u literaturi, pri čemu se kao polazni prekursori najčešće uzimaju halogenirani⁹³ i hidroksilirani⁹⁴ derivati zbog jednostavne pretvorbe navedenih prekursora u druge organske derivate. U posljednjih 60-ak godina razvijene su metode selektivne funkcionalizacije diamantoida koje su dovele do dostupnosti velikog broja različito funkcionaliziranih diamantoidnih derivata. Budući su u okviru ove disertacije pripremljeni diamantoidni eteri sastavljeni od adamantanske i diamantanske podjedinice, u nastavku teksta su opisane najvažnije reakcije funkcionalizacije tih dvaju diamantoidnih kaveza.

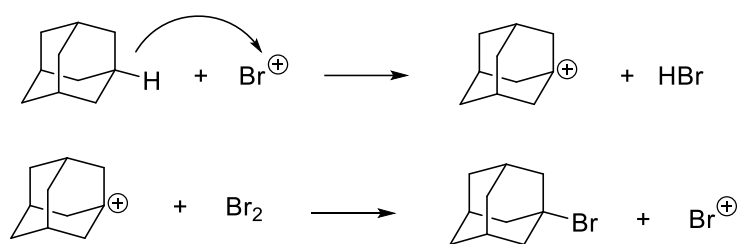
2.2.1. Halogeniranje

Reakcije halogeniranja odvijaju se radikalskim ili ionskim mehanizmom te su prve i ujedno najbolje istražene reakcije na ovim jedinstvenim policikličkim sustavima. Za provođenje radikalske reakcije potreban je inicijator radikalske reakcije, svjetlo ili povišena temperatura. Radikalske supstitucije kod diamantoida ovise o strukturi radikalske vrste budući da je odcjepljenje vodikovog atoma kontrolirano entropijskim efektima.⁸⁴ Zbog visoke reaktivnosti nastalih radikala ovakve reakcije pokazuju nisku selektivnost pa nastaju različiti izomeri, što

znatno otežava izolaciju željenog produkta. Ionske reakcije, zahvaljujući izrazitoj stabilnosti tercijarnih položaja diamantoida, odvijaju se s velikom regioselektivnošću. Kontroliranom selektivnom funkcionalizacijom moguće je pripremiti polihalogenirane derivate s četiri različita supstituenta na tercijarnim položajima adamantanske jezgre.⁹⁵ Zahvaljujući većoj dostupnosti nižih diamantoida, posebice adamantana, literaturno najbrojniji derivati diamantoida obuhvaćaju upravo adamantansku jezgru. Važnost ove jezgre očituje se u brojnim adamantanskim derivatima koji su pronašli široku primjenu od nanomaterijala i katalize do medicine.⁹⁶ U literaturi su poznate reakcije dobivanja svih monohalogeniranih adamantana, klorida,⁹⁷ jodida,⁹⁸ fluorida⁹⁹ i bromida¹⁰⁰ pri čemu je uočena iznimna selektivnost u nastajanju tercijarnih halogenida na glavi mosta kavezastog kostura (shema 4, položaji 1, 3, 5 i 7 na slici 5). Dobivanje polihalogeniranih derivata zahtjeva podešavanje reakcijskih uvjeta i korištenje katalizatora kako bi se dobio željeni derivat. Tako se miješanjem adamantana uz Br₂ gotovo kvantitativno dobiva monobromirani produkt, dok su za uvođenje dva, tri i četiri atoma broma na tercijarne ugljikove atome molekule adamantana potrebne katalitičke količine Lewisovih kiselina, ekstremniji uvjeti i duže reakcijsko vrijeme.^{100,101,102,103} Izrazita selektivnost bromiranja na sobnoj temperaturi te otežano uvođenje drugog atoma broma zajedno sa polibromiranjem korištenjem Friedel-Craftsovih katalizatora potvrđuju ionski mehanizam halogeniranja (shema 5).⁶² Selektivno dobivanje kloradamantana može se postići izravnim tretiranjem adamantana s *tert*-butilkloridom u CCl₄ uz korištenje katalitičkih količina AlCl₃ ili tretiranjem adamantan-1-ola tionil-kloridom, također uz CCl₄.^{97,104} Hidrolizom halogeniranih adamantana može se dobiti odgovarajući hidroksilni derivat. Izravna hidroksilacija adamantana moguća je suhom ozonolizom pri -65 °C pri čemu nastaje adamantan-1-ol u kvantitativnom iskorištenju. Ozonoliza se provodi propuštanjem struje ozona u smjesu adamantana i silikagela bez korištenja otapala zbog izuzetno slabe topljivosti ozona u otapalima.¹⁰⁵ Nadalje, 1-jodadamantan moguće je dobiti iz adamantan-1-ola i KI u kiselim uvjetima u kvantitativnom iskorištenju.^{98,106} 1-fluoradamantan može se dobiti iz odgovarajućeg bromida i AgF pri povišenoj temperaturi¹⁰⁷ ili izravnim fluoriranjem adamantana uz IF₅.⁹⁹



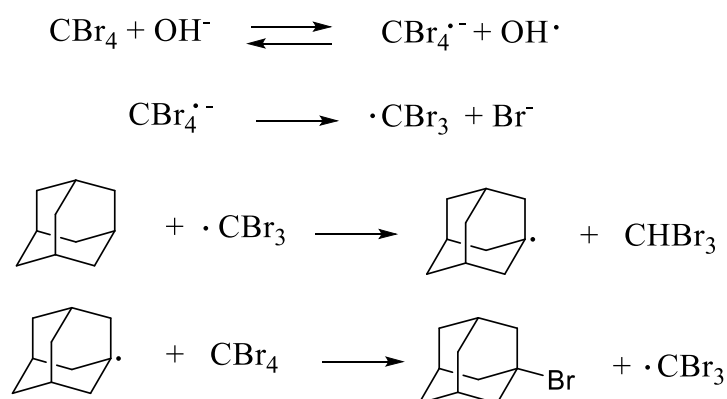
Shema 4. Sintetski putevi dobivanja adamantanskih halogenida. •



Shema 5. Ionski mehanizam nastajanja 1-bromadamantana.

Osim prethodno navedenih ionskih mehanizama, halogeniranje diamantoida može se odvijati i radikalskim mehanizmom kojeg su prvi opisali Schreiner i suradnici 1998. godine.¹⁰⁸ U svom radu opisuju dotad neuobičajenu C–H aktivaciju alifatskih ugljikovodika koristeći tetrabrommetan (CBr_4) u visoko koncentriranoj vodenoj otopini NaOH uz katalizator prijenosa kroz faze (engl. *phase transfer catalyst*, PTC). Na ovaj se način reaktivne vrste nalaze u vrlo malom međufaznom prostoru ili se prenose pomoću dvofaznih katalizatora (npr.

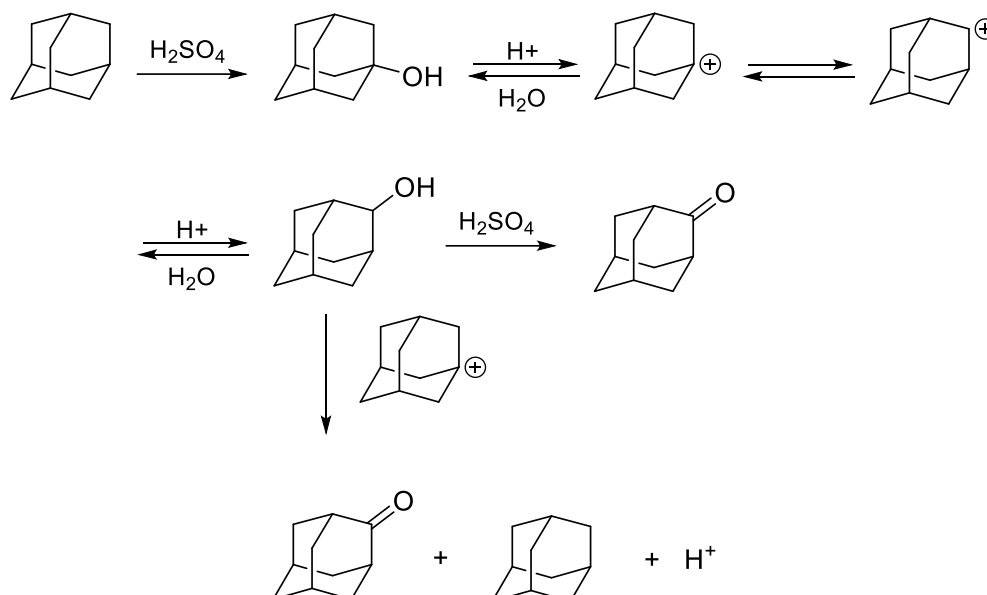
kvaterne amonijeve soli). Time se značajno smanjuje zastupljenost nekontrolirane polifunkcionalizacije s obzirom da su koncentracije nastalih produkata u malom udjelu u međufaznom prostoru. Inicijator reakcije je aktivirani hidroksidni ion OH^- koji se prenosi ekstrakcijom iz vodene otopine u organsku fazu. Prelaskom u organsku fazu prethodno solvatirani OH^- ion gubi molekule vode koje su ga okruživale i time se aktivira. Ovako nastali hidroksidni ion djeluje kao reducirajuće sredstvo i predaje jedan elektron jakom elektron-akceptoru u blizini (tetrahalogenometan).⁸⁷ Mehanizam nastajanja bromadamantana započinje u lužnatim uvjetima redukcijom CBr_4 ¹⁰⁹ u tribrommetilni radikal, $\text{CBr}_3\cdot$, koji dalje odcjepljuje H iz adamantana pri čemu nastaju bromoform, CHBr_3 , i adamantilni radikal. Nastali adamantilni radikal napada CBr_4 i nastaje željeni bromadamantan te novi radikal $\text{CBr}_3\cdot$ (shema 6). Selektivnost navedenog radikalskog mehanizma posljedica je nastajanja voluminoznih alkilnih umjesto halogenidnih radikala koji zbog većih steričkih smetnji na sekundarnom adamantilnom radikalu napadaju sterički manje zaklonjen tercijarni radikal.⁸⁷ Ovaj mehanizam su Schreiner i suradnici iskoristili i za prvo izravno jodiranje adamantana.¹¹⁰ Jodiranje s I_2 je endoterman proces te je za odvijanje lančane reakcije radikalskog jodiranja potrebno 20–30 kcal mol⁻¹.^{111,112} Koristeći jodoform u prisutnosti krutog NaOH 1-jodadamantan je izoliran u visokom iskorištenju, dok je u vrlo niskom iskorištenju (< 5 %) izoliran 1,3-dijodirani derivat.



Shema 6. Mehanizam radikalskog bromiranja C–H veza diamantoida uz katalizator faznog prijelaza.

Za razliku od nukleofilne supstitucije tercijarnih položaja, supstitucija sekundarnih položaja adamantana puno je zahtjevnija zbog slabije reaktivnosti tog položaja. Osim toga, supstitucije

na sekundarnom položaju često uključuju 1,2-hidridni pomak što se može uočiti na primjeru izravne oksidacije adamantana u adamantan-2-on (shema 7).¹¹³



Shema 7. Oksidacija adamantana koncentriranom H_2SO_4 u adamantan-2-on.

Oksidacijom adamantana nastaje adamantan-1-ol čijom dehidratacijom nastaje 1-adamantilni kation. 1,2-hidridnim pomakom uspostavlja se ravnoteža između 1-adamantilnog i 2-adamantilnog kationa. Daljnjom reakcijom 2-adamantilnog kationa s vodom nastaje adamantan-2-ol te naposljetku adamantan-2-on. Paralelno se odvija i reakcija disproporcioniranja adamantan-2-ola u kojoj dolazi do međumolekulskog prijenosa hidrida s adamantan-2-ola na 1-adamantilni kation pri čemu nastaje i adamantan.¹¹⁴ Izomerizacija kationa intramolekulskim 1,2-hidridnim pomakom nije moguća. Do prijenosa hidrida može doći kad je preklapanje prazne p orbitale kationa i C–H veze maksimalno odnosno kad su one u koplanarnom položaju (diedarski kut = 0°). Zbog rigidne strukture adamantana prazna orbitala kationa i susjedna C–H veza nalaze se pod fiksiranim kutem od 90° (kod sekundarnog karbokationa) ili 60° (kod tercijarnog karbokationa). Za prijenos hidrida moralo bi nastati visoko deformirano prijelazno stanje koje povezuje sekundarni i tercijarni kation, što je energetski izuzetno nepovoljno. Osim toga, kad se reakcije provode u visokom razrjeđenju ne dolazi do izomerizacije kationa ili je ona znatno smanjena što potvrđuje pretpostavku da se prijenos hidrida odvija međumolekulskim mehanizmom.¹¹⁵ Visoka selektivnost pri

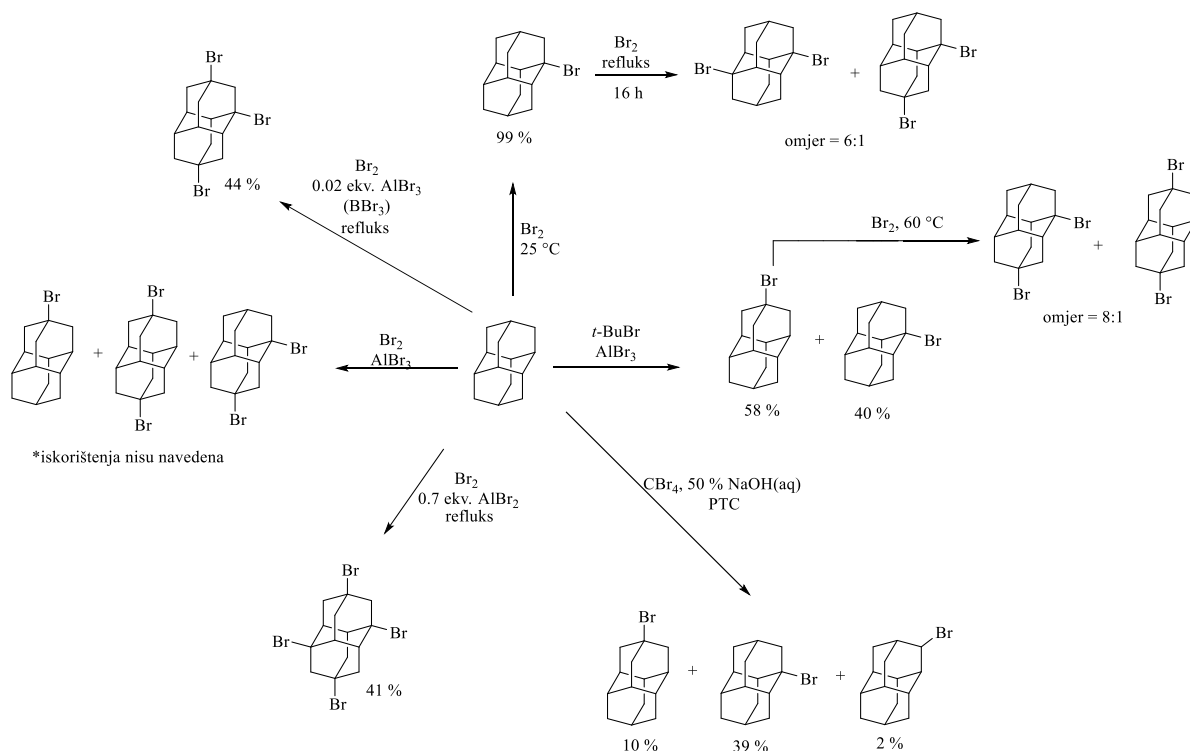
funkcionalizaciji adamantanske jezgre vezana je za postojanje samo jedne vrste tercijarnih C–H veza, što ovaj kavez izdvaja od ostalih diamantoida.

Diamantanski kavez je veći i ima manju simetriju (D_{3d}) od adamantana (T_d) te posjeduje dvije vrste tercijarnih C–H veza. Šest ekvivalentnih medijalnih C–H veza čine središnji cikloheksanski prsten, dok se dvije apikalne C–H veze nalaze na vrhovima kaveza. Brojne eksperimentalne studije pokazale su da reaktivnosti tercijarnih C–H veza adamantana znatno ovise o prisutnim reaktivnim vrstama. U prisutnosti halogenalkilnih radikala ($(\text{Hal})_3\text{C}\cdot$) nastaju smjese medijalnih i apikalnih te sekundarni halogendiamantani. Veća selektivnost nastajanja tercijarnih naspram sekundarnih derivata postiže se upotrebom neutralnih elektrofila (*m*-klorperbenzojeva kiselina, CrO_2Cl_2) dok s jakim elektrofilima (Br_2 , 100 % HNO_3) preferirano nastaju medijalni derivati. Selektivna funkcionalizacija u apikalnom položaju izrazito je zahtjevna, a moguće ju je postići koristeći reakcije prijenosa jednog elektrona.⁸⁴ Ionskim bromiranjem adamantana u tekućem bromu na sobnoj temperaturi nakon 2 h nastaje 1-bromdiamantan u vrlo visokom iskorištenju (shema 8).⁶⁰ Refluksiranjem monobromiranog adamantana u bromu bez korištenja Lewisovih katalizatora nastaje smjesa 1,4- i 1,6-dibromiranih adamantana koji se mogu lako razdvojiti na osnovi razlika u njihovoj topljivosti u *n*-heksanu. Ukoliko se koristi Br_2 i katalitičke količine AlBr_3 nastaje smjesa produkata apikalnih monobromida i dibromida u najvećem postotku nakon kojih slijedi 1,4-dibromdiamantan te 1-brom- i 1,6-dibromdiamantan u tragovima.^{116,117} Izolacija apikalnog monobromiranog derivata iz ovakve smjese produkata vrlo je zahtjevna i uključuje niz uzastopnih kolonskih kromatografija i rekristalizacija. Najveća selektivnost u dobivanju apikalnog derivata postiže se uz *tert*-BuBr i male količine AlBr_3 pri čemu nastaje smjesa 4-bromdiamantana (58 %) i 1-bromdiamantana (40 %).⁸⁴ Smjesa monobromida može se odvojiti kolonskom kromatografijom koristeći Al_2O_3 kao nepokretnu fazu. Varijacijom količine katalizatora mogu se dobiti derivati s tri i četiri atoma broma na tercijarnim položajima adamantana. Tako su male količine AlBr_3 uz Br_2 potrebne za dobivanje 1,4,9-tribromdiamantana, dok se 1,4,6,9-tetrabromdiamantan dobiva refluksiranjem adamantana u bromu uz dodatak većih količina AlBr_3 . Osim varijacije količine katalizatora dodatak BBr_3 također usmjerava supstituciju prema nastajanju tribromdiamantana. Bromiranje adamantana u dvofaznom sustavu koristeći katalizator prijenosa kroz faze dovodi do nastajanja smjese monobromida pri čemu u vrlo niskom iskorištenju nastaje diamantan bromiran u sekundarnom položaju, 3-bromdiamantan. Reakcijama zamjene halogena iz odgovarajućih

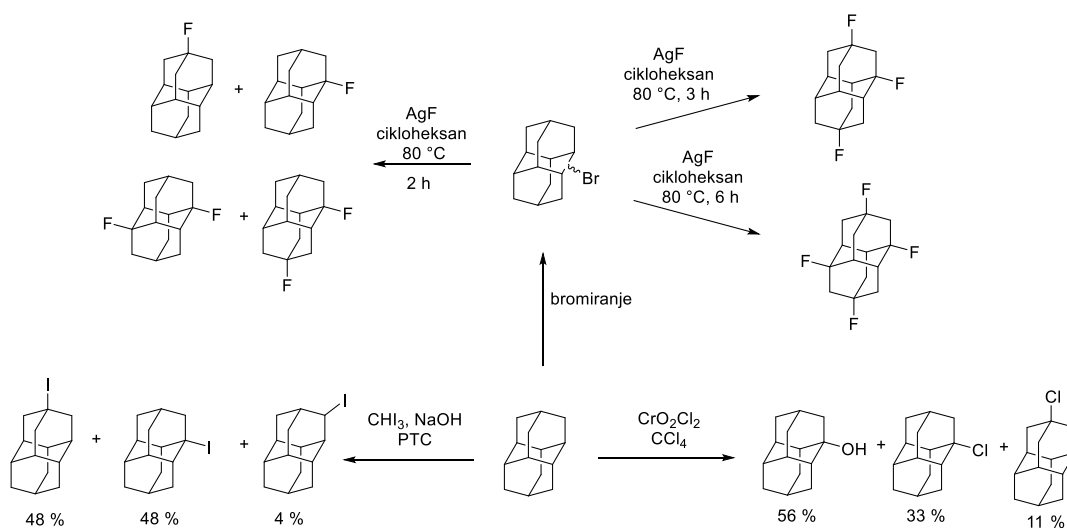
bromida uz AgF moguće je pripremiti mono- i polifunkcionalizirane fluoridne derivate diamantana (shema 9).⁹³ Jodidne derivate diamantana moguće je dobiti izravnim jodiranjem diamantana uz jodoform i NaOH u dvofaznim uvjetima, a pritom se dobiva smjesa monojodida koju je teško pročititi.⁸⁴ Izravno uvođenje klora na diamantanski kavez moguće je uz neutralni elektrofil CrO_2Cl_2 pri čemu nastaje 1-klordiamantan u umjerenom te 4-klordiamantan u niskom iskorištenju. Osim kloriranih derivata većinski produkt ove reakcije je diamantan-1-ol.⁸⁴ Funkcionalizacija C–H veza diamantanskog kaveza može se podešavati s obzirom na vrstu supstitucijske reakcije: nukleofilna supstitucija ($\text{S}_{\text{N}}1$), elektrofilna supstitucija ($\text{S}_{\text{E}}2$) te supstitucija mehanizmom slobodnih radikala.¹¹⁸ Dok se u ionskim supstitucijama dominantno dobivaju medijalni derivati zahvaljujući najvećoj termodinamičkoj stabilnosti medijalnog karbokationa, radikalske reakcije, kao što je i očekivano, pokazuju značajno nižu selektivnost. Osim toga, porastom veličine kaveza dolazi do veće stabilizacije karbokationa, što se najbolje uočava na primjeru reakcija bromiranja. Usporedbom reakcija bromiranja adamantana i diamantana može se primijetiti znatno veća reaktivnost medijalnih C–H položaja diamantana u odnosu na tercijarne položaje adamantana. Za selektivnu aktivaciju apikalnog položaja diamantana nužno je koristiti Lewisove kiseline, iako sam mehanizam aktivacije na ovaj način nije do kraja razjašnjen. Iz navedenog se može zaključiti da je aktivnost apikalnih položaja diamantana usporediva s tercijarnim položajima adamantana, dok su medijalni položaji znatno reaktivniji.¹¹⁶ Nadalje, selektivno polibromiranje diamantana je također moguće pri čemu na uvođenje svakog idućeg atoma broma utječe induktivni efekt već prisutnog atoma broma. Zato se u medijalnom položaju diamantana dva atoma broma nalaze na maksimalno mogućoj udaljenosti, odnosno u položajima 1 i 6. Preferirano nastajanje 1-supstituiranih diamantana u ionskim supstitucijskim reakcijama posljedica je geometrijske pozicije nastalih karbokationa. Istraživanja su pokazala da stabilnost diamantoidnih karbokationa raste što je karbokation bliži geometrijskom centru molekule.⁸⁴ Medijalni karbokationi diamantana stabilizirani su energijom od 2 do 5 kcal mol⁻¹.⁸⁴ Vrlo detaljna objašnjenja stabilnosti i reaktivnosti tercijarnih položaja diamantoida opisana su u radu Forta i Schleyera iz 1966. godine.¹¹⁹

Fokin i suradnici predložili su da mehanizam halogeniranja diamantoida, ali i ostalih zasićenih ugljikovodika,¹²⁰ uključuje vodikom-spregnuti prijenos elektrona (engl. *H-coupled single electron transfer*, SET).¹²¹ Odcjepljenje vodika iz C–H veze odvija se preko visoko polariziranog prijelaznog stanja napadom pozitivno polariziranih halogena. U ovakvom

mehanizmu sudjeluju i ostali jaki elektrofilni oksidansi, što su autori pokazali eksperimentalnim i teorijskim studijama.^{122,84}



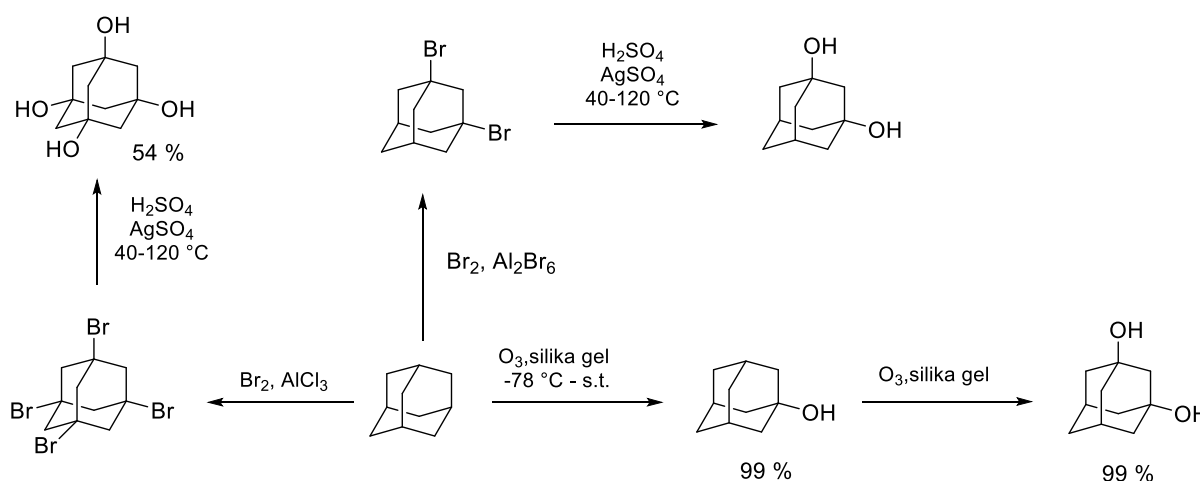
Shema 8. Reakcije bromiranja diamantana.



Shema 9. Reakcije izravnog halogeniranja diamantana i fluoriranja bromidnih derivata diamantana.

2.2.2. Dobivanje alkohola

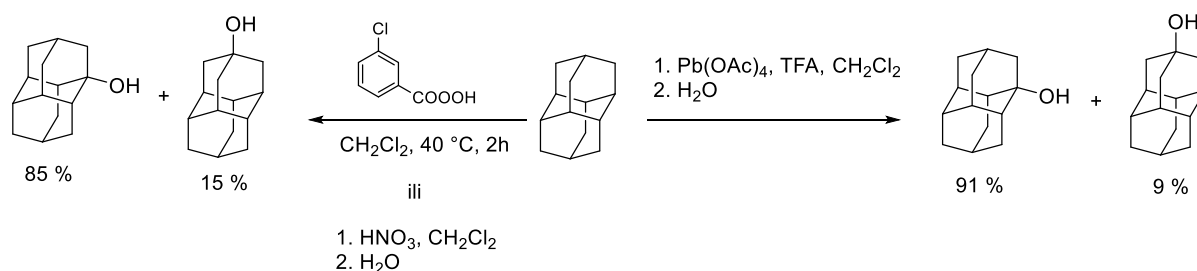
Hidroksilni derivati diamantoida mogu se dobiti na dva efikasna načina - hidrolizom halogeniranih derivata¹²³ ili izravnom oksidacijom kaveza (shema 10). Adamantan-1,3-diol može se dobiti hidrolizom 1,3-dibromadamantana koristeći H_2SO_4 uz dodatak srebrovog(II) sulfata. Na analogni način iz 1,3,5,7-tetrabromiranog adamantana dobiva se tetrahidroksilirani derivat u umjerenom iskorištenju.¹²⁴



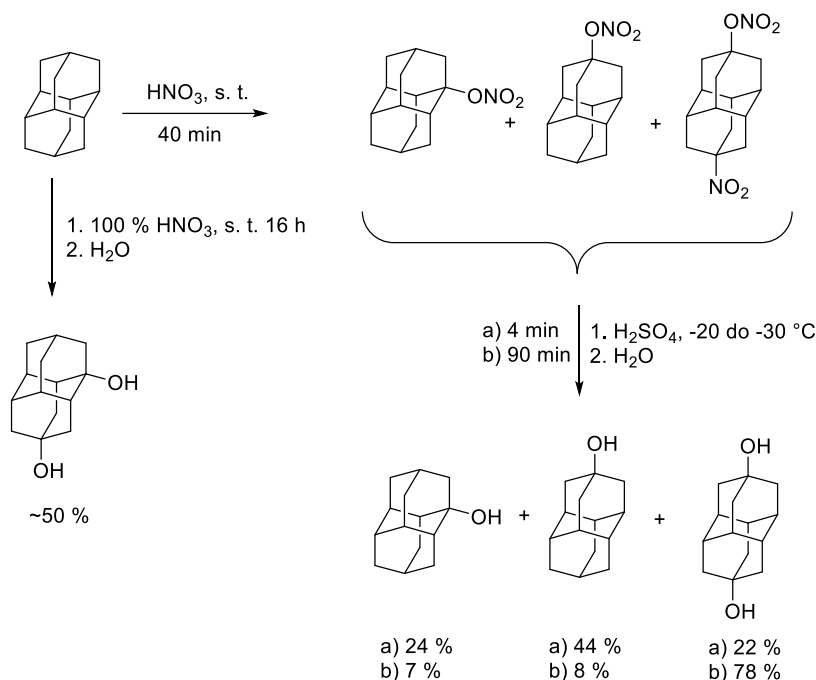
Shema 10. Priprava hidroksiliranih derivata adamantana.

Najjednostavniji način dobivanja sekundarnog alkohola adamantan-2-ola je redukcija ketona koji se može jednostavno pripremiti oksidacijom adamantana sumpornom kiselinom pri povišenoj temperaturi.¹²⁵ Kao što je ranije opisano, u kiselim uvjetima dolazi do izomerizacije tercijarnog kationa adamantana u sekundarni pri čemu nastaju ravnotežne koncentracije 1- i 2-adamantanskih alkohola. Daljnjom oksidacijom sekundarni alkohol daje adamantan-2-on iz kojeg se kemijskim transformacijama mogu dobiti odgovarajući sekundarni derivati adamantana. Izravnom oksidacijom diamantana s različitim oksidansima dominantno nastaje medijalno supstituirani hidroksilni derivat. Primjerice, oksidacija s olovovim(IV) acetatom u $\text{TFA}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ dovodi do nastajanja smjese monohidroksiliranih derivata s medijalnim alkoholom u vrlo visokom iskorištenju (shema 11). S gotovo jednakom selektivnošću odvija se i oksidacija s *m*-klorperbenzojevom kiselinom ili s dimećom HNO_3 .⁸⁴ Oksidacije diamantana s raznim permanganatnim solima također preferirano daju adamantan-1-ol.¹²⁶ Budući da je apikalni diamantanski alkohol vrlo poželjan prekursor za pripravu raznih apikalnih derivata, vrlo je važno imati pogodnu metodu za njegovu pripravu. Do sada

najpristupačniju metodu oksidacije diamantana razvili su Schreiner i suradnici nitriranjem diamantana te naknadnom hidrolizom (shema 12).⁹⁴ Suspendiranjem diamantana u 100 % dušičnoj kiselini nastaje smjesa mono- i dinitroksi-derivata. Mehanizam nastajanja nitroksi-derivata odvija se preko vodikom-spregnutog prijenosa elektrona iz nitronijevog nitrata ($(\text{NO}_2^+\text{NO}_3^-)$).^{84,85} Izomerizacijom smjese nitroksi-izomera u koncentriranoj sumpornoj kiselini pri temperaturama od -20 do -30 °C te naknadnom hidrolizom nastaje smjesa mono- i dihidroksilnih derivata s apikalnim alkoholom u većinskom udjelu. Izolacija apikalnog alkohola iz dobivene smjese može se postići filtracijom diamantan-4,9-diola slabo topljivog u CHCl_3 te potom kolonskom kromatografijom na stupcu silikagela. Kinetičkom kontrolom obiju reakcija, oksidacije i izomerizacije, mogu se podešavati udjeli nastalih alkohola, što je velika prednost ove metode. Tako se dužim provođenjem reakcije nitriranja dobiva smjesa dinitroksi-derivata, dok se skraćivanjem vremena trajanja reakcije dobiva smjesa mono- i dinitroksi-derivata. Izomerizacija smjese mono- i dinitroksi-derivata u H_2SO_4 može se provoditi četiri minute pri čemu preferirano nastaje apikalni alkohol, ili 90 minuta pri čemu kao većinski produkt nastaje diamantanski apikalni diol. Izomerizacijom smjese dinitroksi-derivata nastaje smjesa dihidroksilnih derivata diamantan-4,9-diola i diamantan-1,4-diola iz koje se nakon kolonske kromatografije kao većinski produkt izolira 1,4-dihidroksiderivat. Priprava alkohola supstituiranog na sekundarnom položaju, 3-hidroksidiamantana, također se može postići oksidacijom sumpornom kiselinom.¹²⁷



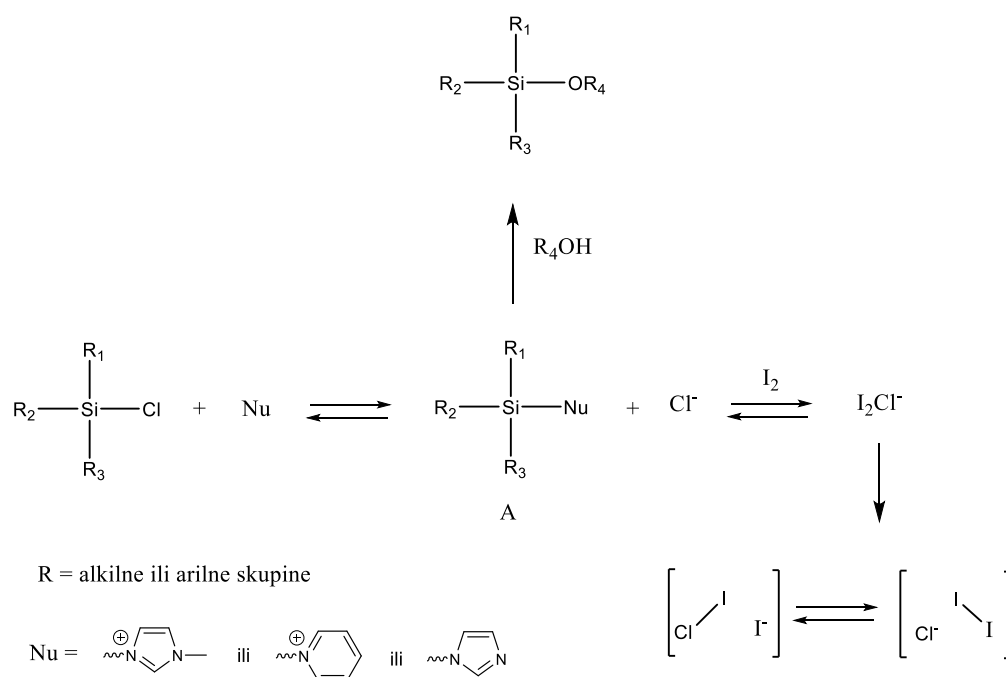
Shema 11. Priprava hidroksilnih derivata diamantana.



Shema 12. Oksidacija diamantana nitriranjem te naknadnom izomerizacijom.

Prilagođavanjem reakcijskih uvjeta izravne oksidacije diamantana može se postići dobivanje diamantan-4,9-diola u iskorištenju do 78 %. Apikalni 4,9-diol može se dalje koristiti za dobivanje vrlo važnog diamantan-4-ola koristeći zaštitne skupine. Vrlo učinkovitu metodu pripreve apikalnog monoalkohola razvili su Fokin i Schreiner sa suradnicima.¹²⁸ Zaštita hidroksilnih skupina provedena je korištenjem sililnih klorida u prisutnosti *N*-metilimidazola i joda. Organosilicijeve zaštitne skupine često se koriste u organskoj sintezi zbog kompatibilnosti s ostalim funkcijskim skupinama, stabilnosti u različitim reakcijskim uvjetima te vrlo jednostavnog uklanjanja (primjerice u prisutnosti fluoridnih iona).¹²⁹ Ovisno o vrsti supstituenata na silicijevom atomu, sililni eteri pokazuju različitu otpornost na kiselu i baznu hidrolizu. Problem koji se javlja kod uvođenja sililnih zaštita na hidroksilne skupine sekundarnih, a osobito tercijarnih alkohola je vrlo dugo vrijeme trajanja reakcija zbog velike steričke zaklonjenosti OH skupina u takvim sustavima. Bartoszewicz i suradnici su otkrili da dodatak joda značajno pojačava reaktivnost sililirajućeg reagensa prema hidroksilnim skupinama zbog čega dolazi do ubrzanja kemijske reakcije.¹²⁹ Također su opazili da samo dodatak joda ne utječe na katalizu reakcije, već je za to potrebna i odgovarajuća nukleofilna baza (piridin, dimetilaminopiridin (DMAP), *N*-metilimidazol), dok nenukleofilne baze poput imidazola ne pokazuju katalitički efekt. Zbog toga su autori predložili mehanizam u kojem brzina reakcije ovisi o prisutnosti obaju reagensa, joda i nukleofilne baze (shema 13).

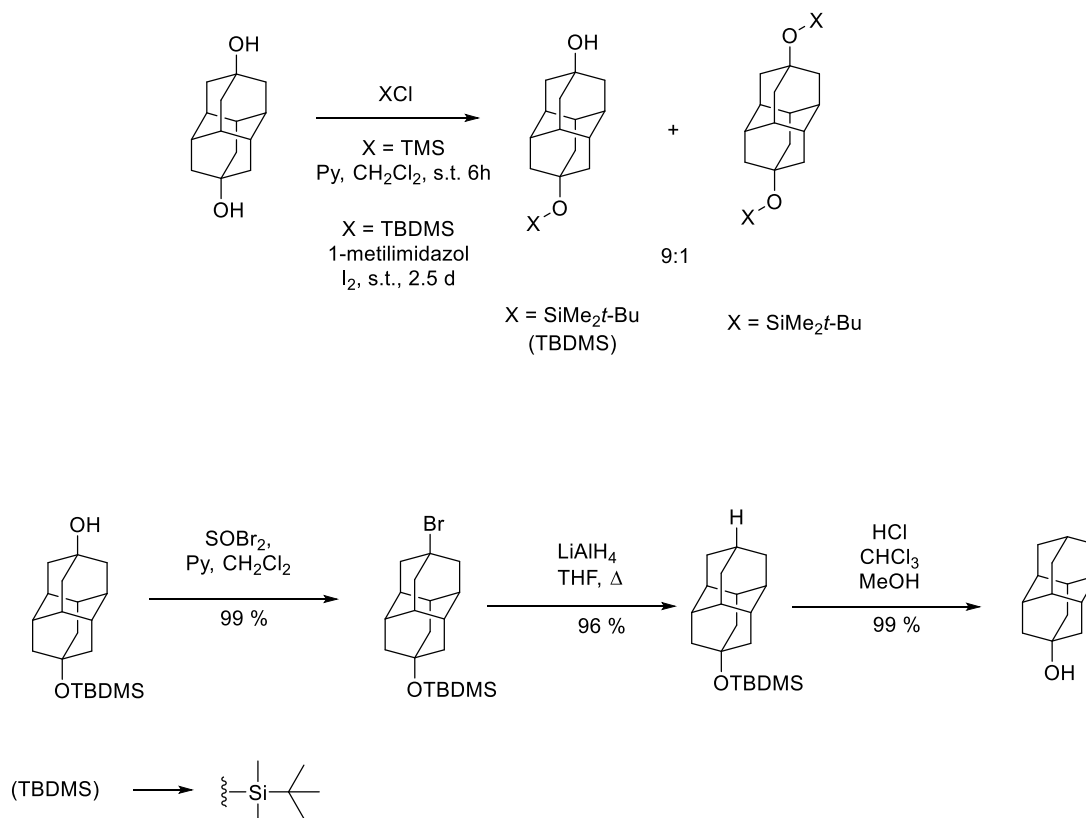
Reakcijom alkil/arilsilil-klorida i nukleofila nastaje reaktivni međuprodukt A te se oslobađa klorid kao izlazna skupina. Nastali klorid je nukleofilan te može ponovno napasti elektropozitivan silicijev atom i dati početni silil-klorid. Dodatkom joda koji ima veliku sklonost katenaciji, pri čemu stvara polihalogene anione, nastaju manje nukleofilni I_2Cl^- ioni. Nastankom ovih iona značajno se smanjuje koncentracija nukleofilnih kloridnih iona u reakcijskom prostoru što dovodi do pomaka ravnoteže prema nastajanju reaktivnog međuprodukta A. Nastali međuprodukt reagira s alkoholom prisutnim u otopini i daje sililni eter. Što je više joda prisutno u reakcijskoj smjesi, reakcija siliranja odvija se brže.



Shema 13. Pretpostavljeni mehanizam siliranja alkohola u prisutnosti joda i nukleofilne baze.¹²⁹

Uzimajući u obzir uzajamno djelovanje joda i nukleofila, Schreiner i suradnici su zaštitu diamantan-4,9-diola proveli s *tert*-butildimetilsilil-kloridom (TBDMSCl) u 1-metilimidazolu uz dodatak joda (shema 14).¹²⁸ Izrazita selektivnost prema nastajanju monosiliranog derivata posljedica je loše topljivosti tog derivata u reakcijskom mediju čime je spriječeno daljnje sililiranje. Dobivenu smjesu mono- i dizaštićenog alkohola u omjeru 9:1 autori su pročistili kristalizacijom iz *n*-heksana budući da se topljivosti mono- i dizaštićenih derivata znatno razlikuju. Reakciju su proveli i s trimetilsilil-kloridom (TMSCl) pri čemu je selektivnost siliranja bila značajno niža. Osim toga, TMS skupina ima veću osjetljivost na hidrolizu u uvjetima koji se primjenjuju u naknadnim koracima pripreve monoalkohola diamantan-4-ola.

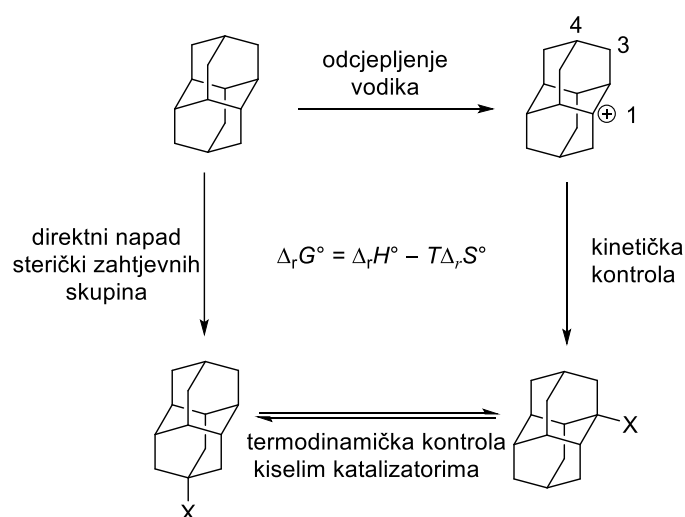
Reakcijom monozaštićenog alkohola s tionil-kloridom dobiven je monobromirani derivat u kvantitativnom iskorištenju. Naknadnom redukcijom bromidnog derivata s LiAlH_4 te hidrolizom sililne skupine dobiven je apikalni alkohol diamantan-4-ol u 63 %-tnom iskorištenju. Zbog efikasnosti i jednostavnosti pripreve apikalnog alkohola ova metoda predstavlja dobru alternativu za priprevu apikalnih derivata na velikoj skali.



Shema 14. Priprava diamantan-4-ola iz diamantan-4,9-diola pomoću TBDMS zaštitne skupine.

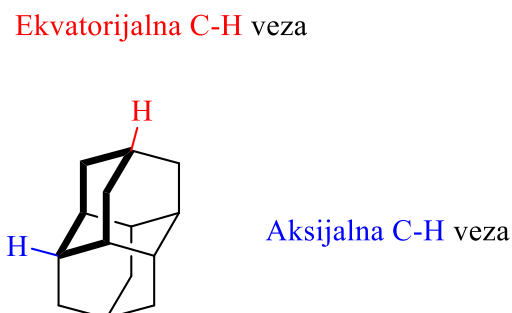
Cohen i suradnici su 1975. godine razvili novu metodu izravne oksidacije zasićenih ugljikovodika koristeći ozon adsorbiran na silikagel.¹⁰⁵ Korištenje ozona kao oksidansa u organskoj kemiji otežano je zbog izrazito loše topljivosti ozona pri višim temperaturama te njegove reaktivnosti s otapalima. Oksidacije ozonom u čvrstoj fazi odvijaju se s visokom selektivnošću te u kvantitativnom iskorištenju, što su autori pokazali na primjeru dobivanja adamantan-1-ola (shema 10). Ukoliko se monohidroksilirani produkt duže vremena izloži uvjetima ozonolize nastaje dihidroksilni derivat adamantana, a na isti način može se oksidirati i sekundarni adamantan-2-ol u adamantan-2-on.

Bromirani i hidroksilirani diamantoidi najvažniji su prekursori za sintezu velikog broja različitih diamantoidnih derivata. Poznavanje reaktivnosti C–H veza značajno olakšava selektivnu funkcionalizaciju ovih kaveza. Dok je selektivna funkcionalizacija adamantana relativno jednostavna, selektivna funkcionalizacija diamantana zahtjeva preciznu kontrolu kinetičkih i termodinamičkih parametara. 1-diamantilni kation pokazuje najveću termodinamičku stabilnost u odnosu na ostale katione diamantana te nastaje trenutno odcjepljenjem vodika s diamantana (slika 11). Kinetički kontroliranim napadom nukleofila dolazi do selektivne funkcionalizacije medijalnih položaja diamantana. U ravnotežnim uvjetima preferirano nastajanje apikalnih naspram medijalnih derivata favorizirano je entalpijskim doprinosom. S druge strane, nastajanje manje simetričnih medijalnih derivata favorizirano je entropijskim efektom.¹²⁷ S obzirom na visoku simetriju, doprinos entropijskog efekta u supstituciji apikalnog položaja manje je bitan od entalpijskog doprinosa, osim ako su supstituenti male skupine.



Slika 11. Utjecaj kinetičkih i termodinamičkih parametara na selektivnu funkcionalizaciju diamantana¹²⁷

Nadalje, apikalne i medijalne C–H veze diamantana pokazuju zanimljive strukturne razlike. Apikalne C–H veze su tako ekvatorijalne, a medijalne C–H veze su u aksijalnom odnosu promatrajući isti cikloheksanski prsten (slika 12).



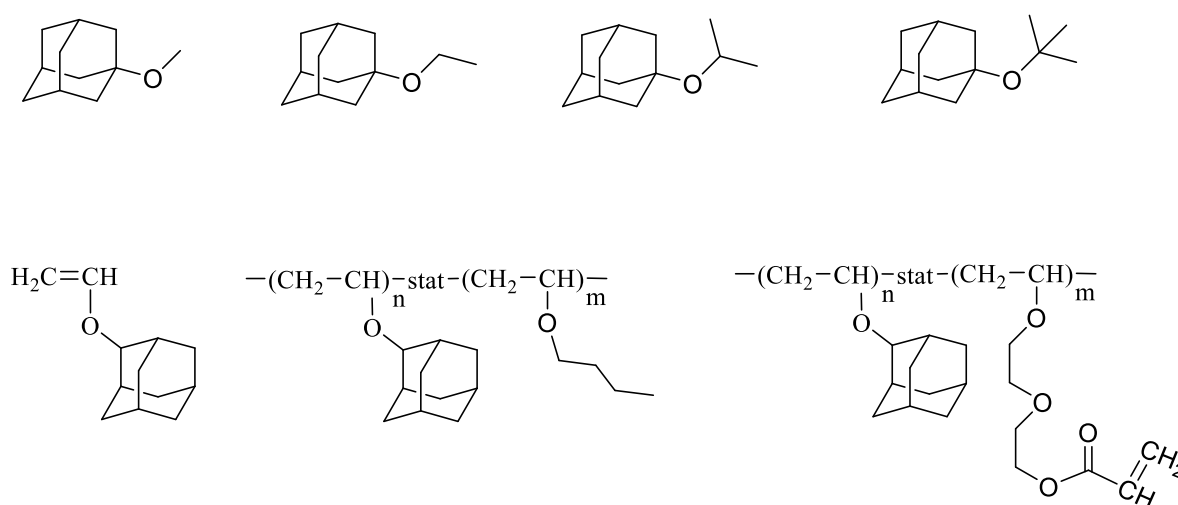
Slika 12. Aksijalna i ekvatorijalna C–H veza diamantana u odnosu na isti cikloheksanski prsten.

Zbog navedenog ekvatorijalnog karaktera 4-supstituirani diamantani pokazuju niže entalpije (za $0,65 \text{ kcal mol}^{-1}$ pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$) od njihovih 3- i 1-izomera.¹³⁰ Termodinamičkom kontrolom reakcijskih uvjeta funkcionalizacija diamantana može se usmjeriti prema apikalnim položajima. S tog aspekta može se objasniti preferirano nastajanje 4-hidroksidiamantana u reakciji izomerizacije smjese nitroksi-derivata. Pri niskim temperaturama entropijski član u jednadžbi slobodne Gibbsove energije ima malu, gotovo zanemarivu vrijednost, pa je entalpijski član dominantan. Funkcionalizacija apikalnih položaja postiže se i u prisutnosti kiselih katalizatora (Lewisovih kiselina). Primjer je bromiranje diamantana uz prisutnost katalitičkih količina AlBr_3 pri čemu u smjesi bromida nastaju 4-bromirani te 4,9-dibromirani derivati. Apikalni derivati nisu nastali u slučaju nekataliziranih reakcija.¹¹⁷ Osim toga, medijalni derivati diamantana (klorid, bromid, alkohol) suspendirani u sumpornoj kiselini daju ravnotežnu smjesu 1-diamantilnog i 4-diamantilnog izomera pri čemu izomerni diamantanoli pokazuju istu termodinamičku stabilnost pri $48 \text{ }^\circ\text{C}$.¹³⁰ Mehanizam izomerizacije odvija se preko intermolekularnog prijenosa hidrida kao što je ranije opisano u slučaju adamantana.¹¹⁴ Iako se termodinamičkom kontrolom može utjecati na odnos apikalnih naspram medijalnih derivata, i dalje se ne postiže visoki stupanj selektivne funkcionalizacije apikalnog položaja. Funkcionalizacija voluminoznim skupinama pridonosi nastajanju sterički manje zaklonjenih apikalnih derivata, ali termodinamička stabilnost medijalnih položaja i dalje je odlučujući faktor u ishodu kemijske reakcije.¹³¹

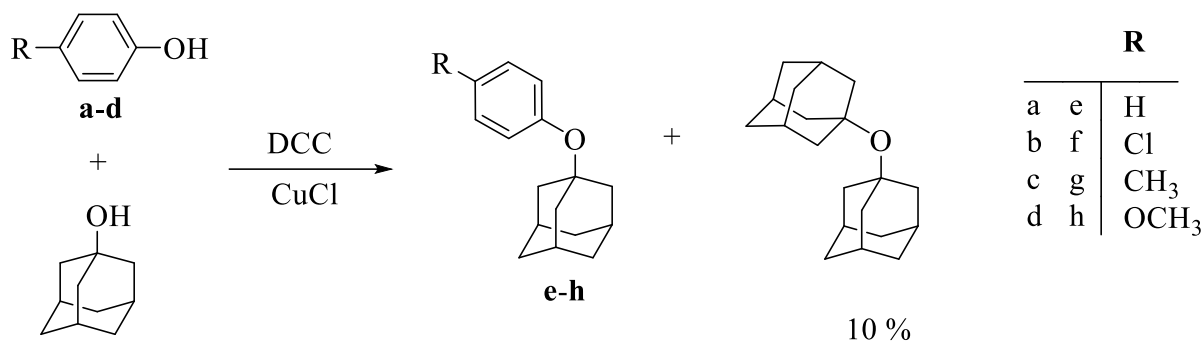
2.3. Diamantoidni eteri

Većina diamantoidnih etera poznatih u literaturi podrazumijeva strukture s adamantanskom jezgrom. Najjednostavniji diamantoidni eteri u strukturi uz adamantansku jezgu imaju i

odgovarajući alkilni lanac. Prva sinteza takvih etera provedena je 1970. godine te uključuje 1-adamantil-metil-eter, 1-adamantil-etil-eter, 1-adamantil-izopropil-eter te 1-adamantil-*tert*-butil-eter (slika 13).¹³² Navedeni eteri dobiveni su iz adamantanskog klorida i srebrovog(I) perklorata u odgovarajućem alkoholu. Osim tercijarnih diamantoidnih etera, poznati su i eteri s kisikovim atomom na sekundarnom položaju adamantana. Na slici 13 prikazan je 2-adamantil-vinil-eter te polieteri u kojem je adamantanska jedinica povezana s različito supstituiranim polialkilnim lancem.¹³³ Ovakvi eteri istražuju se zbog primjene u plastičnim materijalima s optičkim svojstvima, a uočeno je da adamantanska podjedinica pridonosi termičkoj stabilnosti polimeriziranih materijala. Poznati su i eterski derivati u kojima adamantanski kavez nije dio eterske skupine već je C–C vezom spojen na poliarilni eterski sustav.¹³⁴ Diamantoidni eteri u kojima su dva diamantoidna kaveza izravno povezana eterskom vezom slabo su istraženi te je jedini poznati literaturni primjer *bis*-adamantilni eter. 1,1-diadamantilni eter dobiven je sasvim slučajno kao nusprodukt u iskorištenju od svega 10 % kad je U. Kraatz ispitivao kondenzaciju različito supstituiranih aromatskih fenola s adamantan-1-olom u svrhu pripreve odgovarajućih adamantil-arilnih etera (shema 15).¹³⁵

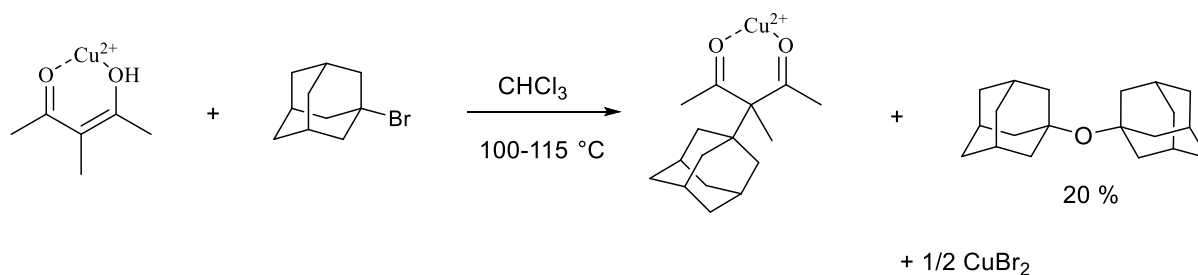


Slika 13. Strukturne formule molekula literaturno poznatih tercijarnih i sekundarnih adamantilnih etera.



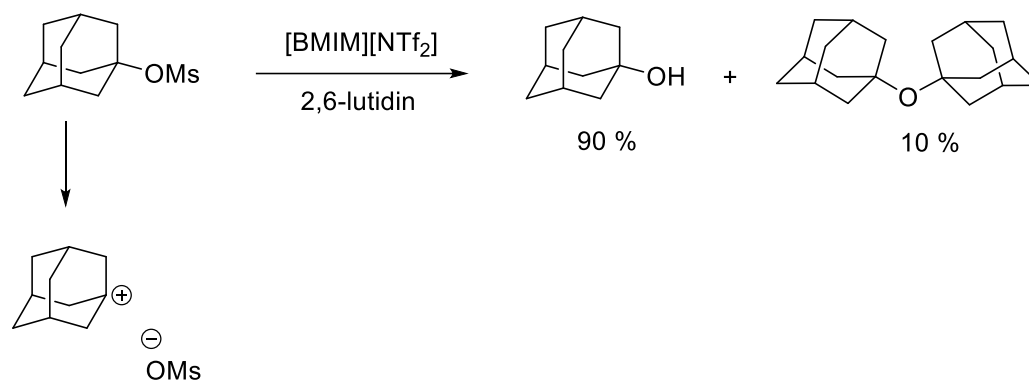
Shema 15. Prva sinteza *bis*-adamantilnog etera.

Drugi literaturno poznati primjer nastajanja *bis*-adamantilnog etera opisali su Cremlyn i suradnici 1979. godine u sklopu istraživanja fosforilacije 1- i 2-adamantanola te 1-aminoadamantana.¹³⁶ Iako je u radu navedeno da je sintetiziran 1,1-diadamantil eter, zapravo je izoliran 1-kloradamantan. Naime, NMR spektri ovih dvaju spojeva su jako slični jer zbog visoke simetrije imaju isti broj signala u spektrima te je stoga vjerojatno došlo do zabune prilikom asignacije. Nadalje, *bis*-adamantilni eter nastao je u 20 %-tnom iskorištenju u reakciji alkiliranja bakrovog(II) kompleksa 3-metilpentan-2,4-diona s adamantil-bromidom (shema 16).¹³⁷



Shema 16. Nastajanje 1,1-diadamantilnih etera u reakciji alkiliranja bakrovog(II) kompleksa 3-metilpentan-2,4-diona s adamantil-bromidom.

Bis-adamantilni eter sintetizirali su i Creary i suradnici tijekom istraživanja mogućnosti nastanka karbokationa S_N1 mehanizmom u ionskim tekućinama. *Bis*-adamantilni eter dobiven je tako reakcijom 1-adamantil metansulfonata s adamantan-1-olom u 10 % iskorištenju.¹³⁸



* [BMIM][NTf₂] = 1-butil-3-metilimidazolij triflamid

Shema 17. Dobivanje *bis*-adamantilnog etera iz adamantanola i adamantil mesilata.

Sljedeći literaturni primjer opisuje dobivanje bis(adamant-2-il)-etera s eterskom skupinom u sekundarnom položaju kojeg su hidrolizom/kondenzacijom iz 2-adamantil-acetata dobili T. L. Lohr i suradnici.¹³⁹ Tek nedavno je provedena ciljana sinteza *bis*-adamantilnog etera na većoj skali iz 1-adamantil-metansulfonata i adamantan-1-ola u iskorištenju od 71 %.¹⁰ Sinteza navedenog etera provedena je s ciljem ispitivanja međudjelovanja Londonovih disperzijskih (LD) interakcija i vodikovih veza u klasterima koji se sastoje od *bis*-adamantilnog etera i malih polarnih molekula. Kao polarne molekule korištene su molekule vode te alifatskih alkohola. Uočeno je da dolazi do stvaranja vodikovih veza između kisika iz hidroksilnih skupina spomenutih molekula i C–H veza diadamantilnog etera. Također, porastom veličine nepolarnog dijela alifatskih alkohola dolazi do veće stabilizacije ispitivanih klastera što je posljedica kumulativnog djelovanja LD interakcija između C–H•••H–C veza diamantoida i ugljikovodičnog dijela alkohola. Ista skupina autora koristila je dalje taj eter kao modelni sustav s hidrofilnim i hidrofobnim dijelovima molekule za ispitivanje utjecaja derivata fluora na intermolekulske interakcije.¹¹ Navedeno istraživanje bilo je važno kao modelni sustav za dobivanje više saznanja o utjecaju fluora na ponašanje bioloških makromolekula. Iz navedenih primjera vidi se da je zastupljenost diamantoidnih etera u literaturi diamantoida poprilično mala. U većini slučajeva, do sada poznati diamantoidni eteri dobiveni su kao nusprodukti u drugim reakcijama, dok je jedini poznati tercijarni bis-diamantoidni eter ujedno i najjednostavniji. Iz navedenih razloga, priprava neistraženih tercijarnih bis-diamantoidnih etera bila je zanimljiva i sa sintetskog aspekta i s aspekta njihove primjene.

2.4. Organska mehanokemijska sinteza

U posljednje vrijeme prepoznatljivost mehanokemijske sinteze, kao alternative klasičnoj organskoj sintezi, sve je veća. Mehanokemija omogućava odvijanje reakcija između krutih tvari bez korištenja otapala ili uz minimalne količine otapala (engl. *liquid-assisted grinding*, LAG) uz brzo i kvantitativno nastajanje produkata.¹⁴⁰ Osim učinkovitosti i praktičnosti, mehanokemijska sinteza dovodi i do smanjenja cijene sintetskog postupka. Ipak, najvažniji aspekt primjene mehanokemije u organskoj sintezi očituje se u značajnoj redukciji generiranog otpada čime se dobiva ekološki prihvatljiva i održiva metoda pripreve željenih produkata. Naime, procjenjuje se da 85 % korištenih kemikalija u farmaceutskoj industriji otpada upravo na otapala.¹⁴¹ Redukcijom korištenja otapala značajno bi se smanjilo iscrpljivanje fosilnih goriva i količina energije utrošene za proizvodnju, pročišćavanje i recikliranje otapala. Mehanokemijske reakcije odvijaju se djelovanjem mehaničke energije, nastale uslijed kompresije, smicanja, udara ili rastezanja, između čestica međusobno reagirajućih komponenata.^{142,143,144} Iako se tek nedavno počela intenzivno razvijati, prema povijesnim zapisima, mehanokemija datira još iz četvrtog stoljeća pr. Kr. Tako se, prema nekim zapisima, smatra da je prva mehanokemijska reakcija bila priprema žive usitnjavanjem cinabarita (prirodni mineral živin(II) sulfid) s octom u bakrenom tarioniku s bakrenim tučkom.^{145,142} Danas se za odvijanje mehanokemijskih reakcija, osim tarionika s tučkom, koriste razni uređaji poput kugličnih, vibracijskih i planetarnih mlinova, ekstrudera, valjkastih mlinova i sl.¹⁴⁶ Mehanizam odvijanja mehanokemijskih reakcija i dalje nije u potpunosti razriješen te postoji velik broj pretpostavki o načinima mehaničke aktivacije krutina. Mehanokemijska reaktivnost najčešće je specifična za pojedine tipove reakcija. Općenito se smatra da uslijed djelovanja mehaničke energije na tvari u čvrstom stanju prvo dolazi do mehaničke aktivacije krutina koja se odvija kroz tri stupnja: narušavanje kristalne strukture, strukturne relaksacije te strukturne mobilnosti.¹⁴² Dakle, uslijed apsorpcije mehaničke energije prvo dolazi do porasta površinske i unutarnje energije krutine, potom do porasta specifične površine te smanjenja energije međusobnog vezanja molekula. Tako aktivirane krutine imaju veću reaktivnost te je potrebna manja energija aktivacije da bi se između njih dogodila kemijska reakcija. Upravo iz tog razloga, velik broj mehanokemijskih reakcija odvija se već pri sobnoj temperaturi, dok je za iste reakcije u otopini potrebna povišena temperatura. Prema nekim se teorijama, poput „magma-plazma teorije“ ili „teorije vrućih

točaka“ (engl. *hot-spot theory*) mehanokemijske reakcije odvijaju stvaranjem mehanički aktiviranih reakcijskih mjesta s izuzetno visokom temperaturom.^{147,148,142} Prema navedenim teorijama, uslijed mehaničkih sudara i trenja između reakcijskog medija i reakcijske posude, dolazi do lokalnog razvijanja vrlo visokih temperatura (> 1000 °C). Ipak, ovako visoke temperature uzrokovale bi dekompoziciju organskih molekula zbog čega je pretpostavljeno da vruće točke te mjesta magma-plazme nisu primarna mjesta reaktivnosti u organskim mehanokemijskim reakcijama. Navedena pretpostavka dodatno je potvrđena eksperimentalnim studijama u kojima je provedeno praćenje temperature tijekom reakcija mljevenja.^{149,150,151} Međutim, moguće je da ovakva mjesta pridonose općem zagrijavanju reakcijske smjese uslijed sudara i trenja što se događa tijekom mljevenja, ali zbog kratkotrajnosti i lokaliziranosti ne predstavljaju mjesta primarne reaktivnosti, barem u slučaju organskih sustava. Prema drugoj teoriji, da bi došlo do mehanokemijske reakcije mora doći do likvefakcije reaktanata kroz nastajanje taline ili eutektika.^{152,153} Tako se, prema navedenoj teoriji, reakcije ne mogu odvijati u čvrstom stanju već je reaktante potrebno prethodno otopiti. Ipak, dokazano je da je odvijanje reakcija u čvrstom stanju moguće, pri čemu mobilnost reaktanata i/ili njihove energije moraju biti veće od onih prisutnih u početnim kristalnim oblicima. Upravo zbog toga najčešće predloženi mehanizmi odvijanja reakcija u čvrstom stanju uključuju molekularnu difuziju (posebno kod krutina s visokim tlakom para) ili stvaranje amorfne faze.¹⁵⁴ Kao što je ranije navedeno, definiranje jednoznačnog mehanizma prema kojem se odvijaju mehanokemijske reakcije nije zasada moguće već on ovisi o tipu reakcije, reakcijskim uvjetima te samim reaktantima, a valja spomenuti da velik broj reakcija uključuje i kombinaciju navedenih teorija. Jedna od velikih prednosti mehanokemijske sinteze u odnosu na klasični sintetski pristup u otopini uključuje odvijanje kemijskih reakcija neovisno o topljivosti reaktanata. Na taj način mogu se dobiti produkti koje nije moguće dobiti klasičnom otopinskom sintezom. Osim toga, razvojem mehanokemijske instrumentacije omogućeno je provođenje reakcija mljevenja uz zagrijavanje ili hlađenje reakcijske smjese. Provođenjem reakcije pri povišenoj temperaturi omogućena je kontrola selektivnosti te dobivanje produkata s visokim energijama aktivacije. Jedan od prvih pokušaja provođenja mehanokemijske reakcije pri povišenoj temperaturi odnosi se na provođenje Knoevenagelove kondenzacije u kojoj su autori zagrijavanje reakcijske smjese proveli na dva načina.¹⁵⁵ U prvom postupku koristili su okruglu tikvicu sa staklenim kuglicama pri čemu je rotacijski uparivač služio za miješanje, a vodena kupelj za zagrijavanje reakcijske smjese. U

drugom postupku, reakciju su zagrijavali mikrovalnim zračenjem u Rota prep mikrovalnom reaktoru s rotirajućom posudom i staklenim kuglicama uz dodatak 5 ml vode. U oba postupka, provođenje reakcija pri 75 °C dovelo je do značajnog povećanja iskorištenja produkta. Drugi način zagrijavanja reakcijske smjese u mehanosintezi odnosi se na korištenje pištolja na vrući zrak (engl. *heat gun*). Ovaj pristup korišten je u pripravi paladijem katalizirane Suzuki-Miyaura reakcije povezivanja netopljivih aril-halogenida¹⁵⁶ te Grignardovih reagensa na zraku.¹⁵⁷ Priprava Grignardovih reagensa obično uključuje korištenje suhih organskih otapala, inertne atmosfere te dugo vrijeme reakcije pri čemu su rezultati često teško ponovljivi. U navedenom radu navodi se da je nukleofil na bazi magnezija nastao nakon 60 minuta mljevenja brombenzena, magnezija i THF-a na 30 Hz pri sobnoj temperaturi na zraku. Naknadnim dodavanjem benzaldehida te dodatnim mljevenjem 60 minuta, na zraku pri sobnoj temperaturi, nastalo je 94 % željenog nukleofilnog adicijskog produkta. Uz to, kada su se mehanokemijske reakcije provodile 60 minuta na zraku na 70 °C, nukleofili na bazi magnezija sintetizirani su iz slabo topljivih aril-bromida. Nakon dodavanja organskih aldehida i dodatnog mljevenja 60 minuta na zraku, dobiveno je oko 40 % odgovarajućih nukleofilnih adicijskih proizvoda koji su u analognom protokolu u otopini dobiveni u prinosu manjem od 1 %. Iako su obje metode zagrijavanja reakcijske smjese pokazale važnost utjecaja temperature na različite organske reakcije, otežana kontrola temperature kao i izvedba samog eksperimenta potaknule su na daljnji razvoj mehanokemijske instrumentacije. Tako je razvijen novi eksperimentalni postav koji uključuje reakcijske posude prilagođene za visokotemperaturno mljevenje, termoelement (termočlanak) i prstenasti grijači element kojim se upravlja putem proporcionalno-integralno-derivativnog (PID) regulatora.¹⁵⁸ Ovim načinom omogućena je precizna kontrola temperature do 250 °C uz odstupanja od $\pm 0,2$ °C do ± 5 °C ovisno o materijalu korištene posudice. Navedeni eksperimentalni postav korišten je u mehanokemijskoj sintezi različitih derivata koji se sastoje od uree i amidne skupine te u sintezi produkata nukleofilne aromatske supstitucije (S_NAr).¹⁵⁹ U usporedbi s reakcijama provedenim u DMF-u, mehanokemijska S_NAr reakcija odvijala se devet puta brže te uz viša reakcijska iskorištenja. Prednosti visokotemperaturnog mljevenja ispitane su i na većim skalama korištenjem ekstruzije.¹⁶⁰ Navedeni literaturni primjeri odnose se na provođenje mehanokemijskih reakcija pri povišenoj temperaturi, što je od interesa budući da se reakcije pripreve diamantoidnih etera odvijaju uz zagrijavanje. Iako navedeni primjeri pokazuju svestranost mehanokemijske sinteze, svi se odnose na nezasićene i elektronski bogate sustave.

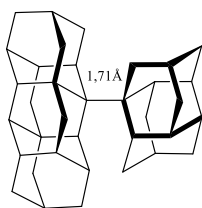
Za razliku od $C(sp^2)-H$ i $C(sp)-H$ funkcionalizacije, mehanokemijska funkcionalizacija alifatskih ugljikovodika znatno je zahtjevnija zbog visoke energije disocijacije $C(sp^3)-H$ veze.⁸³ Poznati literaturni primjeri izravne mehanokemijske funkcionalizacije $C(sp^3)-H$ veze obuhvaćaju $C-H$ veze u α položaju karbonilne skupine^{161,162,163} ili $C-H$ veze benzilne skupine.^{164,165} Takve $C-H$ veze relativno su kisele te imaju niže energije disocijacije veza pa se reakcije često odvijaju mljevenjem pri sobnim ili pri blago povišenim temperaturama. Izravna mehanokemijska funkcionalizacija diamantoida opisana je na primjeru fluoriranja adamantana uz korištenje *N*-fluorbenzensulfonimida.¹⁶⁶ Reakcija se odvija uz mehanokemijski uzrokovano cijepanje $N-F$ veze *N*-fluorbenzensulfonimida pri čemu nastaje imidil-radikal koji potom odcjepljuje vodikov atom iz $C-H$ veze adamantana. Kao i u klasičnim otopinskim reakcijama, nastaje smjesa tercijskih i sekundarnih fluoriranih derivata adamantana u odnosu 89:11. Uz fluoriranje, na adamantanu je ispitana i izravna mehanokemijska aminacija koristeći $Rh_2(esp)_2$ katalizator.¹⁶⁷ U ovoj reakciji, aminacijom 3,5-dimetiladamantana pripremljen je *N*-sulfonirani memantin u 74 % iskorištenju. Mehanokemijski uvjeti doveli su do veće kinetičke stabilnosti katalizatora zbog smanjene elektronske oksidacije samog katalizatora te izbjegnute oksidacije otapala. Izravno povezivanje dvaju ili više diamantoidnih derivata mehanokemijskom metodom nije opisano u literaturi. Prednosti korištenja mehanokemije u organskoj sintezi su brojne, a neke od njih uključuju provođenje reakcije bez ili s jako malim količinama otapala, skraćeno reakcijsko vrijeme i jednostavno rukovanje. Najveća prednost odnosi se na ekološku prihvatljivost metode zbog značajno smanjene količine generiranog otpada te korištenja „zelenih“ baza. Osim toga, reakcije se odvijaju prema novim i za sada nedovoljno objašnjenim mehanizmima što otvara potpuno novo područje istraživanja kemijske reaktivnosti i molekuskog prepoznavanja. Iz navedenih razloga, naš cilj bio je ispitati primjenu mehanokemijske metode za pripremu kompozitnih diamantoidnih spojeva koji bi se sastojali od dva ili više diamantoidnih kaveza povezanih kisikovim atomima.

2.5. Uloga Londonovih disperzijskih interakcija u samoorganizaciji diamantoidnih derivata

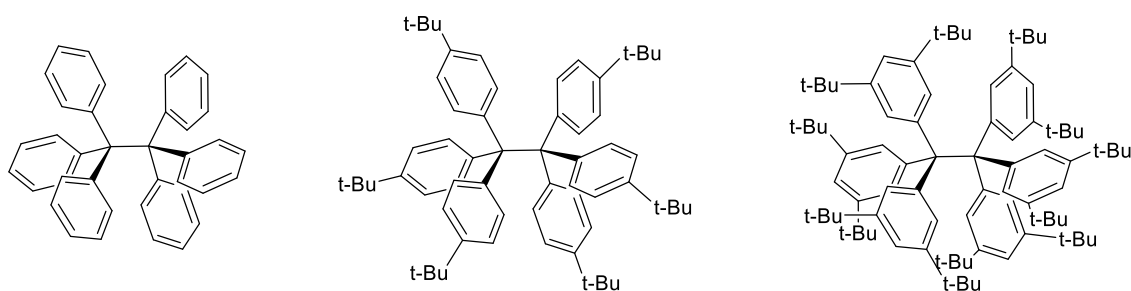
Londonove disperzijske (LD) sile posebna su vrsta van der Waalsovih nekovalentnih interakcija koje nastaju zbog pojave trenutnih polarizacijskih multipola u molekuli.¹⁶⁸ Prvi ih je opisao njemački fizičar Fritz Wolfgang London 1930. godine.¹⁶⁹ Londonove sile su

kvantno-mehaničkog porijekla, a njihovo djelovanje je prisutno među svim atomima i molekulama, polarnim i nepolarnim, te su jedina vrsta privlačnih sila kod inertnih sustava kao što su primjerice plemeniti plinovi.¹⁷⁰ Kod neutralnih čestica, poput atoma helija, ne postoji trajni dipolni moment, ali u bilo kojem trenutku postoji konačni dipolni moment uzrokovan gibanjem elektrona oko pozitivno nabijene jezgre. Taj trenutni dipol stvara električno polje koje polarizira susjedne neutralne atome stvarajući (inducirajući) dipolni moment u njima. Rezultirajuća interakcija između dva dipola stvara privlačnu silu među atomima koja je analogna dipol-inducirani dipol interakcijskoj sili, zbog čega se ove sile još nazivaju sile fluktuacije naboja, elektrodinamičke sile ili inducirani dipol-inducirani dipol interakcije.¹⁷⁰ Posljedice ovakvog djelovanja uočavaju se u mogućnosti kondenzacije plinova u kapljevine pri niskim temperaturama. Iako su najslabije, disperzijske sile imaju najveći doprinos u ukupnim van der Waalsovima silama između atoma i molekula te doprinose strukturnoj stabilnosti molekula, a time imaju i značajnu ulogu u kemijskoj reaktivnosti i katalizi.¹⁶⁸ Londonove interakcije spadaju u anizotropne međumolekulske interakcije te zbog svoje brojnosti utječu na oblik, veličinu i gustoću pakiranja molekula. Važnost ovih sila očituje se kroz brojne fenomene poput adhezije, površinske napetosti, fizikalne adsorpcije, svojstva plinova, kapljevine i tankih filmova, organizaciju krutina, flokulaciju čestica u kapljevina, te u strukturama kondenziranih makromolekula kao što su proteini i polimeri.¹⁷⁰ Dugo vremena važnost ovih sila bila je podcijenjena zbog činjenice da su to najslabije međumolekulske sile s energijom veze manjom od 5 kJ mol^{-1} . Usporedbe radi, jačina vodikove veze iznosi $4\text{--}120 \text{ kJ mol}^{-1}$ (slabe $< 12 \text{ kJ mol}^{-1}$, srednje $16\text{--}20 \text{ kJ mol}^{-1}$ i jake $60\text{--}120 \text{ kJ mol}^{-1}$).¹⁷¹ Međutim, istraživanja utjecaja LD sila postaju vrlo važna za razumijevanje interakcija između velikih molekula ili fragmenata molekula kod kojih se disperzijska interakcija akumulira.¹⁶⁸ To potvrđuje primjer iz literature u kojem su dva diamantoidna kaveza povezana stabilnom C–C vezom duljine $1,704 \text{ \AA}$ (standardna duljina C–C veze je $1,54 \text{ \AA}$).¹⁷² Navedeni *bis*-diamantoidni ugljikovodik pokazuje i izvanrednu termičku stabilnost do $220 \text{ }^\circ\text{C}$ (slika 14).¹⁷³ Kontaktne površine između voluminoznih kaveza [121]tetramantana i diamantana dominirane su Londonovim disperzijskim interakcijama koje zbog velikog broja H•••H kontakata stabiliziraju molekulu. Analogne duljine veza uočene su i kod dimera diamantan-diamantan te adamantan-triamantan i diamantan-triamantan dimera. Kristalne strukture dobivene difrakcijom rendgenskih zraka na jediničnom kristalu, pokazale su da su udaljenosti H•••H kontakata između diamantoidnih fragmenata u navedenim dimerima, u

području 1,9-2,6 Å. Ovakve udaljenosti odgovaraju optimalnim H•••H udaljenostima pronađenim u organskim molekulskim kristalima.¹⁷⁴ Također je uočeno da su Londonove privlačne sile odgovorne za stabilnost dugih C–C veza u molekulama s ekstremno velikim steričkim skupinama (slika 15).¹⁷⁵ Istraživanje koje su proveli Schreiner i Grimme otkrilo je uzrok veće stabilnosti disupstituiranog heksafeniletana s *tert*-butilnim skupinama u *meta* položaju u usporedbi s *para* supstituiranim derivatom kao i heksafeniletanom. *Meta* derivat stabilniji je od ostala dva derivata zbog iznimno jakih Londonovih disperzijskih interakcija koje potječu od mnogostrukih C–H•••H–C kontakata između *tert*-butilnih skupina. Za razliku od prevladavajućih odbojnih sila u heksafeniletanu, u *meta* derivatu elektronski efekt *tert*-butilnih skupina ima mali utjecaj zbog velike udaljenosti od centralne C–C veze. Velika LD energija između prostorno razgranatih skupina povećava energiju disocijacije veze, a time je *meta* derivat termodinamički otporniji na simetričnu disocijaciju u supstituirane trifenilmetilne radikale.¹⁷⁶



Slika 14. Strukturna formula dimera [121]tetramantana i diamantana stabiliziranog velikim brojem C–H•••H–C kontakata.



Slika 15. Strukturne formule molekula sterički nepovoljnih heksafeniletana i *para-tert*-butilheksafeniletana te stabilnog disupstituiranog *meta-tert*-butilheksafeniletana.

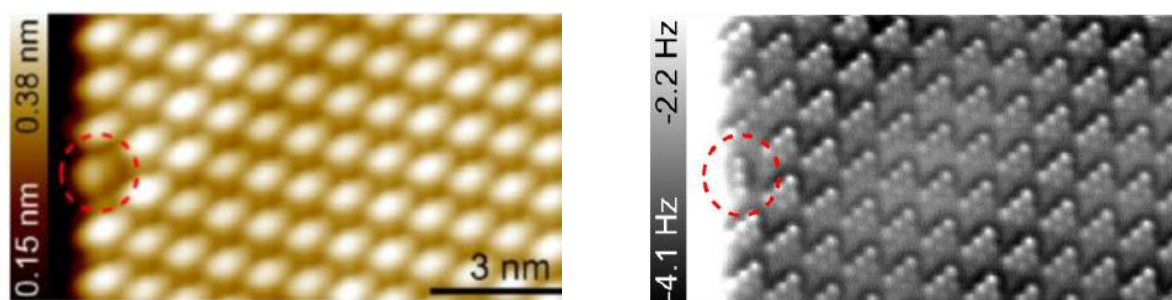
LD sile ovise o polarizabilnosti odnosno tendenciji stvaranja trenutnih dipola u inače nepolarnoj molekuli. Kvantificiraju se kao zbroj interakcija uparenih atoma ili kao interakcije izloženih površina. Zbog univerzalnosti i široke skale djelovanja Londonove disperzijske

interakcije pokazuju veliki potencijal za primjenu kod dizajna molekula točno željenih svojstava, posebno uvođenjem tzv. donora disperzijske energije (engl. *dispersion energy donor*, DED) kao dizajnirajućih elemenata kemijske selektivnosti.¹⁶⁸

2.5.1. Samoorganizacija diamantoidnih derivata na površini

LD interakcije imaju vrlo važnu ulogu u samoorganizaciji molekula diamantoida. Zbog voluminozne strukture u kojoj su svi atomi ugljika sp^3 hibridizirani, diamantoidi su idealni sustavi za istraživanje utjecaja i kvantifikaciju LD sila. Druge organske molekule često posjeduju nekovalentne interakcije koje snagom nadilaze Londonove disperzijske sile. Takve interakcije uključuju vodikove veze, π - π interakcije, CH- π interakcije ili ionske interakcije. Stoga u većini slučajeva Londonove interakcije spadaju u najmanje dominantne interakcije, zbog čega ih je teško izdvojiti od ostalih efekata. Nedavno je pokazano da LD interakcije imaju važnu ulogu u samoorganizaciji molekula [121]tetramantana na površinama metala.⁷ Korištenjem mikroskopa atomskih sila (engl. *atomic force microscopy*, AFM) i pretražnog mikroskopa s tuneliranjem istraživano je ponašanje molekula tetramantana položenih na površinama Au(111) i Cu(111). Autori su mjerenja proveli na 5 K u ultravisokom vakuumu koristeći AFM funkcionaliziran s CO vrškom. AFM i STM slike [121]tetramantana pokazale su vrlo uređene 2D otoke s gusto pakiranim molekulama (slika 16). Zahvaljujući visokoj rezoluciji AFM slike autori su uspjeli vizualizirati položaje i orijentacije pojedinačnih atoma i molekula. U prikazanoj visoko uređenoj 2D rešetci sve molekule imaju istu orijentaciju osim jedne koja se nalazi na rubu otoka (u crvenom krugu), a samoudruženje molekula tetramantana posljedica je velikog broja C-H...H-C kontakata između molekula. Osim toga, AFM slike daju informaciju o načinu adsorpcije molekula na površinu metala pri čemu svijetle točke predstavljaju vodikove atome tetramantana koji su najbliže CO vršku AFM-a. Svijetle linije između molekula posljedica su titranja CO vrška kad se on nalazi jako blizu površine uzorka. Autori su proveli i računalne studije u kojima su energetske najstabilniji kompleksi bili oni u kojima molekule imaju najveći broj bliskih C-H...H-C kontakata. Rezultati teorijskih izračuna potvrđuju LD interakcije kao pokretačku silu za samoorganizaciju voluminoznih molekula [121]tetramantana na metalnoj površini. Osim u vizualizaciji samoorganizacije molekula na površini, AFM i STM tehnike mogu se koristiti i za određivanje apsolutne konfiguracije molekula. Takva asignacija pojedinačnih enantiomera provedena je na molekulama [123]tetramantana depoziranih na površini Cu(111).¹⁷⁷

[123]tetramantan je najmanji kiralni diamantoid koji posjeduje dva enantiomera, *M* i *P*. Na osnovi kontrasta na AFM slikama uočeno je da su molekule blago nagnute na površini (zbog C_2 simetrije) pri čemu do izražaja dolaze vodikovi atomi najbliži vrhu AFM-a. Praćenjem tih vodikovih atoma, koji se za *M*- i *P*- enantiomere nalaze na suprotnim stranama, autori su uspješno asignirali različite enantiomere. Osim određivanja orijentacije i apsolutne konfiguracije pojedinačnih molekula, uočeno je i stvaranje dimera te malih molekulskih klastera. Također je uočeno da u slučaju pojedinačnih molekula kao i molekulskih dimera interakcije između molekula i površine imaju glavnu ulogu, dok kod molekulskih klastera dolazi do blage promjene u orijentaciji molekula. Razlog promjene orijentacije pripisan je kumulativnom djelovanju LD sila koje dominiraju procesom samoudruživanja kako se u proces uključuje više molekula.



Slika 16. Samoorganizacija [121]tetramantana na Au(111)površini. STM slika elektronske gustoće površine (lijeva slika), te AFM slika struktura pojedinačnih molekula (desna slika).

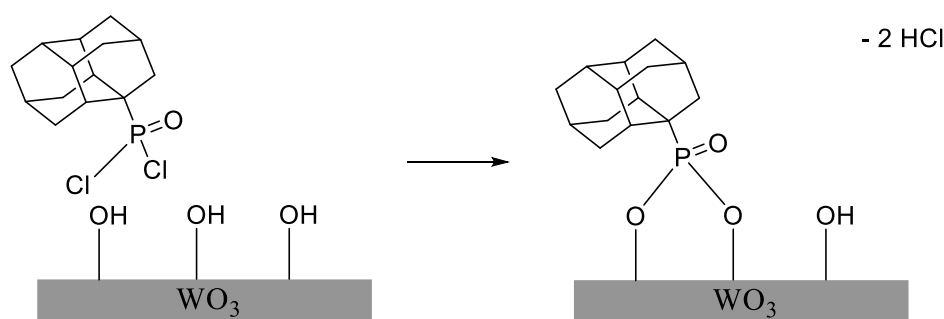
Preuzeto i korišteno uz odobrenje iz ref. 7.

Sposobnost samoorganizacije molekula diamantoida na čvrstim površinama vrlo je važno za njihovu primjenu u dizajnu naprednih materijala i površinskih premaza. Kemijskom modifikacijom površine odgovarajućom funkcijskom skupinom može se postići kovalentno vezanje derivata diamantoida za površinu metala. Proučavanje svojstava samoorganiziranih diamantoidnih monoslojeva je od izuzetnog interesa jer su dosadašnja istraživanja samoorganizacije molekula na čvrstim površinama uglavnom provedena korištenjem aromatskih sustava s planarnom i elektronski bogatom strukturom.^{178,179,180} Samoorganizacija alifatskih sustava uglavnom je opisana za spojeve s dugim lančanim fragmentima koji uzrokuju stvaranje jednodimenzijskih prugastih struktura čije orijentacije jako ovise o interakcijama C atoma s atomima površine.^{181,182,183} S druge strane, karakterizacija slojeva sastavljenih od alifatskih kavezastih molekula predstavlja puno veći izazov zbog

voluminoznosti strukture te velikog broja mogućih površinskih orijentacija. Uz to, visoka simetrija, manjak konformacijske fleksibilnosti te strogo definirane geometrije kavezastih spojeva unose nove karakteristike u površinske monoslojeve koje mogu rezultirati potpuno novim svojstvima. Nadalje, zbog voluminoznosti i karakterističnog prostornog rasporeda, kavezasti spojevi mogu ostvarivati više međumolekulskih kontakata te na taj način stabilizirati nastali monosloj. Monoslojevi diamantoidnih molekula funkcionalizirani tiolnim skupinama vrlo su zanimljivi zbog jednostavnog uvođenja SH skupine na površinu diamantoida te velikog afiniteta ove skupine prema površinama metala (osobito prema zlatu). Istraživanje samoorganizacije adamantanskih tiola pokazalo je nastajanje uređenih heksagonalnih monoslojeva pri čemu se adamantanska jezgra na STM slici očituje u obliku okruglastih domena.¹⁸⁴ Uvođenje metilne skupine između tiolne skupine i adamantanske jezgre ne dovodi do značajnih promjena u samoorganizaciji molekula te je glavni strukturni motiv nastalog monosloja i dalje geometrija adamantanske jezgre.¹⁸⁵ Ponašanje tiolnih derivata diamantana ispitano je na primjeru 1-diamantil- i 4-diamantiltiola depoziranih na površini Au(111).¹⁸⁶ Navedeni izomeri diamantana odabrani su zbog razlika u molekularnoj simetriji te steričkoj zaklonjenosti C–S veze, pri čemu sterički zaklonjeniji medijalno supstituirani derivat posjeduje C_s a apikalni C_{3v} simetriju. Uočeno je da homogenost i orijentacija ovakvih monoslojeva ovise o položaju funkcionalizacije pri čemu apikalni derivati pokazuju uspravnu orijentaciju, a medijalni ispruženu. Osim toga, uočeno je i da su apikalni derivati blago nagnuti prema površini zlata (za približno 30°) dok u medijalnim derivatima nije uočen nagib molekula, vjerojatno zbog steričkih smetnji bočnih CH_2 skupina. STM slike 4-diamantiltiola usporedive su sa STM slikama adamantanskog tiola što ne čudi s obzirom da oba derivata posjeduju C_3 os simetrije te identične horizontalne presjeke. Za razliku od apikalnog derivata, medijalni derivat diamantana pokazuje više površinskih orijentacija koje su posljedica nastajanja većeg broja rotamera rotacijom molekula oko S–Au veze, a uslijed niže simetrije ovog derivata. Gustoća pakiranja medijalnih derivata nešto je manja u usporedbi s apikalnim derivatima te ne ovisi o navedenim orijentacijama. Uz to, provedena računalna studija pokazala je da je energija vezanja medijalnih derivata za površinu manja od energije vezanja apikalnih derivata. Slični rezultati uočeni su i za više tiolne derivate diamantoida depoziranih na površini zlata.¹⁸⁷ S obzirom na veliki afinitet sumpora prema površini zlata, te iznimna termodinamička i elektronska svojstva diamantoida, ispitana je stabilnost monoslojeva 4-diamantiltiola te 4,9-diamantil ditiola na površinama

Au(111), Ag(111) te Cu(111).¹⁸⁸ Termičkom desorpcijom navedenih monoslojeva uočeno je da je stabilnost C–S veze manja od stabilnosti veze između metala i sumpora pri čemu je najmanju stabilnost pokazao monosloj depoziran na površini bakra što bi moglo značiti da metal ima katalitičku ulogu u smanjivanju energetske barijere za disocijaciju C–S veze. Osim toga, uočeno je da u slučaju monosloja sastavljenog od disupstituiranih derivata, na površini zlata dolazi do promjene orijentacije molekule iz blago nagnute do polegnute. Postojanje druge tiolne skupine dovodi do smanjenja energije vezanja prve S–Au veze pa se molekula može postaviti horizontalno u odnosu na površinu. Uz to, ispitana je i mogućnost površinske polimerizacije 4,9-ditiolnog derivata diamantana na površini zlata pri čemu je uočeno stvaranje linearnih disulfidnih lanaca. Disulfidni lanci nastaju povezivanjem diamantoidnih jedinica u smjeru „glava-rep“ te pokazuju fleksibilnost uslijed slobodne rotacije oko S–S veze. Također je uočeno da pomicanjem nastalih polimernih lanaca pomoću vrha STM-a ne dolazi do njihovog pucanja. Disulfidne poveznice u polimernim lancima ipak su pokazale osjetljivost na termičku disocijaciju koja se u ovom slučaju odvijala pri nešto višoj temperaturi nego u slučaju monoslojeva sastavljenih od monomernih podjedinica. Valja napomenuti da stvaranje polimernih lanaca nije primijećeno na cijelom području ispitivane površine već su neki dijelovi i dalje sadržavali monoslojeve sastavljene od monomernih 4,9-disupstituiranih derivata. Eksperimentalno dobiveni rezultati dodatno su potvrđeni računalnom studijom. Navedena istraživanja ukazuju na važnost razumijevanja načina samoorganizacije molekula na površinama budući da različite orijentacije pokazuju različita svojstva što je važno za dizajn materijala. Kao što je navedeno u poglavlju 2.1.5., funkcionalizirani monoslojevi diamantoida stvaraju površine s iznimnim elektronskim svojstvima zbog čega takvi derivati imaju veliki potencijal za primjenu u monokromatskoj emisiji. To je pokazala i studija provedena na samoorganiziranim monoslojevima [121]tetramantan-6-tiola.⁶⁶ Monoslojevi [121]tetramantan-6-tiola pripremljeni su uranjanjem metalnih supstrata u otopinu spoja nakon čega se molekule diamantoida kovalentno vežu i samoorganiziraju na površinama metala tijekom 1-2 dana. Tanki filmovi [121]tetramantan-6-tiola na površinama metala pokazuju izvanrednu monokromatsku elektronsku emisiju kao posljedicu negativnog elektronskog afiniteta. S druge strane, nefunkcionalizirani monoslojevi pokazuju znatno slabija emisijska svojstva. Međutim, termička nestabilnost veze S–metal ograničava upotrebu tiolnih derivata diamantoida u elektroničkoj industriji gdje dolazi do velikog zagrijavanja površine uslijed fotonskog zračenja i elektronskog bombardiranja. Iako

nije u potpunosti razjašnjen, mehanizam degradacije monoslojeva diamantoida može potjecati od fizikalne desorpcije diamantoidnih molekula s površine ili njihove fragmentacije uzrokovane visokoenergetskim fotonima ili elektronima. Iz tog razloga ispitivana je samoorganizacija derivata diamantoida i na drugim površinama, koristeći druge molekulske poveznice između molekula i površine te upotrebom dodatnih stabilizirajućih premaza. Tako je ispitana priprema monoslojeva fosforiliranih derivata diamantana na površini volframovog oksida.¹⁸⁹ Volfram je metal koji pokazuje visoku elektronsku i termičku stabilnost te njegovom oksidacijom nastaje volframov oksid. Korištenjem derivata s diklorfosforilnom funkcijskom skupinom dolazi do kondenzacije s hidroksilnim skupinama površine, eliminacije HCl te nastajanja kovalentne P–O veze između fosfonata i metalnog supstrata (slika 17). Za razliku od monoslojeva diamantoidnih tiola koji disociraju na temperaturama 100-200 °C, slojevi ovako funkcionaliziranih diamantoida na površini volframovog(VI) oksida pokazali su termičku stabilnost u rasponu od 300 do 350 °C. Ipak, fotoemisijiska svojstva pripremljenih monoslojeva bila su lošija u odnosu na svojstva monoslojeva tiolnih derivata na površinama metala zbog nastajanja podmonoslojeva te posljedično većeg sekundarnog elektronskog raspršenja u fotoemisijiskom spektru.

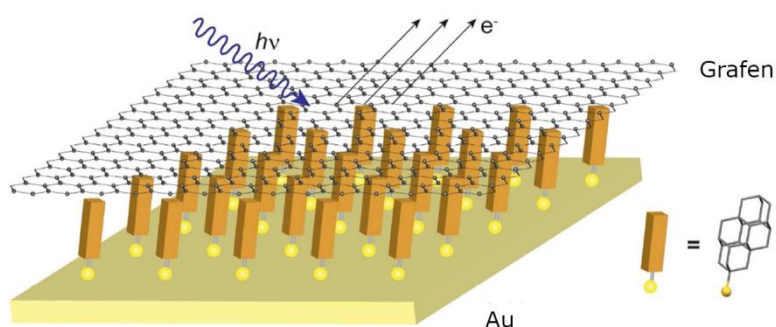


Slika 17. Mehanizam vezanja 1-diklorfosforildiamantana na površinu volframovog(VI) oksida.

Uz tiolne i fosforilirane derivate diamantoida, za stvaranje monoslojeva na čvrstim površinama zanimljivi su i derivati *N*-heterocikličkih karbena (NHC).¹⁹⁰ NHC, za razliku od tipičnih karbena koji su visoko reaktivni i nestabilni, imaju znatno veću stabilnost zbog heteroatoma vezanih na atomu ugljika. Uz to, dodavanjem sterički zahtjevnih skupina NHC se mogu dodatno stabilizirati, a velika prednost je i mogućnost pripreme na industrijskoj skali te

pročišćavanje prekrizacijom ili destilacijom pri čemu pokazuju dugotrajnu postojanost. Teorijskim razmatranjem utjecaja adamantanskih NHC na stabilnost monoslojeva na površinama zlata, srebra i platine došlo se do zaključka da bi ovakvi derivati trebali pokazivati jače vezivanje od prethodno opisanih tiolnih derivata.

Osim stvaranja jače kovalentne veze između molekula i površine, stabilnost diamantoidnog monosloja može se postići i stavljanjem dodatnog zaštitnog sloja. Takvu metodu ispitali su Clay i suradnici koristeći tanki film cezijeve bromida na površini monosloja [121]tetramantan-6-tiola na zlatu.¹⁹¹ Rezultati njihovog istraživanja pokazali su visoku stabilnost nastalog monosloja u odnosu na monosloj bez CsBr, ali zbog debljine premaza cezijeve bromida dolazi do neelastičnog raspršenja elektrona te smanjenja monokromatičnosti. Osim CsBr, stabilizacija monosloja diamantoida ispitana je i upotrebom grafenskog zaštitnog sloja.¹⁹² Razlog odabira grafena kao zaštitnog sloja leži u njegovom svojstvu nepropusnosti za sve vrste veće od atoma helija, dok u isto vrijeme posjeduje elektronsku i fotonsku transparentnost. Zbog difuzijske barijere grafena, pretpostavljeno je da molekule diamantoida, disocirane s površine uslijed fotoemisijских uvjeta, neće moći proći u vakuum već će se ponovno vezati za površinu metala. S druge strane, transparentnost grafena omogućuje djelomičnu propusnost fotona i elektrona uz male gubitke čime se osigurava zadržavanje monokromatičnosti. Za ispitivanje ovako zaštićenih monoslojeva, autori su prvo pripravili samoorganizirani monosloj [121]tetramantan-6-tiola na površini zlata (slika 18).



Slika 18. Struktura monosloja [121]tetramantan-6-tiola zastićenog grafenskim premazom.

Preuzeto i korišteno uz odobrenje iz ref. 192.

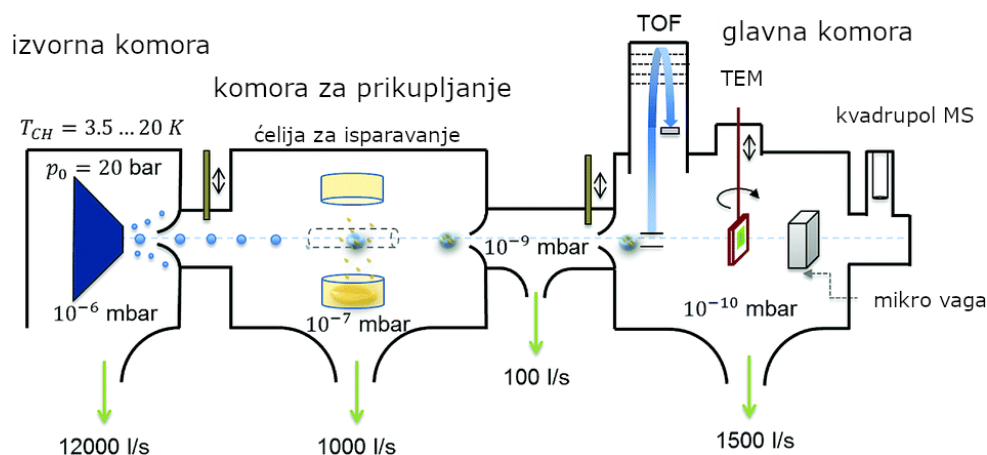
Monosloj grafena pripravljen je metodom kemijske depozicije para te je standardnim polimerskim tehnikama nanesen na monosloj diamantoida. Ramanovom mikroskopskom tehnikom potvrđeno je nastajanje homogenog grafenskog filma debljine jednog monosloja.

Usporedbom fotoemisijskih spektara grafena na čistom zlatu te grafena na monosloju diamantoida uočeno je da grafenski monosloj doprinosi očuvanju monokromatičnosti, iako je ona za jedan red veličina manja od vrijednosti uočenih za čisti monosloj bez zaštite.⁶⁶ Unatoč tome zaštita monosloja grafenom pokazala se boljom od zaštite cezijevim bromidom gdje dolazi do znatno većeg neelastičnog raspršenja elektrona. Daljnja prednost je što grafenska zaštita povisuje termičku otpornost monosloja za otprilike 100 K. Mjerenjem brzine raspada monosloja ovisno o energiji fotona ustanovljeno je da je degradacija uzrokovana fragmentacijom molekula diamantoida. Fragmentacija se događa uslijed prijenosa kinetičke energije s elektrona iz metalne površine na molekule dimantoida pri čemu dolazi do ionizacije ili direktnog pucanja veze u diamantoidima. Istim eksperimentom zaključeno je da do degradacije monosloja diamantoida dolazi uslijed elektronskog bombardiranja. Degradacija monosloja diamantoida može se spriječiti smanjivanjem energije fotona na energiju koja bi bila dovoljna za ekscitaciju elektrona s Fermijeveg nivoa metala u LUMO diamantoida (otprilike na 5 eV).

Navedene studije pokazuju veliki potencijal primjene samoorganizirajućih monoslojeva diamantoidnih derivata u pripravi novih materijala baziranih na ugljiku. Samosastavljeni monoslojevi nude mogućnost masovne proizvodnje novih površinskih materijala s mogućnošću manipulacije na atomskoj razini što je izuzetno važno za primjenu u industriji poluvodiča te proizvodnji funkcionalnih materijala poput nanožica, nanotranzistora i nanosenzora.¹⁹³ Stoga su funkcionalizirani derivati diamantoida, zbog djelovanja kao donori disperzijske energije, termodinamičke stabilnosti te izuzetnih elektroničkih svojstava, obećavajući kandidati za ovakvu primjenu.

2.5.2. *Samoorganizacija diamantoidnih derivata u kondenziranoj fazi*

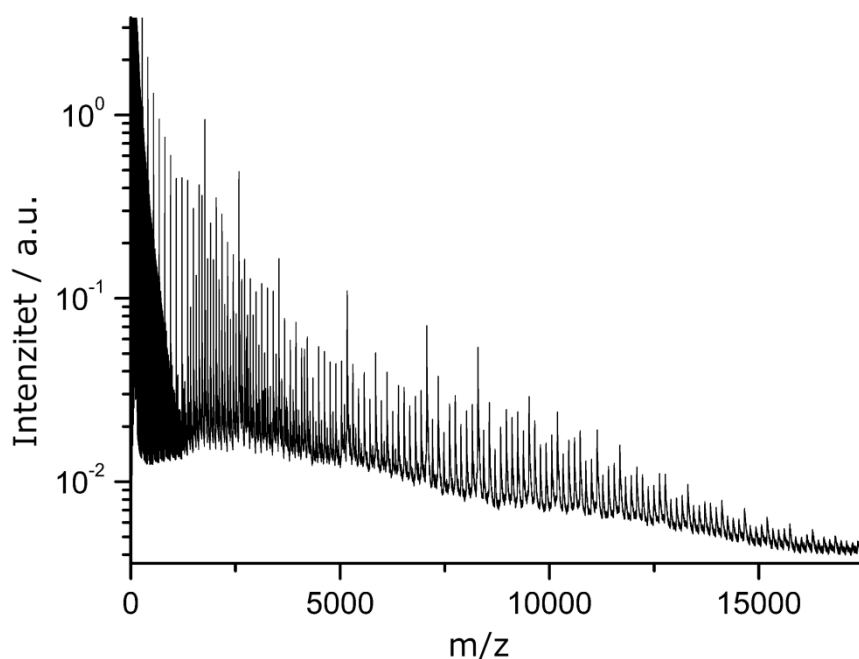
Vraćajući se na općenitu ulogu Londonovih disperzijskih interakcija u samoorganizaciji molekula, ispitivanje njihovog utjecaja u kondenziranoj fazi može se provesti pomoću spektroskopije helijeve nanokapljice. Helijeve nanokapljice (HNK) su vrsta kriogenih matrica koje služe za izolaciju visoko reaktivnih prijelaznih vrsta, atoma, radikala ili iona.¹⁹⁴ Zbog jako niske polarizabilnosti helija, interakcije između He atoma jako su slabe zbog čega je helij poznat kao medij s najslabijim međuatomskim interakcijama. Stoga je za nastajanje HNK potrebno ekspanzirati plinoviti helij u vakuum pri kriogenim temperaturama što se provodi u posebno dizajniranoj aparaturi prikazanoj na slici 19.¹⁹⁵



Slika 19. Shematski prikaz aparature za proizvodnju i analizu klastera s helijevim nanokapljicama. Preuzeto i korišteno uz odobrenje iz ref. 195 (Royal Society of Chemistry).

Aparatura se sastoji od tri vakuumske komore u kojima dolazi do proizvodnje HNK (izvorna komora), sudara s molekulama ispitivane tvari i nastajanja klastera (komora za prikupljanje) te analize dobivenih klastera (glavna komora). U prvom koraku dolazi do ekspanzije prethodno ohlađenog plinovitog helija visoke čistoće kroz mlaznicu promjera $5 \mu\text{m}$ u vakuum. Variranjem temperature i tlaka početnog helija te podešavanjem temperature mlaznice kontrolira se veličina nastalih helijevih nanokapljica. Nastali snop HNK potom prolazi kroz skimer veličine $400 \mu\text{m}$ te ulazi u komoru s ispitivanim uzorkom u plinovitom stanju. Ovdje dolazi do sudara molekula ispitivanog uzorka i helijevih nanokapljica pri čemu dolazi do njihove aglomeracije i nastajanja klastera. Pri svakom „hvatanju“ molekula dolazi do isparavanja dijela He atoma s HNK pri čemu dolazi do njihovog hlađenja. Zbog izuzetno dobre toplinske provodljivosti, HNK isparavanjem mogu izgubiti toplinu od 10^{10} K s^{-1} .¹⁹⁶ Na taj način temperatura HNK u komori za prikupljanje iznosi približno $0,4 \text{ K}$ te se pri toj temperaturi helij nalazi u superfluidnom stanju.¹⁹⁷ Superfluidni helij pokazuje svojstva poput nestajuće viskoznosti i visoke toplinske provodljivosti zbog čega ima gotovo zanemarivi utjecaj na samoorganizaciju prikupljenih molekula. Stoga se dopirane molekule mogu samoorganizirati na njima najpovoljniji način. Nastali klasteri ispitivanih molekula u helijevim nanokapljicama dalje se usmjeravaju kroz skimer promjera 2 mm te ulaze u treću komoru u kojoj se nalazi maseni spektrometar vremena leta. Ionizacijom elektronskim snopom dolazi do isparavanja velikog broja helijevih atoma s HNK pri čemu zaostaju klasteri ispitivanih molekula koji se potom analiziraju. Tehnika helijevih nanokapljica uglavnom se koristi za ispitivanje raznih metalnih¹⁹⁸ te metaloksidnih klastera,¹⁹⁵ a istraživanja na

alifatskim spojevima uključuju male organske molekule poput metana,¹⁹⁹ etana,²⁰⁰ halogeniranih ugljikovodika,²⁰¹ alkohola i etera,²⁰² itd. Osim u navedenima, spektroskopija HNK korištena je i u ispitivanju samoorganizacije molekula adamantana.²⁰³ Maseni spektar čistog adamantana pokazao je postojanje molekulskog iona s m/z 136 te iona fragmenata sa m/z 93, 79, 135, 80, 94, 67, 95 i 41 što odgovara odcjepljenju fragmenata C_3H_7 , C_4H_9 , H, C_4H_8 , C_3H_6 , C_5H_9 , C_3H_5 i C_7H_{11} . Prema zastupljenosti iona u masenom spektru ustanovljeno je da najviše dolazi do gubitka H atoma, a potom fragmenata s 3 i 4 C atoma. Maseni spektar adamantana u HNK ne razlikuje se od spektra čistog adamantana te pokazuje iste ionske fragmente s jako sličnim intenzitetima. Kod dimera adamantana uočena je najviša zastupljenost fragmenta $(A-H)^+A$ s m/z 271 uz pretpostavku da su dvije adamantanske jedinice u tom klasteru stabilizirane raspodjelom naboja preko središnjeg vodikovog atoma. Iz masenog spektra helijeve nanokapljice dopiranih molekulama adamantana (slika 20) može se uočiti stvaranje monokationskih klastera $(C_{10}H_{16})_n^+$ s preko 100 molekula adamantana ($m/z = 13\ 600$).



Slika 20. Maseni spektar helijeve nanokapljice dopiranih molekulama adamantana. Preuzeto i korišteno uz odobrenje iz ref. 203.

Također su opaženi višestruko nabijeni klasteri $(C_{10}H_{16})_n^{2+}$ i $(C_{10}H_{16})_n^{3+}$ s $n = 19$ do 119 odnosno $n = 52$ do 105. Razlog nepostojanja klastera ispod 19 odnosno 52 molekule vjerojatno je Coulombovo odbijanje između malih višestruko nabijenih klastera. Osim navedenog, maseni spektri pokazali su veću zastupljenost nekih klastera neovisno o njihovom

naboju što ukazuje na veću stabilnost. Takvi klasteri pokazuju anomalne pikove s određenim m/z vrijednostima te su nazvani klasteri s magičnim brojevima. U slučaju monokationskih klastera uočeni su magični brojevi: 13, 19, 38, 52, 61, 70, 75, 79, 82, itd. Kod dikationskih i trikationskih klastera prva tri magična broja iznose 38, 52, 61 odnosno 61, 70, 75 te se nastavljaju u nizu analognom monokationskim klasterima. Razlog posebne stabilnosti navedenih klastera s magičnim brojevima nije do kraja razjašnjen, no u literaturi je pretpostavljeno da su klasteri s 13 i 19 molekula adamantana posljedica geometrije prve ljuske ikosaedra ($n = 13$) te izduženog ikosaedra ($n = 19$). Klasteri istih stabilnosti uočeni su i za druge sferične molekule poput fulerena C_{60} ²⁰⁴ i atoma plemenitih plinova.²⁰⁵ Osim na čistom adamantanu, HNK korištene su kao matrice za ispitivanje aglomeracije adamantana i molekula vode.²⁰⁶ Uočeno je da dolazi do aglomeracije čistih molekula vode u protonirane klasterne $(H_2O)_mH^+$ pri čemu m iznosi od 11 do 100. Uočeni su i klasteri posebne stabilnosti s magičnim brojevima 4, 11, 21, 28 i 30 pri čemu najveću stabilnost pokazuje klaster s 21 molekulom vode. Kada su eksperimenti provedeni uz dodatak molekula adamantana uočena je značajna hidratacija svih adamantanskih klastera pri čemu je za klasterne od 9 do 18 adamantanskih podjedinica uočen magični broj klastera s $(H_2O)_{21}Ad_n^+$. Osim s 21 molekulom vode, uočeni su i klasteri s 28 i 30 molekula H_2O , ali u manjoj zastupljenosti. Također je uočeno da u slučaju klastera s 6 do 20 molekula vode dolazi do zamjene jedne adamantanske jedinice s klasterom vode pri čemu najveći intenzitet pokazuju klasteri s 12, 18 i 22 molekule adamantana, odnosno klasteri $(H_2O)_{21}Ad_{12}^+$ te klasteri $(H_2O)_{21}Ad_{18}^+$. Iz navedenog se može zaključiti da postoji poveznica između magičnih brojeva vode i magičnih brojeva adamantana. Nadalje, nije uočeno stvaranje klatrata u kojem bi adamantanske jedinice bile „zarobljene“ u molekulama vode, što je vjerojatno posljedica lipofilnog karaktera diamantoida.

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Opće napomene

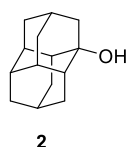
Svi spojevi pripremljeni u okviru ove doktorske disertacije okarakterizirani su ^1H i ^{13}C NMR spektroskopijom. Novopripremljenim spojevima provedena je potpuna karakterizacija pri čemu su korištene spektroskopske metode (^1H i ^{13}C NMR, IR, GC-MS, HRMS). ^1H i ^{13}C NMR spektri snimljeni su na spektrometrima Bruker AV-300 i Bruker AV-600 na 300 ili 600 MHz (75 MHz i 150 MHz) pri 25 °C i 70 °C. Konstante sprege (J) dane su u Hertzima (Hz). Kemijski pomaci (δ) izraženi su u ppm vrijednostima (engl., *parts per million*), a signali kao s (singlet), d (doublet), t (triplet), q (quartet), m (multiplet) i br s (broad singlet). Deuterirana otapala korištena za snimanje NMR spektara su CD_3OD , CDCl_3 , toluen- d_8 i $\text{DMSO-}d_6$ pri čemu je signal zaostalog protona ili ugljika upotrijebljenog deuteriranog otapala korišten kao interni standard. IR spektri snimljeni su na spektrofotometrima FT-IR ABB Bomem MB102 (uzorci u obliku KBr pastila) i FT-IR ATR PerkinElmer UATR Two (*neat* uzorci). MALDI-TOF MS spektri dobiveni su u "*reflectron*" modu na Applied Biosystems Voyager DE STR instrumentu (Foster City, CA). Analize plinskom kromatografijom sa spektrometrijom masa (GC-MS) provedene su na Agilent 7890B/5977B GC/MSD instrumentu opremljenom HP-5ms kolonom. Određivanje tališta provedeno je na aparatu Original Kofler Mikroheiztisch ili analizom diferencijalne pretražne kalorimetrije (engl. *differential scanning calorimetry*, DSC) upotrebom Simultaneous Thermal Analyzer 6000 (PerkinElmer, Inc.) u posudici od platine koja nije bila hermetički zatvorena. Oko 5 mg svakog uzorka zagrijavano je brzinom od 10°C/min u atmosferi dušika protoka 20 mL/min. Podaci su obrađeni u softveru Pyris Data Analysis. Difraktogrami praškastih uzoraka prikupljeni su na PanAlytical Aeris difraktometru (Cu $K\alpha$ zračenje i Ni filter) u Bragg-Brentano geometriji na silicijevoj pločici. Sva otapala i kemikalije dobiveni su iz komercijalnih izvora i korišteni su bez daljnjeg pročišćavanja.

3.2. Sinteza početnih prekursora potrebnih za sintezu ciljnih diamantoidnih etera

3.2.1. Sinteza hidroksilnih derivata diamantana izravnom oksidacijom kaveza

U dvogrlu tikvicu od 100 mL dodani su diamantan (**1**, 6 g, 0,03 mol) i CH_2Cl_2 (30 mL) te je smjesa ohlađena na ledenoj kupelji ($-5\text{ }^\circ\text{C}$, smjesa NaCl, acetona i leda). Polako je dokapana dimeća HNO_3 (12 mL, 0,3 mol) nakon čega je reakcijska smjesa miješana 20 minuta na $0\text{ }^\circ\text{C}$ te potom 40 minuta pri sobnoj temperaturi. Nakon navedenog vremena, na oba grla tikvice postavljeni su odvodi para dušikovih oksida u ventilacijski otvor te je reakcijska smjesa snažno miješana idućih 20 minuta. Nakon izlaska para dušikovih oksida, reakcijska smjesa ponovno je ohlađena na ledenoj kupelji ($-5\text{ }^\circ\text{C}$, smjesa NaCl, acetona i leda) te je u malim obrocima dodavan kruti NaHCO_3 (24,2 g, 0,3 mol) pri čemu dolazi do burne reakcije i pjenjenja. Po dodatku cijele količine NaHCO_3 , reakcijska smjesa miješana je još 30 minuta pri s. t. (sobnoj temperaturi). Tekuća faza je oddekantirana, a talog na dnu tikvice ispran je diklormetanom ($5 \times 35\text{ mL}$) te je svo otapalo uklonjeno uparavanjem na rotacijskom uparivaču bez grijanja vodene kupelji. Viskozni uljasti ostatak nitroksi derivata diamantana homogeniziran je s 0,75 mL kloroforma te u dva obroka dodan u jednogrlu tikvicu (250 mL) s ledenom koncentriranom sumpornom kiselinom (80 mL, $-30\text{ }^\circ\text{C}$). Temperatura od $-30\text{ }^\circ\text{C}$ postignuta je s ledenom kupelji pripremljenom od smjese CH_3CN i suhog leda, a za hlađenje je korištena Dewar posuda. Tijekom dodavanja nitroksi spojeva u sumpornu kiselinu temperatura kiseline održavana je između $-25\text{ }^\circ\text{C}$ i $-30\text{ }^\circ\text{C}$ uz snažno miješanje reakcijske smjese. Nakon dodatka nitroksi spojeva reakcijska smjesa miješana je 4 minute pri $-30\text{ }^\circ\text{C}$ te potom izlivena u čašu s ledom (100 g) koja je hlađena na smjesi CH_3CN i suhog leda. Odmah po izljevanju reakcijske smjese na led, dolazi do precipitacije blijedo žutog taloga. Reakcijska smjesa ostavljena je 30 minuta u ledenoj kupelji nakon čega je talog filtriran kroz sinter lijevak poroznosti 4 te osušen na zraku. Dobiveni talog suspendiran je u CHCl_3 (50 mL) te pran s H_2O ($1 \times 20\text{ mL}$) i zasićenom otopinom NaHCO_3 ($3 \times 20\text{ mL}$). Organski sloj osušen je iznad bezvodnog Na_2SO_4 te profiltriran, a otapalo je uklonjeno uparavanjem na rotacijskom uparivaču. Dobivena smjesa monoalkohola (4 g) pročišćena je kolonskom kromatografijom na silikagelu (eluens: *n*-heksan \rightarrow eter/*n*-heksan 1:2) pri čemu je izolirano 25 % 1-hidroksidiamantana (**2**) i 33 % 4-hidroksidiamantana (**3**) u obliku bijelih prahova. Precipitat u kiselom vodenom sloju izoliran je filtracijom kroz sinter lijevak poroziteta 4 pri čemu je dobiven bijeli talog 4,9-dihidroksidiamantana (**4**) koji je ispran vodom do pH 7 te osušen na

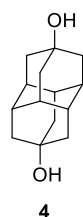
zraku (500 mg). Ostatak diola izoliran je kontinuiranom ekstrakcijom (perkolacijom) vrućim eterom pri čemu je dobiveno još 800 mg spoja. Ukoliko je cilj priprava spoja **4** proceduru je potrebno malo izmijeniti kako slijedi. Nakon dodavanja nitroksi spojeva u sumpornu kiselinu reakcijska smjesa miješana je 90 minuta pri $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ te potom izlivena na led. Nastali bijeli talog ispran je s H_2O do pH 7 te prekrizaliziran iz metanola. Zajedno s količinom dobivenom perkolacijom kiselog vodenog sloja vrućim eterom dobiveno je 54 % spoja **4**.



diamantan-1-ol (2):⁹⁴ 1,6 g (25 %); $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ /ppm: 2,16 (d, $J = 12,7$ Hz, 2H), 2,09-2,01 (m, 1H), 1,95 (s, 2H), 1,77-1,70 (m, 1H), 1,68-1,56 (m, 11H), 1,45 (d, $J = 12,7$ Hz, 2H), 1,39 (s, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ /ppm: 70,8 (C), 46,3 (CH_2), 43,3 (CH, 2C), 39,9 (CH, 2C), 37,9 (CH_2), 37,5 (CH_2 , 2C), 36,7 (CH), 32,5 (CH_2 , 2C), 30,4 (CH), 25,2 (CH); **MS** (EI) m/z : 204,2 (M^+), 186,2 ($\text{M}^+ - \text{OH} - \text{H}$).



diamantan-4-ol (3):⁹⁴ 2,1 g (33 %); $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ /ppm: 1,93 (br s, 3H), 1,82-1,77 (m, 1H), 1,76-1,72 (m, 6H), 1,71-1,63 (m, 9H); $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ /ppm: 67,5 (C), 45,7 (CH_2 , 3C), 39,8 (CH, 3C), 37,2 (CH_2 , 3C), 36,4 (CH, 3C), 25,6 (CH); **MS** (EI) m/z : 204,2 (M^+), 187,2 ($\text{M}^+ - \text{OH} - \text{H}$).



diamantan-4,9-diol (4):⁹⁴ 1,3 g (21 %); $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ /ppm: 0,39 (s, 6 H), 0,23 (s, 12 H); $^{13}\text{C NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ /ppm: 67,5 (C, 2C), 45,4 (CH_2 , 6C), 40,3 (CH, 6C); **MS** (EI) m/z : 220,2 (M^+).

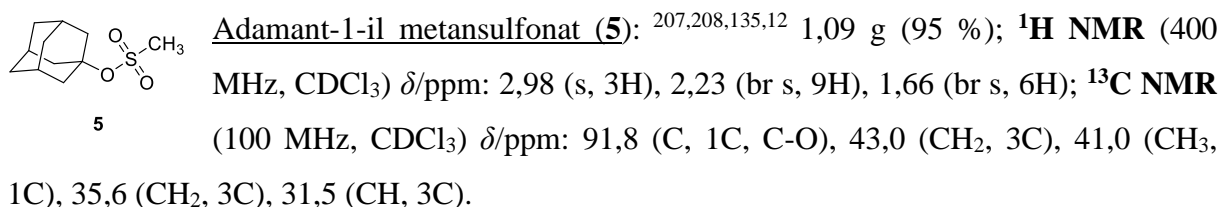
3.2.2. Sinteza mesilatnih derivata adamantana i diamantana – opći postupak

U jednogrlu okruglu tikvicu (25 mL) opremljenu klorkalcijevom cjevčicom dodani su odgovarajući alkohol diamantoida (1 mmol, 1 ekv.) i suhi CH_2Cl_2 (5 mL) te je smjesa ohlađena na $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Potom je dodan TEA (3,5 ekv.) te je dokapana otopina metansulfonskog anhidrida (1,5 ekv.) u 2 mL ledenog CH_2Cl_2 uz snažno miješanje. Reakcijska smjesa miješana je 10 min pri $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ a potom 20-30 minuta pri sobnoj temperaturi. U reakcijsku tikvicu potom je dodan CH_2Cl_2 (5 mL), a smjesa je ekstrahirana hladnom 5 % H_2SO_4 i zasićenom otopinom Na_2CO_3 . Organski sloj osušen je iznad bezvodnog Na_2SO_4 te je otapalo uklonjeno uparavanjem na rotacijskom uparivaču. Dobiveni produkt korišten je u daljnjem koraku bez pročišćavanja.

Napomena: Priprava mesilatnih derivata provedena je i korištenjem 1,1 ekv. metansulfonil klorida (MsCl) uz 1,5 ekv. TEA uz zadržavanje ostalih uvjeta. U reakciji priprave 1-adamantil metansulfonata **5** ovom procedurom dobiveni su slični rezultati kao u slučaju korištenja metansulfonskog anhidrida. U reakciji priprave 4-diamantil metansulfonata **7**, nije dobiven željeni spoj već 4-klordiamantan.

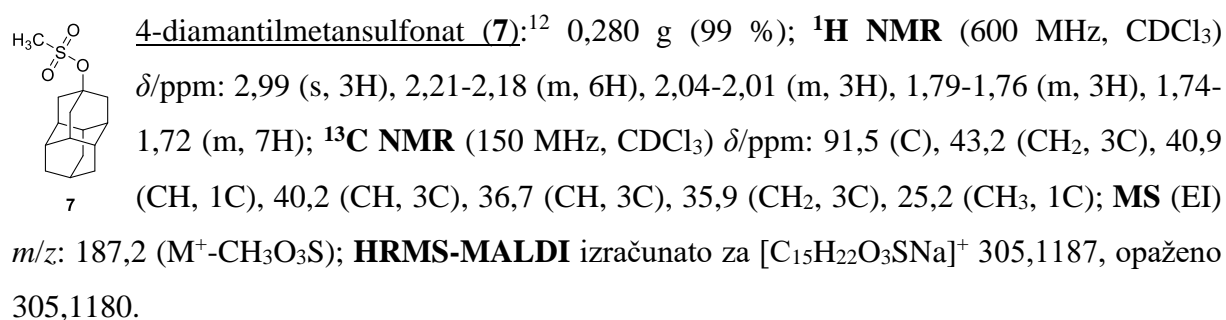
3.2.2.1. Priprava 1-adamantilmetansulfonata (**5**)

Prema općem postupku opisanom u § 3.2.2., iz adamantan-1-ola (**6**) (0,76 g, 5 mmol) i metansulfonskog anhidrida (1,3 g, 7,5 mmol) uz TEA (2,4 mL, 17,5 mmol) dobiven je mesilat **5** u obliku bijele smolaste krutine. Stajanjem pod balonom dušika prelazi u praškasti oblik.

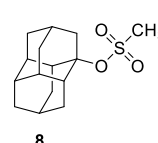


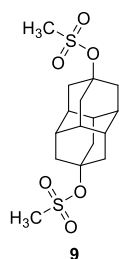
3.2.2.2. Priprava 4-diamantilmetansulfonata (**7**)

Prema općem postupku priprave opisanom u § 3.2.2., iz 4-hidroksidiamantana (**3**) (0,204 g, 1 mmol), TEA (0,49 mL, 3,5 mmol) i metansulfonskog anhidrida (0,261 g, 1,5 mmol) dobiven je mesilat **7** u obliku bijelog praha. Sirovi reakcijski produkt korišten je u sljedećem koraku bez pročišćavanja.



3.2.2.3. Sinteza 1-diamantilmetansulfonata (**8**)

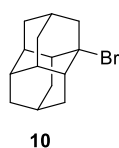

 Prema općem postupku priprave opisanom u § 3.2.2., iz 1-hidroksidiamantana (**2**) (0,102 g, 0,5 mmol), TEA (0,105 mL, 0,75 mmol) i metansulfonil klorida (0,042 mL, 0,55 mmol) dobivena je smjesa spojeva koja prema GC-MS analizi sadrži većinski udio neizreagiralog spoja **2**, 1-klordiamantan i spoj **8** u tragovima.

3.2.2.4. *Sinteza 4,9-diamantil dimetansulfonata (9)*

Prema općem postupku pripreve opisanom u § 3.2.2., iz 4,9-dihidroksidiamantana (**4**) (0,110 g, 0,5 mmol), TEA (0,210 mL, 1,5 mmol) i metansulfonil klorida (0,085 mL, 1,1 mmol) dobivena je smjesa spojeva koja prema GC-MS analizi sadrži većinski udio neizreagiralog spoja **4**, mali udio 4-hidroksi-9-klordiamantana i spoj **9** u tragovima.

3.2.3. *Sinteza bromidnih derivata diamantana direktnom funkcionalizacijom kaveza*3.2.3.1. *Priprava 1-bromdiamantana (10)*

U jednogrlu tikvicu (100 mL) dodan je diamantan (2 g, 10,6 mmol) te je tikvica hladena na ledenoj kupelji (0 °C). Potom je pomoću lijevka za dokapavanje polako dokapan brom (10 mL) uz lagano miješanje i konstantno hlađenje. Nakon dodatka broma, reakcijska smjesa miješana je pri sobnoj temperaturi 2 h. Po završetku miješanja, reakcijska smjesa ponovno je ohlađena na ledenoj kupelji te je polako dodan CHCl₃ (50 ml). U smjesu je potom polagano dodavana zasićena otopina Na₂SO₃ do obezbojenja uz snažno miješanje i hlađenje. Nakon neutralizacije viška broma, reakcijska smjesa prebačena je u lijevak za ekstrakciju, slojevi su odvojeni, a vodeni sloj ekstrahiran je kloroformom (3 × 10 mL). Sakupljeni organski slojevi sušeni su nad MgSO₄, profiltrirani, a otapalo uklonjeno uparavanjem na rotacijskom uparivaču. Sirovi produkt prekrizaliziran je iz *n*-heksana pri čemu je dobivena bijela praškasta krutina.

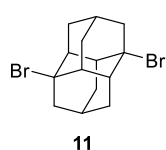


1-bromdiamantan (10):¹¹⁷ 2,7 g (95 %); ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 2,47-2,42 (m, 4H), 2,15-2,12 (m, 2H), 2,06 (br s, 2H), 1,96-1,93 (m, 1H), 1,82-1,77 (m, 2H), 1,77-1,75 (m, 1H), 1,73-1,71 (m, 4H), 1,69 (br s, 1H), 1,62-1,60 (m, 1H), 1,59-1,57 (m, 1H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 79,5 (C), 51,7 (CH₂, 1C), 46,2 (CH, 2C), 41,6 (CH, 2C), 38,7 (CH₂, 1C), 37,3 (CH₂, 2C), 36,6 (CH, 1C), 34,9 (CH₂, 2C), 31,6 (CH, 1C), 25,3 (CH, 1C); MS (EI) *m/z*: 187,3 (M⁺-Br).

3.2.3.2. *Priprava 1,6-dibromdiamantana (11)*

U jednogrlu okruglu tikvicu od 100 mL dodani su diamantan (1,88 g, 10 mmol) i brom (15 mL). Na tikvicu je postavljeno hladilo sa sustavom za odvođenje nastalog bromovodika. Reakcijska smjesa je zatim zagrijana do temperature refluksa te miješana 24 h. Nakon

hlađenja na sobnu temperaturu u reakcijsku smjesu dodan je kloroform (20 mL) te je smjesa izlivena u čašu s ledom. U čašu je u obrocima dodavan kruti Na₂SO₃ do obezbojenja reakcijske smjese koja je dodatno hlađena na ledenoj kupelji. Vodeni i organski slojevi su razdvojeni te je vodeni sloj ekstrahiran kloroformom (2 × 20 ml). Organski sloj je potom sušen iznad bezvodnog Na₂SO₄ te profiltriran, a otapalo uklonjeno uparavanjem na rotacijskom uparivaču. Prekristalizacijom sirove reakcijske smjese iz *n*-heksana dobiven je čisti spoj u obliku bijele krutine.



1,6-dibromdiamantan (11):⁶⁰ 1,67 g (48 %); **¹H NMR** (600 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 2,51-2,47 (m, 8H), 2,36 (s, 4H), 1,96 (br s, 2H), 1,72-1,67 (m, 4H); **¹³C NMR** (150 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 74,8 (C, 2C), 52,1 (CH₂, 2C), 48,9 (CH, 4C), 34,2 (CH₂, 4C), 30,4 (CH, 2C); **MS** (EI) *m/z*: 265,2 (M⁺-Br).

3.2.4. Sinteza bromidnih derivata diamantana iz odgovarajućih alkohola – opći postupak

Odgovarajući hidroksilni derivat diamantana (1 mmol) suspendiran je u 6 mL CH₂Cl₂ te je reakcijska smjesa ohlađena na 0 °C. Dokapana je otopina SOBr₂ (2,33 mmol) u 2 mL CH₂Cl₂, ledena kupelj je uklonjena, a reakcijska smjesa miješana pri sobnoj temperaturi preko noći. Potom su dodani H₂O i CH₂Cl₂ te su slojevi odvojeni, a organski sloj je još jednom ispran H₂O te zasićenom otopinom NaHCO₃ i zasićenom otopinom NaCl. Nakon sušenja nad bezvodnim Na₂SO₄, organski sloj je profiltriran, a otapalo iz filtrata uklonjeno uparavanjem na rotacijskom uparivaču. Sirovi reakcijski produkt prekristaliziran je iz *n*-heksana.

3.2.4.1. Priprava 4-bromdiamantana (12)

Prema općem postupku opisanom u § 3.2.4., iz 4-hidroksidiamantana (**3**) (0,102 g, 0,5 mmol) i SOBr₂ (0,09 mL, 1,2 mmol) u 6 mL CH₂Cl₂ dobiveno je 0,131 g (98 %) bijelog praškastog produkta.



4-bromdiamantan (12):²⁰⁹ 131 mg (98 %); **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 1,36-2,27 (m, 6H), 1,90 (br s, 3H), 1,81 (br s, 4H), 1,70 (br s, 6H); **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 65,9 (C), 49,8 (CH₂, 3C), 41,5 (CH, 3C), 37,1 (CH₂, 3C), 35,8 (CH, 3C), 25,2 (CH, 1C); **MS** (EI) *m/z*: 187,2 (M⁺-Br).

3.2.4.2. Priprava 4,9-dibromdiamantana (**13**)

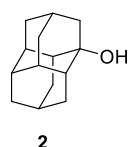
Prema općem postupku opisanom u § 3.2.4., iz 4,9-dihidroksidiamantana (**3**) (0,220 g, 1 mmol) i SOBr₂ (0,36 mL, 4,7 mmol) u 8 mL CH₂Cl₂ dobiveno je 0,339 g (98 %) bijelog praškastog produkta.



4,9-dibromdiamantan (**13**):¹¹⁷ 339 mg (98 %); ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 2,32 (s, 12H), 1,97 (s, 6H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 63,0 (C, 2C), 48,4 (CH₂, 6C), 39,6 (CH, 6C); MS (EI) m/z: 265,1 (M⁺-Br).

3.2.5. Hidroliza diamantanskih bromida – opći postupak

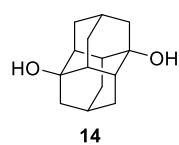
U jednogrlu okruglu tikvicu (25 mL) dodani su odgovarajući diamantanski bromid (1 mmol), 1-6 M HCl (1,5 ml) te DMF (1 mL) i H₂O (0,5 mL). Reakcijska smjesa zagrijana je na temperaturu refleksa te miješana 24 h. Tijekom grijanja dolazi do pjenjenja reakcijske smjese te su povremeno stijenke hladila pažljivo isprane s CHCl₃. Nakon hlađenja na sobnu temperaturu, reakcijska smjesa izlivena je na led, a istaloženi bijeli talog sakupljen je filtracijom na Büchnerovom lijevku. Talog je ispran vodom i osušen na zraku te prekrystaliziran iz CHCl₃ ili CH₃OH pri čemu je dobiven odgovarajući hidroksilni derivat.

3.2.5.1. Priprava 1-hidroksidiamantana (**2**)

Prema općem postupku opisanom u § 3.2.5., iz 1-bromdiamantana (**10**) (8,42 g, 0,032 mol) te 1 M HCl (34 mL) u smjesi DMF (20 mL) i H₂O (5 mL) dobiveno je 6,34 g (98 %) 1-hidroksidiamantana (**2**). Spektroskopska karakterizacija u potpunosti odgovara prethodno navedenoj u § 3.2.1.

3.2.5.2. Priprava 1,6-dihidroksidamantana (**14**)

Prema općem postupku opisanom u § 3.2.5., iz 1,6-dibromdiamantana (**11**) (0,5 g, 1,4 mol) te 6 M HCl (5 mL) u smjesi DMF (3 mL) i H₂O (1 mL) dobiveno je 0,310 g (97 %) 1,6-dihidroksidiamantana (**14**).



1,6-dihidroksidamantan (**14**): 0,310 g (97 %); ¹H NMR (600 MHz, CD₃OD) δ/ppm: 2,21 (d, J = 13,04 Hz, 4H), 1,99-1,96 (m, 2H), 1,76 (s, 4H), 1,65-1,62 (m, 4H), 1,37 (d, J = 13,04 Hz, 4H), signali hidroksilnih protona nisu uočeni;

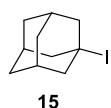
^{13}C NMR (150 MHz, CD_3OD) δ/ppm : 70,9 (C, 2C), 47,3 (CH_2 , 2C), 46,0 (CH, 4C), 32,8 (CH_2 , 4C), 31,1 (CH, 2C); MS (EI) m/z : 220,2 (M^+).

3.2.6. Sinteza jodidnih derivata diamantoida direktnim jodiranjem kaveza – opći postupak

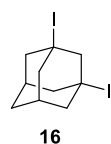
U jednogrlu tikvicu dodani su odgovarajući diamantoid (1,6 mmol, 1 ekv.), jodoform (3,5 mmol, 2,2 ekv.), kruti NaOH (87,5 mmol, 55 ekv.) i CH_2Cl_2 (15 mL). Reakcijska smjesa miješana je pri sobnoj temperaturi 4-6 dana. Potom je reakcijska smjesa profiltrirana te je dodano 30 mL vode i ekstrahirano CH_2Cl_2 (3×10 mL). Organski slojevi su sakupljeni i isprani zasićenom otopinom Na_2SO_3 do obezbojenja. Nakon sušenja nad bezvodnim Na_2SO_4 , sušilo je odfiltrirano, a CH_2Cl_2 je uklonjen uparavanjem na rotacijskom uparivaču. Sirovi reakcijski produkt pročišćen je kolonskom kromatografijom na silikagelu uz eluiranje čistim *n*-heksanom.

3.2.6.1. Sinteza 1-jodadamantana (**15**) i 1,3-dijodadamantana (**16**)

Prema općem postupku opisanom u § 3.2.6., iz adamantana (**17**) (0,217 g, 1,6 mmol) i jodoforma (1,4 g, 3,5 mmol) uz NaOH (3,5 g, 87,5 mmol) u diklormetanu dobivena je smjesa produkata **15**, **16**, neizreagirano adamantana te nepoznatog produkta, prema GC-MS analizi. Pročišćavanje smjese kolonskom kromatografijom ponavljano je nekoliko puta kako bi se izolirali čisti produkti. Zbog kompleksnosti odvajanja smjese reakcijskih produkata kao i znatne količine neizreagiralog reaktanta ovaj sintetski put nije dalje korišten.



1-jodadamantan (**15**):⁸⁴ 0,170 g (41 %); ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ/ppm : 2,66-2,61 (m, 6H), 1,95 (s, 3H), 1,85-1,77 (m, 6H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ/ppm : 52,5 (CH_2 , 3C), 51,2 (C), 35,6 (CH_2 , 3C), 33,1 (CH, 3C); MS (EI) m/z : 135,1 (M^+ -I).



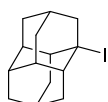
1,3-dijodadamantana (**16**):⁸⁴ 0,033 g (8 %); ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ/ppm : 3,36-3,33 (m, 2H), 2,66-2,56 (m, 8H), 1,98-1,94 (m, 2H), 1,87-1,84 (m, 2H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ/ppm : 64,4 (CH_2 , 1C), 49,9 (CH_2 , 4C), 44,5 (C, 2C), 36,6 (CH, 2C), 33,7 (CH_2 , 1C); MS (EI) m/z : 261,1 (M^+ -I).

3.2.6.2. *Sinteza 4-joddiamantana (18) i 1-joddiamantana (19)*

Prema općem postupku opisanom u § 3.2.6., iz diamantana (**1**) (0,3 g, 1,6 mmol), jodoforma (1,4 g, 3,5 mmol) i krutog NaOH (3,5 g, 87,5 mmol) u CH₂Cl₂, dobivena je smjesa diamantanskih jodida **18** i **19** u približnom omjeru 1:1 uz visoki udio neizreagirano diamantana. Kolonskom kromatografijom na silikagelu većinom je izolirana smjesa dvaju produkata dok su čisti produkti izolirani u malom udjelu. Zbog teškog odvajanja jodidnih izomera ovaj sintetski put njihove pripreve nije dalje korišten.

**18**

4-joddiamantan (18):²⁰⁹ 0,075 g (15 %); **¹H NMR** (600 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 2,60-2,55 (m, 6H), 1,85 (br s, 3H), 1,79-1,76 (m, 1H), 1,75 (br s, 3H), 1,68-1,65 (m, 6H); **¹³C NMR** (150 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 53,0 (CH₂, 3C), 49,9 (C), 42,2 (CH, 3C), 37,3 (CH₂, 3C), 35,8 (CH, 3C), 25,2 (CH); **MS** (EI) *m/z*: 187,2 (M⁺-I).

**19**

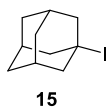
1-joddiamantan (19):²⁰⁹ 0,090 g (18 %); **¹H NMR** (600 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 2,87 (s, 1H), 2,45-2,41 (m, 2H), 2,23 (br s, 2H), 2,04 (br s, 2H), 1,85-1,67 (m, 12H); **¹³C NMR** (150 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 71,3 (C), 55,9 (CH₂, 1C), 48,3 (CH, 2C), 41,3 (CH, 2C), 39,4 (CH₂, 1C), 37,6 (CH₂, 2C), 37,5 (CH₂, 2C), 36,9 (CH), 31,9 (CH), 25,6 (CH); **MS** (EI) *m/z*: 187,2 (M⁺-I).

3.2.7. *Sinteza jodidnih derivata diamantoida iz odgovarajućih alkohola i bromida – opći postupak*

U jednogrlu tikvicu (50 mL) dodani su odgovarajući diamantoidni bromo- ili hidroksi- derivat (1 mmol) i koncentrirana jodovodična kiselina (2-5 mL, suvišak). Reakcijska smjesa zagrijana je na 120 °C te miješana 24 h. Po završetku reakcije smjesa je razrijeđena s CH₂Cl₂ (10 mL) i slojevi su odijeljeni. Organski sloj ispran je zasićenom otopinom Na₂SO₃ do obezbojenja te sušen nad bezvodnim Na₂SO₄ koji je potom profiltriran, a otapalo je upareno na rotacijskom uparivaču. Dobivena je bijela krutina u kvantitativnom iskorištenju koja je u idućem koraku korištena bez dodatnog pročišćavanja.

Napomena: U slučaju korištenja diamantoidnih alkohola kao polaznih reaktanata uočena je potpunija konverzija u jodidne derivate. Osim toga, tako dobiveni produkt je čist te nema neizreagiranih polaznih bromida.

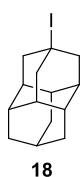
3.2.7.1. Sinteza 1-jodadamantana (**15**)



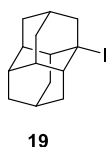
Prema općem postupku opisanom u § 3.2.7., zagrijavanjem adamantan-1-ola (**6**) (0,152 g, 1 mmol) u 57 % HI (3 mL) 24 h dobiven je čisti 1-jodadamantan (**15**) (0,26 g, 99 %) u obliku bijele krutine. ^1H i ^{13}C NMR spektri u potpunosti odgovaraju spektrima opisanim u § 3.2.5.1. **MS** (EI) m/z : 135,1 ($\text{M}^+\text{-I}$).

3.2.7.2. Sinteza 4-joddiamantana (**18**) i 1-joddiamantana (**19**)

Prema općem postupku opisanom u § 3.2.7., iz 1-bromdiamantana (**10**) (0,134 g, 0,5 mmol) odnosno 4-bromdiamantana (**12**) (0,53 g, 2 mmol) i konc. HI (1 mL, 13 mmol za **10**, 5 mL, 66 mmol za **12**) dobiveni su željeni derivati **19** odnosno **18** u visokom te derivat **20** u slabijem iskorištenju. Derivat **19** korišten je u sljedećem koraku bez pročišćavanja. Smjesa derivata **18** i **20** pročišćena je pomoću nekoliko kolonskih kromatografija na silikagelu uz eluiranje *n*-heksanom te potom prekrizacijom iz *n*-heksana. Izolirano je 0,4 g (64 %) čistog jodida **18** te 0,04 g (6 %) čistog dijodida **20**. Preostalih 30 % krutine je smjesa jodida i nepoznatih nusprodukata.



4-joddiamantan (**18**): 0,4 g (64 %); Spektroskopska karakterizacija odgovara karakterizaciji navedenoj u § 3.2.6.2. **MS** (EI) m/z : 187,2 ($\text{M}^+\text{-I}$).

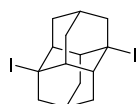


1-joddiamantan (**19**): 0,152 g (97 %); Spektroskopska karakterizacija odgovara karakterizaciji navedenoj u § 3.2.6.2. **MS** (EI) m/z : 187,2 ($\text{M}^+\text{-I}$).

Nepoznati spoj (**20**): 0,04 g (6 %); ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ /ppm: 1,94-1,86 (m, 7H), 1181-1,76 (m, 1H), 1,75-1,69 (m, 7H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ /ppm: 51,9 (CH_2 , 1C), 49,2 (CH_2 , 1C), 43,8 (C, 1C), 43,5 (C, 1C), 43,2 (CH_2 , 2C), 40,1 (CH, 1C), 39,0 (CH, 2C), 37,4 (CH_2 , 2C), 36,3(CH, 2C), 25,5 (CH, 1C).

3.2.7.3. Sinteza 1,6-dijoddiamantana (**21**)

Prema općem postupku opisanom u § 3.2.7., iz 1,6-dibromdiamantana (**11**) (1 g, 2,9 mmol) i konc. HI (20 mL) dobiveno je 1,25 g (99 %) čistog produkta u obliku bijele krutine. Spoj se dobro otapa u vrućem CHCl_3 .



1,6-dijoddiamantan (21): 1,25 g (99 %); *t.t.*: 289–291 °C; $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 50 °C) δ/ppm : 2,92-2,85 (m, 3H), 2,55 (d, $J = 13,8$ Hz, 4H), 2,49-2,37 (m, 4H), 1,87 (d, $J = 13,8$ Hz, 3H), 1,77-1,61 (m, 2H), 1,55 (s, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 50 °C) δ/ppm : 65,4 (C, 2C), 57,1 (CH_2 , 2C), 50,4 (CH, 4C), 37,2 (CH_2 , 4C), 30,9 (CH, 2C); **IR** (*neat*) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 2927, 2895, 2857, 1440, 1337, 1280, 1048, 975, 936, 777, 685, 617; **MS** (EI) m/z : 313,1 (M^+-I).

3.3. Sinteza diamantoidnih etera konvencionalnom metodom

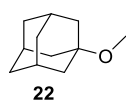
3.3.1. Opći postupak 1

U autoklav volumena 5 ml dodani su odgovarajući diamantoidni alkohol (1 mmol), diamantoidni mesilat (1 mmol) i trietilamin (1,5 mmol) te je autoklav smješten u pješčanu kupelj zagrijavanu na magnetskoj miješalici. Reakcijska smjesa zagrijana je na 100 °C nakon čega je miješana 24-120 h. Nakon što je reakcijska smjesa ohlađena na s. t., dodani su CH_2Cl_2 (30 mL) i H_2O (20 mL) te su slojevi razdvojeni. Organska faza isprana je 5 % H_2SO_4 i zasićenom otopinom Na_2CO_3 te sušena nad Na_2SO_4 , a otapalo uklonjeno uparavanjem na rotacijskom uparivaču. Sirova reakcijska smjesa analizirana je na GC-MS-u te pročišćena kolonskom kromatografijom u odgovarajućem sustavu. Svi eterski derivati diamantana s C–O–C vezom u medijalnom položaju čišćeni su na aloksu (aktivitet V) zbog mogućeg raspada prilikom čišćenja na silikagelu.

Napomena: Obrada 5 % H_2SO_4 umjesto 10 % HCl sprječava nastanak odgovarajućeg kloridnog derivata.

3.3.1.1. Priprava 1-adamantil-metil-etera (22)

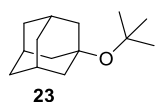
U okruglu tikvicu (25 mL) dodani su 1-adamantil metansulfonat (**5**) (1,15 g, 5 mmol), apsolutni metanol (5 mL) i TEA (0,84 mL, 6 mmol) te je reakcijska smjesa grijana na 60 °C 24 h pod atmosferom dušika. Po završetku reakcije smjesa je ohlađena na sobnu temperaturu te je prebačena u lijevak za ekstrakciju, a tikvica isprana diklormetanom (3×5 mL). Organski sloj ispran je vodom (3×5 mL), osušen nad bezvodnim Na_2SO_4 , sušilo je odfiltrirano, a otapalo uklonjeno uparavanjem na rotacijskom uparivaču bez zagrijavanja vodene kupelji. Sirovi reakcijski produkt pročišćen je kolonskom kromatografijom na silikagelu uz eluiranje *n*-heksanom pri čemu je izolirano 623 mg (75 %) čistog produkta u obliku prozirne viskozne tekućine ugodnog mirisa.



1-adamantil-metil eter (22):¹³² 0,623 g (75 %); ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ /ppm: 3,22 (s, 3H), 2,14 (br s, 3H), 1,73-1,71 (m, 6H), 1,66-1,56 (m, 6H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ /ppm: 71,9 (C), 47,7 (CH, 3C), 40,9 (CH₂, 3C), 36,5 (CH₂, 3C), 30,5 (CH₃); MS (EI) m/z : 166,2 (M⁺).

3.3.1.2. Priprava 1-adamantil-tert-butil-etera (23)

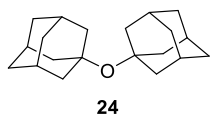
U okruglu tikvicu (50 mL) dodani su 1-adamantil metansulfonat (**5**) (2,30 g, 10 mmol), *tert*-butanol (10 mL, 105 mmol) i TEA (1,60 mL, 11,5 mmol) te je reakcijska smjesa grijana na temperaturi refluksa 24 h pod atmosferom dušika. Po završetku reakcije smjesa je ohlađena na sobnu temperaturu te je prebačena u lijevak za ekstrakciju, a tikvica isprana diklormetanom (3 × 10 mL). Organski sloj ispran je vodom (2 × 20 mL), osušen nad bezvodnim Na₂SO₄, a otapalo uklonjeno uparivanjem na rotacijskom uparivaču bez zagrijavanja vodene kupelji. Sirovi reakcijski produkt pročišćen je kolonskom kromatografijom na Al₂O₃ (aktivitet V) uz eluiranje *n*-heksanom pri čemu je izolirano 1,8 g (87 %) čistog produkta u obliku bijele pjenaste krutine.



1-adamantil-tert-butil-eter (23):¹³² 1,8 g (87 %); *t.t.*: 55–57 °C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ /ppm: 2,09 (br s, 3H), 1,92-1,82 (m, 6H), 1,65-1,55 (m, 6H), 1,29 (s, 9H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ /ppm: 74,1 (C), 73,9 (CH, 1C), 45,3 (CH₂, 3C), 36,5 (CH₂, 3C), 32,3 (CH, 3C), 31,0 (CH, 3C); IR (*KBr*) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 2973, 2908, 2852, 1453, 1360, 1233, 1194, 1116, 1087, 997; MS (EI) m/z : 208,2 (M⁺).

3.3.1.3. Priprava 1,1-diadamantil etera (24)

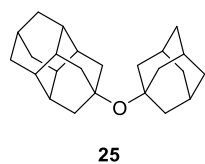
Prema općem postupku opisanom u § 3.3.1., iz 1-adamantil metansulfonata (**5**) (11,50 g, 50 mmol), adamantan-1-ola (7,60 g, 50 mmol) i TEA (8,40 mL, 60 mmol) nakon 24 h dobivena je smjesa spojeva s eterom **23** u većinskom udjelu. Kolonskom kromatografijom na silikagelu uz eluiranje *n*-heksanom izolirano je 11,4 g (80 %) čistog produkta u obliku bijele krutine.



1,1-diadamantil-eter (24):^{135,10} 11,4 g (80 %); *t.t.*: 182-184 °C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ /ppm: 2,08 (br s, 6H), 1,89 (d, $J = 3,02$ Hz, 12H), 1,59 (t, $J_1 = J_2 = 2,9$ Hz, 12H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ /ppm: 74,3 (C), 45,9 (CH₂, 6C), 36,5 (CH₂, 6C), 31,1 (CH, 6C). IR (*KBr*) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 2974, 2903, 2846, 1350, 1116, 1086. MS (EI) m/z : 286,3 (M⁺).

3.3.1.4. Priprava 1-adamantil-4-diamantil-etera (**25**)

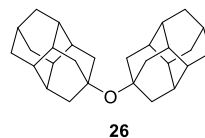
Prema općem postupku opisanom u § 3.3.1., iz 4-diamantil metansulfonata (**7**) (0,150 g, 0,53 mmol), adamantan-1-ola (0,081 g, 0,53 mmol) i TEA (0,112 mL, 0,80 mmol) nakon 24 h dobivena je prema GC-MS analizi smjesa spojeva s eterom **25** u većinskom udjelu (58 %) te 4,4-didiamantil eterom (**26**) kao nusproduktom (15 %). Kolonskom kromatografijom na silikagelu uz eluiranje *n*-heksanom dobivena je smjesa etera **25** i **26** koja je pročišćena uzastopnim prekrizacijama iz dietil etera pri čemu je izolirano 0,093 g (52 %) čistog produkta **25** te 0,018 g (10 %) čistog produkta **26** u obliku bijelih krutina.



1-adamantil-4-diamantil-eter (**25**): 0,093 g (52 %); *t.t.*: 263–265 °C; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ /ppm: 2,08 (br s, 3H), 1,89-1,84 (m, 15H), 1,78-1,74 (m, 1H), 1,72-1,68 (m, 9H), 1,60-1,57 (m, 6H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ /ppm: 74,2 (C), 73,4 (C), 46,2 (CH_2 , 3C), 45,8 (CH_2 , 3C), 40,1 (CH, 3C), 37,3 (CH_2 , 3C), 36,6 (CH, 3C), 36,5 (CH_2 , 3C), 31,1 (CH, 3C), 25,7 (CH, 1C); IR (neat), $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 2871, 2847, 1439, 1342, 1248, 1110, 1098, 1086, 1033, 953, 877, 798; MS (EI) *m/z*: 338,3 (M^+); HRMS-MALDI izračunato za $[\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{ONa}]^+$ 361,2507, opaženo 361,2510.

3.3.1.5. Priprava 4,4-didiamantil-etera (**26**)

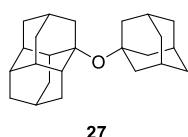
Prema općem postupku opisanom u § 3.3.1., eter **26** dobiven je miješanjem 4-diamantil metansulfonata (**7**) (0,282 g, 1 mmol), 4-hidroksidiamantana (**3**) (0,204 g, 1 mmol) i TEA (0,2 mL, 1,2 mmol) 96 h pri 100 °C u iskorištenju od 65 %. Izolacija produkta provedena je pomoću kolonske kromatografije na aloksu (aktivitet V) uz eluiranje *n*-heksanom.



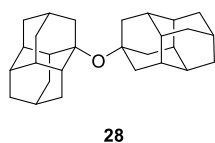
4,4-didiamantil-eter (**26**): 0,255 g, (65 %); *t.t.*: 221–223 °C; ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ /ppm: 1,89-1,87 (m, 6H), 1,87-1,85 (m, 12H), 1,78-1,74 (m, 2H), 1,73-1,68 (m, 18H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ /ppm: 73,4 (C, 2C), 46,1 (CH_2 , 6C), 40,1 (CH, 6C), 37,3 (CH_2 , 6C), 36,6 (CH, 6C), 25,7 (CH, 2C); IR (neat), $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 2888, 2869, 2847, 1103, 1049, 925; MS (EI) *m/z*: 390,3 (M^+); HRMS-MALDI izračunato za $[\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{O}]^+$ 390,2923, opaženo 390,2920.

3.3.1.6. Priprava 1-adamantil-1-diamantil-etera (**27**)

Prema općem postupku opisanom u § 3.3.1., iz 1-adamantil metansulfonata (**5**) (0,230 g, 1 mmol), 1-hidroksidiamantana (**2**) (0,204 g, 1 mmol) i TEA (0,21 mL, 1,5 mmol) nakon 24 h dobiven je eter **27** u visokom iskorištenju. Izolacija produkta provedena je pomoću kolonske kromatografije na aloksu (aktivitet V) uz eluiranje s *n*-heksanom pri čemu je izolirano 0,200 g (59 %) čistog produkta u obliku bijelog praha.



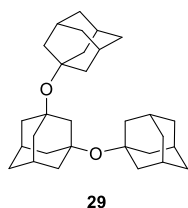
1-adamantil-1-diamantil-eter (27): 0,200 g (59 %); *t.t.*: 147–149 °C; $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ /ppm: 2,33 (d, $J = 12,2$ Hz, 2H), 2,07 (br s, 3H), 2,05–2,02 (m, 1H), 1,96–1,93 (m, 2H), 1,92–1,90 (m, 6H), 1,89 (br s, 2H), 1,82 (br s, 2H), 1,71–1,67 (m, 1H), 1,65–1,55 (m, 13H), 1,30 (d, $J = 12,2$ Hz, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ /ppm: 76,9 (C), 74,1 (C), 45,6 (CH_2 , 1C), 45,5 (CH_2 , 3C), 43,7 (CH, 2C), 40,3 (CH, 2C), 38,5 (CH_2 , 1C), 37,7 (CH_2 , 2C), 36,8 (CH, 1C), 36,6 (CH_2 , 3C), 33,0 (CH_2 , 2C), 31,1 (CH, 3C), 30,5 (CH, 1C), 25,7 (CH, 1C); **IR** (*neat*), $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 2874, 2846, 1454, 1343, 1300, 1099, 1076, 1025, 951, 903, 818; **MS** (EI) m/z : 338.3 (M^+); **HRMS-MALDI** izračunato za $[\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{ONa}]^+$ 361,2507, opaženo 361,2493.

3.3.1.7. Pokušaj priprave 1-diamantil-4-diamantil-etera (**28**)

Prema općem postupku opisanom u § 3.3.1., smjesa 4-diamantil metansulfonata (**7**) (0,085 g, 0,3 mmol), 1-hidroksidiamantana (**2**) (0,061 g, 0,3 mmol) i TEA (0,051 mL, 0,36 mmol) miješana je 24 h na 100 °C u autoklavu. Nakon kolonske kromatografije na Al_2O_3 uz eluiranje smjesom dietil eter:*n*-heksan (2:1) izoliran je bis-apikalni produkt **26**, ali ne i željeni produkt **28**.

3.3.1.8. Priprava 1,3-bis(1-adamantiloksi)adamantana (**29**)

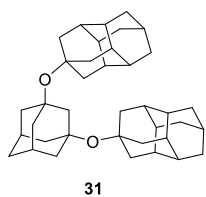
Prema općem postupku opisanom u § 3.3.1., eter **29** dobiven je iz 1-adamantil metansulfonata (**5**) (0,300 g, 1,3 mmol), 1,3-dihidroksiadamantana (**30**) (0,109 g, 0,65 mmol) i TEA (0,223 mL, 1,6 mmol) miješanjem u autoklavu 72 h na 100 °C. Izolacija produkta provedena je filtracijom reakcijske smjese na sinter lijevku poroznosti 5 pri čemu je talog ispiran vodom, metanolom i kloroformom do potpunog uklanjanja neizreagiranih reaktanata. Nakon sušenja na zraku dobiveno je 0,080 g (28 %) bijelog praškastog produkta.



1,3-bis(1-adamantiloksi)adamantan (29): 0,080 g (28 %); *t.t.*: 215-218 °C; ^1H NMR (600 MHz, toluen- d_8) δ /ppm: 2,21 (s, 2H), 1,11-1,06 (m, 2H + 3H iz toluena), 2,00-1,96 (m, 6H), 1,96-1,92 (m, 12H), 1,87-1,80 (m, 8H), 1,54-1,48 (m, 12H), 1,37-1,34 (m, 2H); ^{13}C NMR (150 MHz, toluen- d_8) δ /ppm: 76,3 (2C), 74,3 (2C), 55,0 (CH₂, 1C), 46,3 (CH₂, 4C), 45,3 (CH, 6C), 36,9 (CH₂, 6C), 35,9 (CH₂, 1C), 32,3 (CH, 2C), 31,5 (CH₂, 6C); **IR** (*neat*), $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 2905, 2890, 2858, 1453, 1348, 1297, 1101, 1080, 1025, 985; **MS** (EI) m/z : 436,3 (M⁺); **HRMS-MALDI** izračunato za [C₃₀H₄₄O₂]⁺ 436,3341, opaženo 436,3320.

3.3.1.9. Priprava 1,3-bis(4-diamantiloksi)adamantana (31)

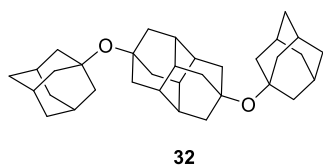
Prema općem postupku opisanom u § 3.3.1., smjesa 4-diamantil metansulfonata (**7**) (0,282 g, 1 mmol), 1,3-dihidroksiadamantana (**30**) (0,084 g, 0,5 mmol) i TEA (0,167 mL, 1,2 mmol) miješana je u autoklavu 120 h na 100 °C. Nakon hlađenja na s. t. reakcijska smjesa prebačena je u Erlenmayerovu tikvicu uz pomoć CH₂Cl₂ te sonificirana na ultrazvučnoj kupelji. Nakon obrade prema općem postupku, otapalo je uklonjeno uparavanjem na rotacijskom uparivaču, a smjesa analizirana tankoslojnom i plinskom kromatografijom. Plinskom kromatografijom uočeno je prisustvo bis apikalnog etera **26**, 4-hidroksidiamantana (**3**) te produkta s m/z 354 za kojeg je pretpostavljeno da odgovara 3-hidroksi-1-adamantil-4-diamantil eteru. Nakon kolonske kromatografije izolirano je 35 mg (13 %) etera **26**, 130 mg smjese alkohola **3** i spoja s m/z 354 te 67 mg (25 %) čistog produkta u obliku bijele praškaste krutine. Čisti produkt otapa se u vrućem toluenu.



1,3-bis(4-diamantiloksi)adamantan (31): 0,067 g (25 %); *t.t.*: 325–327 °C; ^1H NMR (600 MHz, toluen- d_8 , 80 °C) δ /ppm: 2,23 (s, 2H), 2,14-2,11 (m, 2H), 1,97-1,95 (m, 1H), 1,93-1,91 (m, 10H), 1,90-1,83 (m, 9H), 1,76 (br s, 6H), 1,72-1,69 (m, 2H), 1,67-1,64 (m, 11H), 1,58 (br s, 6H), 1,53-1,52 (m, 1H), 1,41-1,39 (m, 2H); ^{13}C NMR (150 MHz, toluen- d_8 , 80 °C) δ /ppm: 76,3 (C, 2C), 73,5 (C, 2C), 55,0 (CH₂, 1C), 46,8 (CH₂, 6C), 45,4 (CH₂, 4C), 40,6 (CH, 6C), 37,7 (CH, 6C), 37,2 (CH₂, 6C), 36,0 (CH₂, 1C), 32,4 (CH, 2C), 26,3 (CH, 2C); **IR** (*neat*), $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 2905, 2875, 2849, 1459, 1440, 1375, 1344, 1126, 1098, 1048, 960, 799; **HRMS-MALDI** izračunato za [C₃₈H₅₂O₂Na]⁺ 563,3865, opaženo 563,3870.

3.3.1.10. Priprava 4,9-bis(1-adamantiloksi)diamantana (**32**)

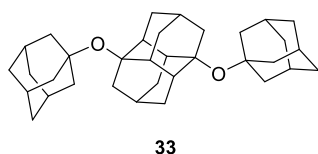
Prema općem postupku opisanom u § 3.3.1., eter **32** dobiven je iz 1-adamantil metansulfonata (**5**) (0,921 g, 4 mmol), 4,9-dihidroksidiamantana (**4**) (0,441 g, 2 mmol) i TEA (0,670 mL, 4,8 mmol) miješanjem u autoklavu 96 h na 100 °C. Nakon hlađenja reakcijske smjese na sobnu temperaturu, dodani su CH₂Cl₂ (30 mL) i H₂O (20 mL) te su slojevi razdvojeni. Krutina zaostala u vodenom sloju izolirana je filtracijom preko sinter lijevka poroznosti 5, potom isprana vodom, *n*-heksanom, CHCl₃ i CH₃OH te osušena na zraku. Dobiveno je 0,586 g (60 %) bijelog praškastog produkta. Analiza praškastog produkta bila je otežana zbog netopljivosti u organskim i anorganskim otapalima. U pokušaju otapanja korištena su razna nepolarna i polarna organska otapala (*n*-heksan, toluen, Et₂O, CHCl₃, EtOAc, THF, 2-metoksietil eter, tetraetilen glikol dimetil eter, piridin, CH₂Cl₂, CH₂CH₂Cl₂, MeCN, DMF, DMSO, CH₃OH) te voda i razrijeđena HCl. Talog je topljiv u vrućem toluenu te su na taj način snimljeni NMR spektri.



4,9-bis(1-adamantiloksi)diamantan (**32**): 0,586 g (60 %); *t.t.*: 399-401 °C; ¹H NMR (600 MHz, toluen-*d*₈, 70 °C) δ/ppm: 2,03 (br s, 6H), 1,96-1,93 (m, 12H), 1,92 (s, 12H), 1,75 (s, 6H), 1,61-1,54 (m, 12H); ¹³C NMR (75 MHz, toluen *d*₈, 70 °C) δ/ppm: 74,0 (C, 2C), 73,0 (C, 2C), 46,4 (CH₂, 6C), 45,8 (CH₂, 6C), 39,7 (CH, 6C), 36,9 (CH₂, 6C), 31,5 (CH, 6C); **IR** (neat), $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 2904, 2889, 1444, 1341, 1247, 1119, 1092, 1083, 1029, 898, 615; **HRMS-MALDI** izračunato za [C₃₄H₄₈O₂]⁺ 488,3654, opaženo 488,3650.

3.3.1.11. Priprava 1,6-bis(1-adamantiloksi)diamantana (**33**)

Prema općem postupku opisanom u § 3.3.1., eter **33** dobiven je iz 1-adamantil metansulfonata (**5**) (0,345 g, 1,5 mmol), 1,6-dihidroksidiamantana (**14**) (0,110 g, 0,5 mmol) i TEA (0,335 mL, 2,4 mmol) miješanjem u autoklavu 48 h pri 100 °C. Nakon hlađenja reakcijske smjese na sobnu temperaturu, dodani su CH₂Cl₂ (30 mL) i H₂O (20 mL) te su slojevi razdvojeni. Organski sloj obrađen je prema općem postupku, a talog zaostao u vodenom sloju izoliran je filtracijom preko sinter lijevka poroznosti 5. Talog je ispran vodom, s CH₂Cl₂ i CH₃OH te osušen na zraku. Dobiveno je 0,070 g (29 %) bijelog praškastog produkta. Analiza praškastog produkta bila je otežana zbog netopljivosti u organskim otapalima pri čemu su isprobana ista otapala kao u slučaju etera **32**. Talog je topljiv u vrućem toluenu te su na taj način snimljeni NMR spektri.

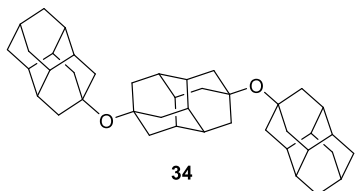


33

1,6-bis(1-adamantiloksi)adamantan (33): 0,070 g (29 %); *t.t.*: > 300 °C; $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, toluen- d_8 , 70 °C) δ /ppm: 2,49 (d, $J = 12,2$ Hz, 4H), 2,08-2,03 (m, 3H), 2,03-1,97 (m, 13H), 1,96-1,91 (m, 12H), 1,60-1,51 (m, 12H), 1,33 (d, $J = 12,2$ Hz, 4H); $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, toluen d_8 , 70 °C) δ /ppm: 76,4 (C, 2C), 74,1 (C, 2C), 46,4 (CH, 4C), 46,2 (CH₂, 2C), 45,9 (CH₂, 6C), 36,9 (CH₂, 6C), 32,9 (CH₂, 4C), 31,5 (CH, 6C), 30,7 (CH, 2C); **IR** (KBr), $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 2928, 2901, 2848, 1450, 1343, 1172, 1112, 1098, 1079, 1018, 979, 869, 816; **HRMS-MALDI** izračunato za $[\text{C}_{34}\text{H}_{48}\text{O}_2]^+$ 488.3654, opaženo 488.3650.

3.3.1.12. Priprava 4,9-bis(4-diamantiloksi)adamantana (34)

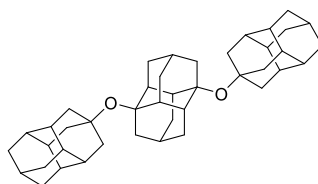
Prema općem postupku opisanom u § 3.3.1., eter **34** dobiven je iz 4-diamantil metansulfonata (**7**) (0,282 g, 1 mmol), 4,9-dihidroksidiamantana (**4**) (0,110 g, 0,5 mmol) i TEA (0,168 mL, 1,2 mmol) miješanjem u autoklavu 7 dana na 100 °C. Nakon hlađenja reakcijske smjese na sobnu temperaturu, smjesa je obrađena prema općem postupku, a talog zaostao u vodenom sloju izoliran je filtracijom preko sinter lijevka poroznosti 5. Talog je ispran vodom, vrućim CH₂Cl₂ i vrućim CH₃OH te osušen na zraku. Dobiveno je 0,100 g (34 %) bijelog praškastog produkta. Talog je slabo topljiv u vrućem DMSO-u, vrućem toluenu i vrućem klorbenzenu.



34

4,9-bis(4-diamantiloksi)adamantan (34): 0,100 g (34 %); *t.t.*: > 300 °C; $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, DMSO- d_6 , 70 °C) δ /ppm: 1,96 (br s, 3H), 1,86-1,77 (m, 27H), 1,76-1,65 (m, 20H), 1,58 (br s, 6H); $^{13}\text{C NMR}$ (150 MHz, DMSO- d_6 , 70 °C) δ /ppm: 72,3 (2C), 72,1 (2C), 45,5 (2C), 44,6 (6C), 44,4 (6C), 43,4 (6C), 36,5 (6C), 35,8 (6C), 35,2 (6C); **IR** (*neat*), $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 2873, 1441, 1343, 1246, 1106, 1049, 967, 799, 587; **HRMS-MALDI** izračunato za $[\text{C}_{42}\text{H}_{56}\text{O}_2\text{Na}]^+$ 615,4178 opaženo 615,4180.

3.3.1.13. Pokušaj priprave 1,6-bis(4-diamantiloksi)adamantana (35)



35

Prema općem postupku opisanom u § 3.3.1., smjesa 4-diamantil metansulfonata (**7**) (0,220 g, 0,8 mmol), 1,6-dihidroksidiamantana (**14**) (0,088 g, 0,4 mmol) i TEA (0,132 mL, 0,94 mmol) miješana je u DMF-u (3 mL) 120 h na 153 °C. Nakon hlađenja reakcijske smjese na sobnu temperaturu, smjesa je uz pomoć CHCl₃ prebačena u lijevak za odjeljivanje te isprana vodom, 5 % H₂SO₄ i zasićenom otopinom Na₂CO₃. Nakon sušenja nad Na₂SO₄, otapalo je uklonjeno uparivanjem na rotacijskom

uparivaču, a smjesa analizirana plinskom i tankoslojnom kromatografijom. Uočeno je prisustvo bis-apikalnog etera **25**, vrlo malo novog spoja s m/z 406, za kojeg je pretpostavljeno da pripada 6-hidroksi-1-diamantil-4-diamantil eteru, te neizreagiranih reaktanata. Nakon kolonske kromatografije na aloksu uz eluiranje čistim *n*-heksanom željeni produkt nije izoliran.

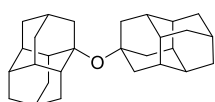
3.3.2. Opći postupak 2

U posudicu (2-5 mL) sa staklenim čepom i teflonskom manžetom na grlu tikvice dodani su odgovarajući jodidni derivat diamantoida (1 mmol), hidroksilni derivat diamantoida (1 mmol) te DABCO (1.5 mmol). Posudica je dodatno obavijena teflonskom trakom i parafilmom te je stavljena u pješčanu kupelj na 160-170 °C 24-120 h. Nakon hlađenja na sobnu temperaturu, dodan je CH₂Cl₂ (20-30 mL) te je smjesa isprana vodom, 5 % H₂SO₄ i zasićenom otopinom Na₂CO₃. Organski sloj sušen je nad bezvodnim Na₂SO₄, sušilo je odfiltrirano, a otapalo upareno na rotacijskom uparivaču. Sirovi reakcijski produkt analiziran je na GC-MS-u te pročišćen kolonskom kromatografijom u odgovarajućem sustavu. Svi eterski derivati s C–O–C vezom u medijalnom položaju čišćeni su na aloksu (aktivitet V) zbog mogućeg raspada prilikom čišćenja na silikagelu.

Napomena: Prema proceduri 2 reakcija se odvija u talini dok ne nastane određena količina produkata/nusprodukata pri čemu dolazi do skrutnjivanja reakcijske smjese. Nakon skrutnjivanja reakcijska smjesa je i dalje grijana jer je uočena bolja konverzija ukoliko se reakcija duže grije bez obzira na nemogućnost miješanja. U nekim slučajevima umjesto DABCO-a korištene su druge baze, a također je provedena sinteza u odabranim otapalima.

3.3.2.1. Priprava 1-diamantil-4-diamantil-etera (**28**)

Prema općem postupku opisanom u § 3.3.2., smjesa 1-joddiamantana (**19**) (0,166 g, 0,53 mmol), 4-hidroksidiamantana (**3**) (0,108 g, 0,53 mmol) i DABCO baze (0,090 g, 0,80 mmol) miješana je u staklenoj posudici 24 h pri 160 °C. Nakon hlađenja, reakcijska smjesa obrađena je prema općem postupku te pročišćena kolonskom kromatografijom na aloksu uz eluiranje *n*-heksanom. Dobiveno je 72 mg (35 %) produkta u obliku bijele krutine.

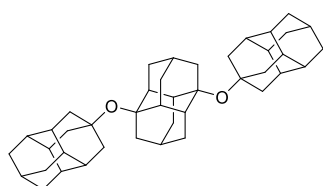


28

1-diamantil-4-diamantil-eter (28): 0,072 g (35 %); *t.t.*: 236-238 °C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 2,08 (br s, 3H), 1,89-1,84 (m, 15H), 1,78-1,74 (m, 1H), 1,72-1,68 (m, 9H), 1,60-1,57 (m, 6H); ¹³C NMR (75 MHz,

CDCl₃) δ /ppm: 76,8 (1C), 73,2 (1C), 45,8 (CH₂, 3C), 45,5 (CH₂, 1C), 43,6 (CH, 2C), 40,3 (CH, 2C), 40,1 (CH, 3C), 38,5 (CH₂, 1C), 37,7 (CH₂, 2C), 37,3 (CH₂, 3C), 36,8 (CH, 1C), 36,7 (CH, 3C), 33,0 (CH₂, 2C), 30,5 (CH, 1C), 25,7 (CH, 1C), 25,6 (CH, 1C); **IR** (*neat*), $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 2897, 2869, 2846, 1458, 1440, 1341, 1251, 1104, 1049, 945; **MS** (EI) m/z : 390,3 (M^+); **HRMS-MALDI** izračunato za [C₂₈H₃₈O]⁺ 390,2923, opaženo 390,2915.

3.3.2.2. Pokušaj priprave 1,6-bis(4-diamantiloksi)diamantana (35)

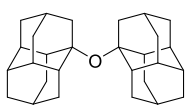


35

Prema općem postupku opisanom u § 3.3.2., smjesa 1,6-dijoddiamantana (**21**) (0,220 g, 0,5 mmol), 4-hidroksidiamantana (**3**) (0,204 g, 1 mmol) i DABCO baze (0,168 g, 1,5 mmol) miješana je u staklenoj posudici 24 h pri 260 °C. Nakon hlađenja, reakcijska smjesa obrađena je prema općem postupku te pročišćena kromatografijom na stupcu aloksa uz eluiranje *n*-heksanom. Željeni produkt nije izoliran.

3.3.2.3. Priprava 1,1-didiamantil-etera (36)

Prema općem postupku opisanom u § 3.3.2., smjesa 1-joddiamantana (**19**) (0,140 g, 0,45 mmol), 1-hidroksidiamantana (**2**) (0,092 g, 0,45 mmol) i DABCO baze (0,076 g, 0,68 mmol) miješana je u staklenoj posudici 24 h pri 160 °C. Nakon hlađenja, reakcijska smjesa obrađena je prema općem postupku te pročišćena kolonskom kromatografijom na aloksu uz eluiranje heksanom. Dobiveno je 70 mg (40 %) produkta u obliku bijele krutine.

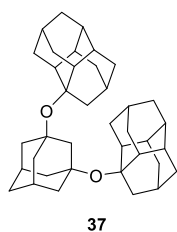


36

1,1-didiamantil-eter (36): 0,070 g (40 %); **t.t.**: 276-278 °C; **¹H NMR** (600 MHz, CDCl₃) δ /ppm: 2,38 (d, $J = 12,6$ Hz, 4H), 2,03-1,99 (m, 2H), 1,96-1,93 (m, 4H), 1,91-1,86 (m, 8H), 1,70-1,66 (m, 2H), 1,66-1,61 (m, 9H), 1,60-1,55 (m, 5H), 1,30 (d, $J = 12,6$ Hz, 4H); **¹³C NMR** (150 MHz, CDCl₃) δ /ppm: 76,5 (C, 2C), 44,5 (CH₂, 2C), 43,8 (CH, 4C), 40,3 (CH, 4C), 38,6 (CH₂, 2C), 37,8 (CH₂, 4C), 36,9 (CH, 2C), 33,1 (CH₂, 4C), 30,5 (CH, 2C), 25,7 (CH, 2C). **IR** (*neat*), $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 2902, 2848, 1459, 1437, 1373, 1341, 1288, 1160, 1104, 1047, 1036, 944; **MS** (EI) m/z : 390,3 (M^+); **HRMS-MALDI** izračunato za [C₂₈H₃₈O]⁺ 390,2923, opaženo 390,2908.

3.3.2.4. Priprava 1,3-bis(1-diamantiloksi)adamantana (37)

Prema općem postupku opisanom u § 3.3.2., smjesa 1-joddiamantana **19** (0,314 g, 1 mmol), 1,3-dihidroksiadamantana **30** (0,085 g, 0,5 mmol), i DABCO baze (0,085 g, 0,75 mmol) miješana je u staklenoj posudici 120 h pri 160 °C. Nakon hlađenja na s. t. reakcijska smjesa prebačena je u Erlenmayerovu tikvicu uz pomoć CH₂Cl₂ te sonificirana na ultrazvučnoj kupelji pri čemu je uočen sitni netopljivi talog. Tijekom obrade prema općem postupku, na granici faza vodenog i CH₂Cl₂ sloja taloži bijela krutina. Organska faza je sakupljena i osušena nad Na₂SO₄, a otapalo uklonjeno uparavanjem na rotacijskom uparivaču. Plinskom i tankoslojnom kromatografijom potvrđeno je prisustvo neizreagiranih reaktanata dok željeni spoj nije uočen. Krutina zaostala u vodenoj fazi izolirana je filtracijom kroz sinter lijevak poroznosti 5 te isprana vodom, CH₃OH, CH₂Cl₂ i *n*-heksanom pri čemu je zaostalo 50 mg (18 %) sitnog bijelog taloga. Čisti produkt otapa se u vrućem CHCl₃ i vrućem toluenu.

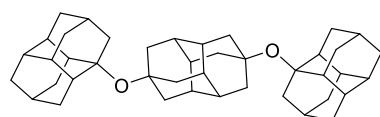


37

1,3-bis(1-diamantiloksi)adamantan (37): 0,050 g (18 %); *t.t.*: 271–273 °C; ¹H NMR (300 MHz, toluen-*d*₈, 80 °C) δ/ppm: 2,60-2,51 (m, 4H), 2,22 (br s, 3H), 1,96 (br s, 6H), 1,91-1,72 (m, 17H), 1,66-1,61 (m, 4H), 1,61-1,46 (m, 10H), 1,43-1,26 (m, 8H); ¹³C NMR (75 MHz, toluen-*d*₈, 80 °C) δ/ppm: 77,1 (C, 2C), 76,3 (C, 2C), 45,9 (CH₂, 2C), 44,8 (CH₂, 4C), 44,2 (CH, 4C), 40,7 (CH, 4C), 38,9 (CH, 2C), 38,1 (CH₂, 4C), 37,3 (CH, 2C), 35,9 (CH₂, 1C), 35,5 (CH₂, 1C), 33,5 (CH₂, 4C), 32,3 (CH, 2C), 30,9 (CH, 2C), 26,2 (CH₂, 2C); **IR** (*neat*), $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 2909, 2883, 2850, 1460, 1433, 1377, 1340, 1301, 1136, 1117, 1106, 1051, 1036, 974, 914; **HRMS-MALDI** izračunato za [C₃₈H₅₂O₂Na]⁺ 563.3865, opaženo 563.3860.

3.3.2.5. Priprava 4,9-bis(1-diamantiloksi)diamantana (38)

Prema općem postupku opisanom u § 3.3.2., smjesa 1-joddiamantana (**19**) (0,283 g, 0,9 mmol), 4,9-dihidroksdiamantana (**4**) (0,100 g, 0,45 mmol) i DABCO baze (0,076 g, 0,68 mmol) miješana je u staklenoj posudici 120 h pri 160 °C. Nakon hlađenja i otvaranja reakcijske posude uočena je sublimacija dijela reakcijske smjese na čep posudice. Analizom sublimata i smjese zaostale u posudici plinskom kromatografijom uočeno je da se njihov sastav ne razlikuje. Smjesa je pročišćena kolonskom kromatografijom na aloksu uz eluiranje u CH₂Cl₂ pri čemu je izolirano 100 mg (37 %) bijelog praškastog produkta.



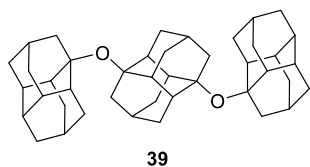
38

4,9-bis(1-diamantiloksi)diamantan (38): 0,100 g (37 %); *t.t.*: > 300 °C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 2,91-2,85 (m,

2H), 2,66-2,54 (m, 1H), 2,52-2,35 (m, 3H), 2,23 (br s, 2H), 2,19-1,89 (m, 6H), 2,88-1,56 (m, 41H), 1,42-1,26 (m, 1H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ /ppm: 77,2 (C, 2C), 67,7 (C, 2C), 55,9 (CH_2 , 2C), 48,3 (CH, 6C), 41,3 (CH, 4C), 39,4 (CH_2 , 2C), 38,4 (CH_2 , 4C), 37,6 (CH_2 , 6C), 37,5 (CH_2 , 4C), 36,9 (CH, 2C), 31,9 (CH, 2C), 25,9 (CH, 4C), 25,6 (CH, 2C); **IR** (*neat*), $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 2902, 2886, 1461, 1340, 1245, 1091, 1047, 965, 612; **HRMS-MALDI** izračunato za $[\text{C}_{42}\text{H}_{56}\text{O}_2\text{Na}]^+$ 615,4178, opaženo 615,4175.

3.3.2.6. Priprava 1,6-bis(1-diamantiloksi)diamantana (**39**)

Prema općem postupku opisanom u § 3.3.2., smjesa 1-hidroksidiamantana (**2**) (0,090 g, 0,44 mmol), 1,6-dijoddiamantana (**21**) (0,100 g, 0,22 mmol) i DABCO baze (0,074 g, 0,66 mmol) miješana je u dioksanu 24 h pri temperaturi refluksa. Nakon hlađenja reakcijska smjesa suspendirana je u CHCl_3 , a netopljivi talog izoliran filtracijom kroz sinter lijevka poroznosti 5. Talog je ispiran H_2O , CHCl_3 i CH_3OH da se uklone zaostali neizreagirani reaktanti te potom osušen na zraku. Dobiveno je 22 mg (17 %) bijelog praškastog produkta koji se jako slabo topi u vrućem DMSO-u te stoga nije bilo moguće snimiti NMR spektre zadovoljavajuće kvalitete.



1,6-bis(1-diamantiloksi)diamantan (**39**): 0,022 g (17 %); **t.t.:** > 300 °C; **IR** (*neat*), $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 2930, 2895, 2858, 1441, 1338, 1340, 1280, 1065, 1048, 975, 937, 778, 684; **HRMS-MALDI** izračunato za $[\text{C}_{42}\text{H}_{56}\text{O}_2\text{Na}]^+$ 615,4178, opaženo 615,4180.

3.4. Mehanokemijska sinteza diamantoidnih etera

3.4.1. Opće napomene

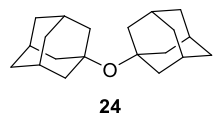
Reakcije mljevenja provedene su pomoću InSolido Technologies kugličnog vibracijskog mlina korištenjem teflonske posudice zapremnine 10 mL. Dvije čelične kuglice promjera 7 mm i mase 1,4 g korištene su za mljevenje reakcijske smjese. Sve reakcije provedene su pri frekvenciji od 30 Hz, a vrijeme mljevenja variralo je od 1 sata do 6 sati. Teflonske posudice bile su umetnute u aluminijski nosač prilagođen za mljevenje pri povišenim temperaturama. Temperaturno-kontrolirano mljevenje postignuto je pomoću vanjskog pojasnog grijaača od 75 W i PID regulatora prema literaturno objavljenom postupku.²¹⁰ Optimizacija reakcijskih uvjeta provedena je na 1,1-diadamantil eteru (**24**) te je detaljno opisana u poglavlju 4.1.3. Za praćenje nastajanja produkata korištena je GC-MS analiza za topljive spojeve te IR

spektroskopija i PXRD analiza za slabo topljive uzorke. Svi spojevi okarakterizirani su IR i NMR spektroskopijom.

3.4.2. Opći postupak

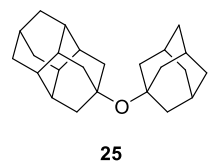
U teflonsku posudicu (10 mL) dodani su odgovarajući diamantoidni jodid (1 mmol), odgovarajući alkohol (1 mmol), K_2CO_3 (3 mmol) ili DABCO (1,5 mmol) te 2 čelične kuglice. Teflonska posudica potom je smještena u aluminijski nosač oko kojeg je postavljen grijači prsten.²¹⁰ Nakon zagrijavanja reakcijske posudice na 200 °C (160 °C kad se kao baza koristio DABCO) pokrenuto je mljevenje na frekvenciji od 30 Hz u trajanju od 3 h. Nakon hlađenja reakcijska smjesa je sakupljena i pročišćena kolonskom kromatografijom na silikagelu ili aloksu pri čemu su izolirani željeni produkti.

3.4.2.1. Priprava 1,1-diamantil-etera (**24**)



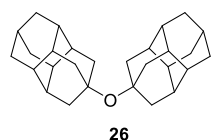
Prema općem postupku opisanom u § 3.4.2., mljevenjem 1-jodadamantana (**15**) (0,139 g, 0,53 mmol), adamantan-1-ola (**6**) (0,080 g, 0,53 mmol) i K_2CO_3 (0,221 g, 1,6 mmol) 3 h pri 200 °C dobiveno je 0,098 g (65 %) čistog produkta. Izolacija produkta provedena je pomoću kolonske kromatografije na silikagelu uz eluiranje *n*-heksanom. Spektroskopska karakterizacija produkta u potpunosti se slaže s karakterizacijom opisanom u § 3.3.1.3.

3.4.2.2. Priprava 1-adamantil-4-diamantil-etera (**25**)



Prema općem postupku opisanom u § 3.4.2., eter **25** dobiven je mljevenjem 4-joddiamantana (**18**) (0,166 g, 0,53 mmol), adamantan-1-ola (**6**) (0,080 g, 0,53 mmol) i K_2CO_3 (0,221 g, 1,6 mmol) 3 h pri 200 °C. Izolacija produkta provedena je pomoću kolonske kromatografije na aloksu (aktivitet V) uz eluiranje *n*-heksanom nakon čega je uslijedila prekrizalizacija iz dietil etera pri čemu je izolirano 0,075 g (42 %) čistog produkta. Spektroskopska karakterizacija produkta u potpunosti se slaže s karakterizacijom opisanom u § 3.3.1.4.

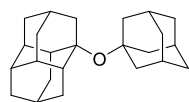
3.4.2.3. Priprava 4,4-didiamantil-etera (**26**)



Prema općem postupku opisanom u § 3.4.2., eter **26** dobiven je mljevenjem 4-joddiamantana (**18**) (0,166 g, 0,53 mmol), 4-hidroksidiamantana (**3**)

(0,108 g, 0,53 mmol) i K_2CO_3 (0,221 g, 1,6 mmol) 3 h pri 200 °C. Izolacija produkta provedena je pomoću kolonske kromatografije na aloksu (aktivitet V) uz eluiranje *n*-heksanom pri čemu je izolirano 0,110 g (53 %) čistog produkta. Spektroskopska karakterizacija produkta u potpunosti se slaže s karakterizacijom opisanoj u § 3.3.1.5.

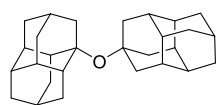
3.4.2.4. Priprava 1-adamantil-1-diamantil-etera (**27**)



27

Prema općem postupku opisanom u § 3.4.2., eter **27** dobiven je mljevenjem 1-joddiamantana (**19**) (0,166 g, 0,53 mmol), adamantan-1-ola (**6**) (0,080 g, 0,53 mmol) i K_2CO_3 (0,221 g, 1,6 mmol) 3 h pri 200 °C. Izolacija produkta provedena je pomoću kolonske kromatografije na aloksu (aktivitet V) uz eluiranje *n*-heksanom te naknadnom prekrizacijom iz dietil etera pri čemu je izolirano 0,095 g (53 %) čistog produkta. Spektroskopska karakterizacija produkta u potpunosti se slaže s karakterizacijom opisanoj u § 3.3.1.6.

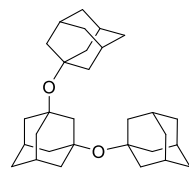
3.4.2.5. Priprava 1-diamantil-4-diamantil-etera (**28**)



28

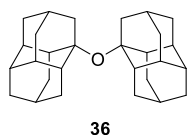
Prema općem postupku opisanom u § 3.4.2., eter **28** dobiven je mljevenjem 1-joddiamantana (**19**) (0,166 g, 0,53 mmol), 4-hidroksidiamantana (**3**) (0,108 g, 0,53 mmol) i K_2CO_3 (0,221 g, 1,6 mmol) 3 h pri 200 °C. Izolacija produkta provedena je pomoću kolonske kromatografije na aloksu (aktivitet V) uz eluiranje *n*-heksanom te naknadnom prekrizacijom iz dietil etera pri čemu je izolirano 0,120 g (58 %) čistog produkta. Spektroskopska karakterizacija produkta u potpunosti se slaže s karakterizacijom opisanoj u § 3.3.2.1.

3.4.2.6. Priprava 1,3-bis(1-adamantiloksi)adamantana (**29**)

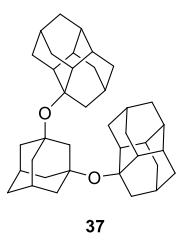


29

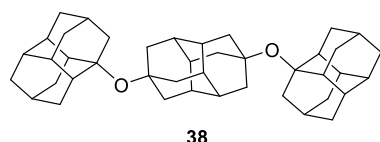
Prema općem postupku opisanom u § 3.4.2., eter **29** dobiven je mljevenjem 1-jodadamantana (**15**) (0,278 g, 1,06 mmol), 1,3-dihidroksiadamantana (**30**) (0,089 g, 0,53 mmol) i K_2CO_3 (0,221 g, 1,6 mmol) 3 h pri 200 °C. Izolacija produkta provedena je suspendiranjem reakcijske smjese u CH_2Cl_2 te filtracijom kroz sinter lijevak poroziteta 5 nakon čega je talog ispran vodom, s CH_2Cl_2 i CH_3OH . Nakon sušenja na zraku dobiveno je 0,046 g (20 %) čistog produkta. Spektroskopska karakterizacija produkta u potpunosti se slaže s karakterizacijom opisanoj u § 3.3.1.8.

3.4.2.7. Priprava 1,1-didiamantil-etera (**36**)

Prema općem postupku opisanom u § 3.4.2., eter **36** dobiven je mljevenjem 1-joddiamantana (**19**) (0,166 g, 0,53 mmol), 1-hidroksidiamantana (**2**) (0,108 g, 0,53 mmol) i K_2CO_3 (0,221 g, 1,6 mmol) 3 h pri 200 °C. Izolacija produkta provedena je pomoću kolonske kromatografije na aloksu (aktivitet V) uz eluiranje *n*-heksanom pri čemu je izolirano 0,121 g (58 %) čistog produkta. Spektroskopska karakterizacija produkta u potpunosti se slaže s karakterizacijom opisanom u § 3.3.2.2.

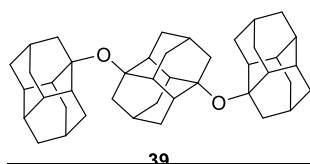
3.4.2.8. Priprava 1,3-bis(1-diamantiloksi)adamantana (**37**)

Prema općem postupku opisanom u § 3.4.2., eter **37** dobiven je mljevenjem 1-joddiamantana (**19**) (0,166 g, 0,53 mmol), 1,3-dihidroksiadamantana (**30**) (0,089 g, 0,53 mmol) i K_2CO_3 (0,221 g, 1,6 mmol) 3 h pri 200 °C. Izolacija produkta provedena je suspendiranjem reakcijske smjese u $CHCl_3$ te filtracijom kroz sinter lijevka 5 nakon čega je talog ispran vodom, s $CHCl_3$ i CH_3OH . Nakon sušenja na zraku dobiveno je 0,043 g (15 %) čistog produkta. Spektroskopska karakterizacija produkta u potpunosti se slaže s karakterizacijom opisanom u § 3.3.2.3.

3.4.2.9. Priprava 4,9-bis(1-diamantiloksi)diamantana (**38**)

Prema općem postupku opisanom u § 3.4.2., eter **38** dobiven je mljevenjem 1-joddiamantana (**19**) (0,314 g, 1 mmol), 4,9-dihidroksidiamantana (**4**) (0,110 g, 0,5 mmol) i DABCO baze (0,084 g, 0,75 mmol) 3 h pri 160 °C. Izolacija produkta provedena je suspendiranjem reakcijske smjese u $CHCl_3$, sonificiranjem u ultrazvučnoj kupelji i filtracijom kroz sinter lijevak poroziteta 5. Zaostali talog ispran je vodom, vrućim $CHCl_3$ i vrućim CH_3OH . Nakon sušenja na zraku dobiveno je 0,140 g (47 %) produkta u obliku svijetlo smeđe krutine. Uzorak je poslan na analizu NMR spektroskopijom u čvrstom stanju.

4,9-bis(1-diamantiloksi)diamantan (**38**): 0,140 g (47 %); *t.t.*: > 300 °C; **IR** (*neat*), ν_{max}/cm^{-1} : 2902, 2869, 1461, 1341, 1245, 1104, 1047, 966, 914, 613.

3.4.2.10. Priprava 1,6-bis(1-diamantiloksi)diamantana (**39**)

Prema općem postupku opisanom u § 3.4.2., eter **39** dobiven je mljevenjem 1,6-dijoddiamantana (**21**) (0,220 g, 0,5 mmol), 1-

hidroksidiamantana (**2**) (0,204 g, 1 mmol) i DABCO baze (0,168 g, 1,5 mmol) 3 h pri 160 °C. Izolacija produkta provedena je suspendiranjem reakcijske smjese u CHCl₃, sonificiranjem u ultrazvučnoj kupelji i filtracijom kroz sinter lijevak poroziteta 5. Zaostali talog ispran je vodom, vrućim CHCl₃ i CH₃OH. Nakon sušenja na zraku dobiveno je 0,017 g (6 %) produkta u obliku žućkasto bijele krutine. Karakterizacija opisana u poglavlju 3.3.2.6.

3.5. Samoorganizacija diamantoidnih etera na čvrstoj podlozi

3.5.1. Tanki slojevi diamantoidnih etera i eksperimenti pretražne tunelirajuće mikroskopije

Eksperimenti pretražne tunelirajuće mikroskopije (engl. *scanning tunneling microscopy*, STM) provedeni su na granici faza tekuće/kruto na instrumentu MultiMode8 (Bruker) koristeći Pt/Ir vrhove promjera 0,25 mm (Bruker). Za provedbu eksperimenata pripremljene su zasićene otopine prve serije diamantoidnih etera (**22**, **23**, **24**, **25** i **27**) u oktan-1-olu. Kao čvrsta podloga korištena je površina visoko orijentiranog pirolitičkog grafita (HOPG) koja je prije samog mjerenja očišćena i zaglađena žarenjem. Na tako pripremljenu površinu nanijeta je kap zasićene otopine odgovarajućeg etera u oktan-1-olu te je provedeno mjerenje. Sva mjerenja provedena su u modu konstantne udaljenosti STM vrha od površine HOPG-a pri okolišnim uvjetima i vlažnosti od 40-50 %. Vrijednosti tunelirajućih struja iznosile su od 0,05 do 1 nA s prednaponom u području od 0,5 do 1 V. Analiza i obrada STM slika provedena je upotrebom NanoScope Analysis 2.0 softvera (Bruker).

3.5.2. Računalna analiza samoorganizacije diamantoidnih etera na čvrstoj površini

Tanki slojevi diamantoidnih etera dobiveni STM mjerenjima dodatno su okarakterizirani računalnom analizom. Početna optimizacija geometrija molekula etera provedena je DFT metodom korištenjem programskog paketa Orca 5.^{211,212} Tako je za geometrijsku optimizaciju svih početnih struktura korištena B3LYP-D3(BJ)/def2-TZVPP razina teorije,^{213,214,215} pri čemu su minimumi dobiveni na plohi potencijalne energije verificirani frekvencijskom analizom.

Optimizacija molekula etera na površini grafita provedena je semi-empirijskom kvantno mehaničkom GFN2-xTB metodom.^{216,217} Površina grafita sastojala se od dva sloja s ukupno 400 ugljikovih atoma te je generirana iz kristalne rešetke grafita. Budući da se STM mjerenjima vizualizira elektronska gustoća molekula prisutnih na površini, izračunata je i

raspodjela elektronske gustoće za nađene orijentacije etera na površinama, također korištenjem B3LYP-D3(BJ)/def2-TZVPP razine teorije. Simulirane STM slike generirane su iz dobivenih *density cube* datoteka korištenjem *critic2* programa.^{218,219} Prikazi nekovalentnih interakcija (NCI) dobiveni su upotrebom *Multiwfn 3.6*²²⁰ programa te vizualizirani VMD programom.²²¹

3.6. Samoorganizacija diamantana i diamantoidnih etera u helijevim nanokapljicama

3.6.1. Analiza tehnikom helijevih nanokapljica

Tehnika helijevih nanokapljica (HNK) korištena je za ispitivanje samoorganizacije diamantoidnih derivata u kondenziranoj fazi. Ispitivani su uzorci diamantana (**1**) te etera **24**, **27** i **32**. Za dobivanje HNK korištena je posebno dizajnirana aparatura (slika 19, § 2.5) u kojoj se helij visoke čistoće (99,9999 %) hladi na temperaturu ispod 20 K te pomoću 5 μm mlaznice ekspandira u visoki vakuum.^{195,198} Pri ovim uvjetima dolazi do kondenzacije plinovitog helija u superfluidne kapljice različitih dimenzija. Pri korištenim uvjetima ekspanzije ($p_{\text{He}} = 60$ bar, $T_{\text{He}} = 11,5\text{-}12,5$ K) nastaju kapljice promjera 40-60 nm koje se sastoje od 1×10^6 do 3×10^6 atoma helija. Tako generirane kapljice dodatno se hlade na temperaturu od približno 0,4 K te prolaze kroz komoru u kojoj se nalaze molekule ispitivanog uzorka u plinovitom stanju. Sudarom HNK s molekulama uzorka nastaju njihovi klasteri različitih veličina koji se dalje analiziraju masenom spektrometrijom vremena leta (engl. *Time-of-flight mass spectrometry*, TOF-MS). Maseni spektri nastali ovom tehnikom snimljeni su na reflektoru KAESDORF RTF50 masenom spektrometru. Korištena je struja emisije od 6,8 μA te energija ionizacije od 90 eV. Analiza prikupljenih podataka provedena je korištenjem programskih paketa Matlab (pretvorba binarnih datoteka s TOF-MS-a u ascii datoteke) i Origin (vizualizacija masenih spektara).

3.7. Samoorganizacija diamantoidnih etera u čvrstoj fazi

3.7.1. Difrakcija rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu

Podatci difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu (SCXRD) prikupljeni su na Oxford Diffraction Xcalibur Nova instrumentu opremljenom s Ruby CCD detektorom. Korišteno je Cu $K\alpha$ rendgensko zračenje valne duljine $\lambda=1,5412$ Å. U slučaju

niskotemperaturnih eksperimenata korišten je dodatni Oxford CryoJet instrument koji koristi hlađenje tekućim dušikom. Jedinični kristali diamantoidnih etera dobiveni su tehnikom sporog isparavanja otapala (**23** i **27** iz *n*-heksana, **24** iz *n*-pentana, **25** i **32** iz 1,4-dioksana, **26** iz smjese THF/CH₂Cl₂, **28** iz smjese Et₂O/CH₂Cl₂, **29** iz THF-a te **36** iz Et₂O). Tijekom prikupljanja podataka, kristali su čuvani na sobnoj temperaturi, osim kristala spoja **23** koji su čuvani na 160 K. Jedinični kristali većih diamantoidnih etera nisu dobiveni zbog jako slabe topljivosti tih derivata. Strukture iz podataka na jediničnom kristalu su određene i utočnjene pomoću SHELXL paketa.²²²

3.8. Polimorfija diamantoidnih etera

3.8.1. Polimorfi etera **27**

Zagrijavanjem 5 mg uzorka etera **27** (polimorf α) u DSC eksperimentu dobivena su dva endoterma s maksimumima na 137 °C i na 149 °C. DSC eksperiment proveden je pomoću instrumenta Simultaneous Thermal Analyzer 6000 (PerkinElmer, Inc.) u posudici od platine koja nije bila hermetički zatvorena. Uzorak je zagrijavan brzinom od 10 °C/min u atmosferi dušika protoka 20 mL/min. Eksperiment je ponovljen s 50 mg spoja **27** te je uzorak zagrijan do 143 °C (nakon prvog endoterma) nakon čega je grijanje zaustavljeno. Uzorak je sakupljen te je provedena PXRD analiza pomoću koje je ustanovljeno da je dobivena nova kristalna faza nazvana polimorf β . Za određivanje kristalne strukture novog polimorfa pomoću SCXRD eksperimenta, β je prekrizaliziran otapanjem 6-7 mg spoja u 1,5 mL THF-a.

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Uvod

Poznato je da funkcionalizirani diamantoidi pokazuju tendenciju samoudruživanja na različitim površinama pri čemu tvore uniformne i homogene nanoslojeve s iznimnim elektronskim svojstvima.^{6,66,189,223} Računalne studije pokazale su da se elektronska svojstva diamantoidnih derivata mogu dodatno poboljšati dopiranjem diamantoida elektronegativnim atomima.⁹ Osim toga, zbog svoje rigidnosti, različitih oblika i visoke termodinamičke stabilnosti, diamantoidni kavezi predstavljaju izrazito atraktivne gradivne blokove za dizajn novih nanomaterijala. Navedene spoznaje bile su glavna motivacija za sintezu nove generacije diamantoidnih derivata koji bi se sastojali od diamantoidnih kaveza direktno povezanih kisikovim atomom. Jedini poznati primjer takvog spoja je bis-adamantilni eter **24**.^{10,135-139}

U okviru ove doktorske disertacije provedena je sinteza novih tercijarnih diamantoidnih etera koji se sastoje od dva ili tri diamantoidna kaveza direktno povezana kisikovim atomom. Glavni izazov u sintezi ovakvih etera predstavljaju sterički efekti uzrokovani voluminoznim diamantoidnim podjedinicama. Pripravljene eteri sastoje se od adamantanskih, diamantanskih te kombiniranih adamantanskih i diamantanskih podjedinica, međusobno povezanih u apikalnom i medijalnom položaju diamantana. Početni korak u sintezi bila je selektivna funkcionalizacija diamantoidnih kaveza, adamantana i diamantana, pri čemu su pripravljene početni prekursori za kondenzacijske reakcije. U pripravi diamantoidnih etera korištena su dva sintetska pristupa. Prvi, konvencionalni pristup, uključuje modificiranu klasičnu metodu sinteze u otopini koja uz reakcije u različitim otapalima uključuje i reakcije u talini. Drugi sintetski pristup uključuje do sada neistraženu mehanokemijsku sintezu diamantoidnih etera koja se pokazala visoko efikasnom te ekološki znatno prihvatljivijom metodom.

Nakon sinteze novih eterskih derivata cilj je bio ispitati utjecaj Londonovih disperzijskih (LD) interakcija na samoorganizaciju pripremljenih spojeva u dvodimenzijском (2D) i trodimenzijском (3D) okruženju. Naime, poznato je da su diamantoidi, zbog velikog broja C–H veza, dobri donori disperzijske energije. Budući da je učinak disperzijskih interakcija kumulativan, porastom njihovog broja raste i njihova ukupna jakost. Mogućnost predviđanja

načina na koji će se molekule udružiti, razumijevanje procesa samoorganizacije kao i mogućnost upravljanja istim, ključno je u dizajnu novih materijala.

Stoga je naš cilj bio ispitati utjecaj strukturnih karakteristika diamantoidnih etera na njihovu samoorganizaciju kao i utjecaj elektronegativnog kisikovog atoma na orijentaciju molekula prema čvrstoj površini. U okviru ove doktorske disertacije ispitana je samoorganizacija diamantoidnih etera na čvrstoj podlozi, u helijeveim nanokapljicama te u čvrstoj fazi. Za ispitivanje utjecaja LD interakcija na samoorganizaciju etera na površini grafita korištena je STM tehnika u kombinaciji s računalnom analizom. Samoudruživanje u kondenziranoj fazi ispitano je tehnikom helijeveih nanokapljica dok je uvid u slaganje molekula u čvrstoj fazi dobiven iz kristalnih struktura.

U posljednjem dijelu ove doktorske disertacije opisana je opažena polimorfija diamantoidnih etera te su određene strukture dvaju polimorfa etera **27**. Poznavanje polimorfnih struktura diamantoidnih etera važno je s aspekta primjene ovog tipa spojeva u dizajnu novih nanomaterijala budući da različite čvrste forme mogu imati različita kemijska i fizikalna svojstva.

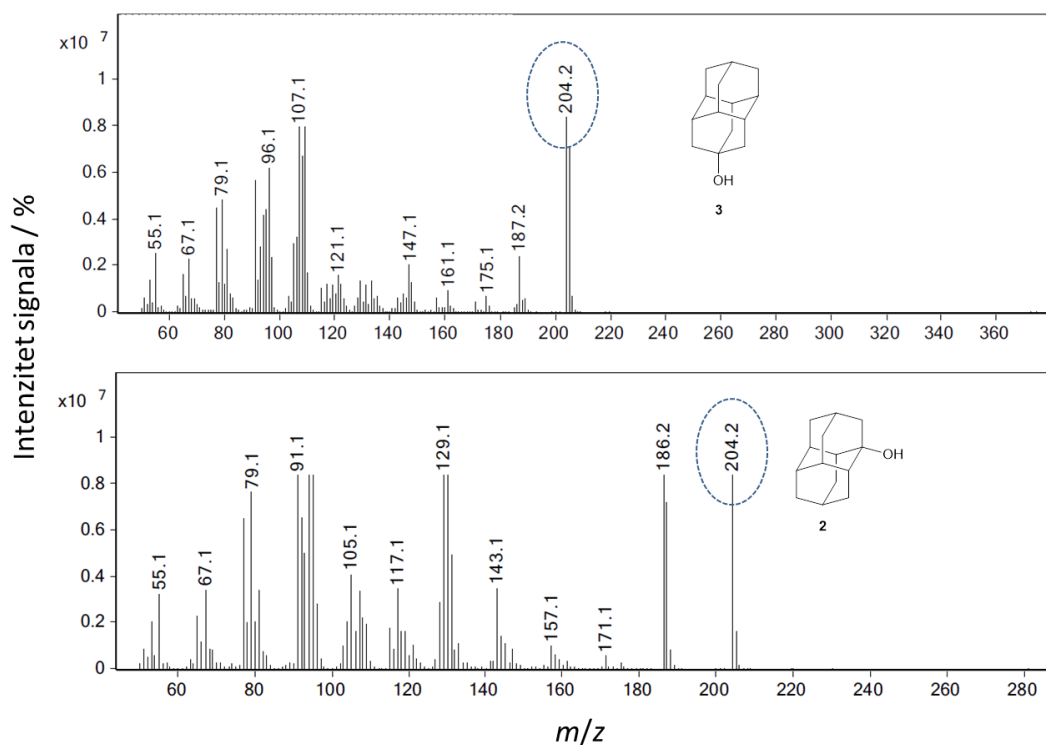
4.1.1. Priprava početnih prekursora za kondenzacijske reakcije

Prvi korak u pripravi diamantoidnih etera uključivao je selektivnu funkcionalizaciju adamantana i diamantana kako bi se pripravili početni prekursori potrebni za kondenzacijske reakcije sinteze etera. Za derivatizaciju ovih dvaju kaveza uglavnom su korištene literaturno opisane metode budući da je selektivno uvođenje različitih skupina u ta dva ugljikovodika do danas jako dobro istraženo. Glavni izazov u ovom koraku sinteze bila je selektivna funkcionalizacija diamantanskog kaveza budući da diamantan posjeduje dvije vrste tercijarnih ugljikovih atoma od kojih su dva u apikalnim položajima 4 i 9 te šest u području središnjeg cikloheksanskog prstena (položaji 1, 2, 6, 7, 11 i 12) koji se nazivaju medijalnim položajima (slika 5 § 2.1.3). Za razliku od diamantana, selektivna funkcionalizacija adamantana znatno je jednostavnija zbog prisutnosti samo jedne vrste tercijarnih i jedne vrste sekundarnih ugljikovih atoma (slika 5 u § 2.1.3).

U okviru ove doktorske disertacije naglasak je bio na pripravi diamantoidnih prekursora sa željenim supstituentima na tercijarnim položajima pri čemu su istraženi različiti pristupi. Direktna derivatizacija diamantanskog kaveza može se postići na više načina pri čemu izbor same metode ovisi o mjestu supstitucije te o kompleksnosti izolacije željenih produkata.

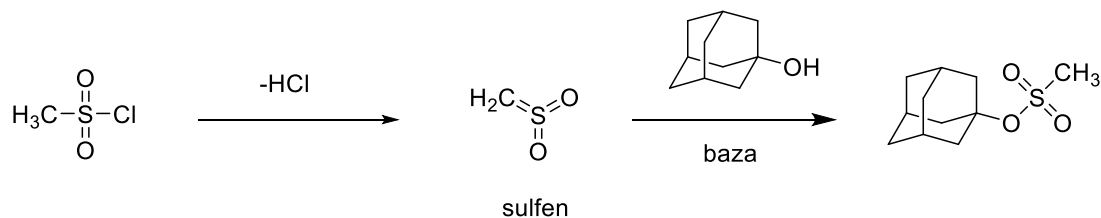
Budući da su hidroksilni derivati jako dobri prekursori za sintezu daljnjih derivata s dobrim izlaznim skupinama, prvi korak u sintezi bila je priprava upravo tih alkohola. Priprava hidroksilnih derivata diamantana provedena je kinetički kontroliranom oksidacijom diamantana s 100 % HNO₃ pri čemu su dobiveni nitroksi-derivati koji su potom hidrolizirani do odgovarajućih alkohola (shema 12 u § 2.2.2).⁹⁴ Ovom metodom dobiven je monosupstituirani alkohol diamantana **2** s hidroksilnom skupinom u medijalnom položaju kao i alkohol **3** supstituiran u apikalnom položaju, a također je dobiven i bis-supstituirani apikalni diol **4**. Osim NMR-om strukture produkata reakcije potvrđene su i GC-MS metodom zbog različite fragmentacije alkohola **2** i **3** (slika 21). Pažljivom kontrolom kinetičkih i termodinamičkih parametara, ovom metodom reakcija je usmjerena ka dobivanju pretežito mono- naspram disupstituiranih hidroksilnih derivata.

Hidroksilni derivati diamantana u medijalnom položaju dobiveni su i hidrolizom odgovarajućih bromida u izvrsnim iskorištenjima. Reakcije su provedene na 1-bromdiamantanu te 1,6-dibromdiamantanu koristeći 1–6 M HCl u smjesi DMF/H₂O. Uloga DMF-a je povećanje topljivosti bromida i alkohola, dok voda ima ulogu nukleofila. Reakcije se odvijaju S_N1 mehanizmom pri čemu protoni iz vodene otopine HCl-a imaju ulogu u ioniziranju bromida te stvaranju karbokationa. Zbog jednostavne izolacije produkta (taloženje izlivanjem reakcijske smjese na led) ova metoda je vrlo korisna za pripravu medijalnih alkohola diamantana. Adamantanski alkohol **6** nije pripremljen iz adamantana već je korišten iz komercijalno dostupnih izvora dok je adamantan-1,3-diol (**30**) prethodno pripremljen (u Laboratoriju za sintetsku organsku kemiju Instituta Ruđer Bošković) hidrolizom 1,3-dibromadamantana.



Slika 21. Fragmentacija monosupstituiranih alkohola **2** i **3** u masenom spektru.

Sljedeći korak sinteze uključivao je pripremu derivata s dobrim izlaznim skupinama pri čemu je naglasak stavljen na pripremu odgovarajućih mesilata,²⁰⁷ bromida¹⁰⁰ i jodida.⁹⁸ Priprema mesilatnih derivata adamantana **5** i diamantana **7** provedena je korištenjem metansulfonil-klorida (MsCl) ili anhidrida metansulfonske kiseline ((MeSO₂)₂O) u prisutnosti TEA. Kad se u reakciji koristi MsCl uz mesilirani produkt nastaje i odgovarajući kloridni derivat kao nusprodukt, ali u malom udjelu u slučaju mesiliranja adamantan-1-ola **6**. Kod mesiliranja diamantan-4-ola **3** reakciju je znatno teže kontrolirati pa kloridni produkt nastaje u rasponu iskorištenja 50–100 %. Razlog nastajanja kloridnih nusprodukata leži u mehanizmu reakcije koji uključuje početnu eliminaciju klorovodika iz mesil-klorida pri čemu nastaje sulfen (shema 18).



Shema 18. Reakcijski mehanizam nastajanja adamantanskog mesilata.

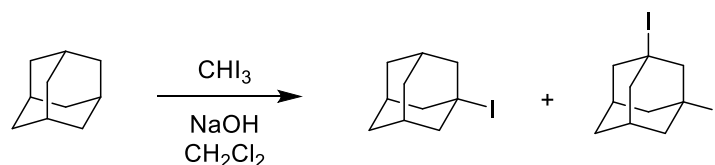
U idućem koraku dolazi do kompetitivne reakcije adicije alkohola na sulfen pri čemu nastaje odgovarajući mesilatni derivat, te supstitucije hidroksilne skupine alkohola s kloridnim ionom iz klorovodika. Upravo iz tog razloga, u reakciji se koristi TEA koji ima zadaću vezivanja kloridnih iona, a što se uočava nastajanjem soli u obliku bijele krutine po stijenkama tikvice. Uz vezivanje kloridnih iona, TEA ima i ulogu nenukleofilne baze jer povećava nukleofilnost alkohola deprotonacijom hidroksilne skupine. Kako bi se spriječilo nastajanje kloridnog nusprodukta, 4-diamantimetansulfonat (**7**) je pripremljen korištenjem $(\text{MeSO}_2)_2\text{O}$ čime je postignuta potpuna konverzija alkohola u mesilat. Također, uočeno je da ishod reakcije u istom vremenu znatno ovisi o koncentraciji otopine u kojoj se reakcija provodi, pri čemu kvantitativnom nastajanju produkta pogoduje koncentriranija otopina. Mesilirani produkti podložni su raspadu pri zagrijavanju zbog čega je važno hladiti reakcijsku smjesu tijekom pripreme spoja te nakon obrade reakcijske smjese otapalo upariti pod sniženim tlakom bez zagrijavanja vodene kupelji. Mesilirani produkti podložni su i autokatalitičkoj hidrolizi u prisutnosti vlage iz zraka te je optimizacija njihove pripreme u kvantitativnom iskorištenju bila važan korak zbog nemogućnosti kromatografskog pročišćavanja takvih spojeva. Zbog steričkih efekata uvođenje voluminozne mesilatne skupine na medijalni položaj diamantanskog kaveza (položaj 1) bilo je neuspješno, dok su elektronski razlozi spriječili uvođenje druge mesilatne skupine na položaj 9 diamantana kako bi se dobio bis-apikalni derivat.

Priprava bromidnih derivata diamantana provedena je na dva načina. Prvi način uključuje direktno bromiranje uz Br_2 pri čemu selektivno nastaju bromidni derivati **10** i **11** u medijalnom položaju diamantana.¹¹⁷ Ova vrsta reakcija odvija se ionskim mehanizmom ($\text{S}_{\text{N}}1$) u kojem brom odcjepljuje vodik s položaja 1 diamantana pri čemu nastaje diamant-1-ilni kation, bromovodik i bromidni ion. Slijedi napad bromida na diamantilni kation te nastaje 1-bromdiamantan (**10**). Monosupstituirani derivat nastaje bromiranjem diamantana pri sobnoj temperaturi nakon 2 sata, dok je za dobivanje 1,6-dibromdiamantana (**11**) reakciju potrebno provoditi 24 sata na temperaturi refluksa. Uslijed egzotermne reakcije dokapavanja broma na diamantan dolazi do zagrijavanja reakcijske smjese zbog čega se taj korak, u slučaju dobivanja monosupstituiranog derivata, odvija uz hlađenje. Zbog induktivnog djelovanja prvog atoma broma, drugi atom broma tijekom nastajanja 1,6-dibromiranog derivata zamjenjuje najdalji mogući vodikov atom, pritom se zadržavajući na središnjem cikloheksanskom prstenu diamantana. Preferirano nastajanje medijalno supstituiranih derivata

posljedica je povoljnije geometrijske pozicije karbokationa koji se u ovom slučaju nalaze blizu geometrijskog centra molekule te su stoga energetske stabilniji u usporedbi s apikalnim analogima.^{60,119} Upravo stoga što su tercijarni karbokationi u medijalnom položaju termodinamički stabilniji od kationa u apikalnom položaju te sekundarnih kationa, u supstitucijskim reakcijama koje se odvijaju ionskim mehanizmom može se postići visoka regioselektivnost.⁵⁸ Kinetičkom kontrolom nukleofilnog napada na medijalni kation može se pak kontrolirati stupanj supstitucije medijalnih položaja. Drugi način pripreme bromidnih derivata diamantana je bilo bromiranje odgovarajućih alkohola korištenjem tionil-bromida.¹³⁰ Ovim načinom moguće je selektivno pripremiti apikalne halogenidne derivate diamantana u visokim iskorištenjima. Reakcija se odvija S_N1 mehanizmom pri čemu u prvom stupnju reakcije nevezni elektroni atoma kisika hidroksilne skupine alkohola napadaju elektrofilni sumpor u molekuli tionil-bromida. Time dolazi do odlaska bromidnog iona koji veže proton iz protonirane hidroksilne skupine pri čemu nastaje bromsulfitni ester i HBr. Kod tercijarnih supstrata dolazi do ionizacije bromsulfitnog estera elektronima iz C–O veze pri čemu nastaje karbokation i bromsulfit. U zadnjem koraku dolazi do odcjepljenja broma iz bromsulfitnog estera koji potom napada prisutni karbokation te nastaju odgovarajući alkilbromid i SO₂. Ovom metodom uspješno su pripremljeni apikalni 4-bromdiamantan (**12**) i 4,9-dibromdiamantan (**13**) u iskorištenju od 98 %. Razlog zbog čega se za dobivanje apikalnih bromida nije koristila izravna metoda bromiranja diamantana uz katalitičku količinu AlBr₃ je nastajanje kompleksne smjese polibromiranih produkata koji se, za razliku od alkohola, vrlo teško kromatografski odvajaju te navedena reakcije stoga nije bila pogodna za dobivanje prekursora na gramskoj skali.

Priprava jodidnih prekursora diamantoida uključivala je direktno jodiranje kaveza korištenjem jodoforma uz kruti NaOH, kao i iz odgovarajućih halogenidnih i hidroksilnih derivata uz HI. Reakcija direktnog jodiranja diamantoida jodoformom odvija se prema literaturno pretpostavljenom mehanizmu koji uključuje bazno kataliziranu reakciju izmjene atoma halogena pri čemu iz jodoforma *in situ* nastaje tetrajodmetan (shema 19).¹¹⁰ Takve reakcije u kojima dolazi do izmjene atoma halogena u bazičnim uvjetima poznate su među polihalogenmetanima.^{224,225} Reakcija je radikalskog tipa i odvija se lančano uz nastajanje alkilnih umjesto halogenih radikala. U inicijacijskom stupnju reakcije dolazi do prijenosa elektrona (engl. *Single Electron Transfer*, SET) s OH⁻ iona na tetrajodmetan pri čemu nastaje tetrajodmetanski radikal-anion koji daljnjom dekompozicijom daje trijodmetilni radikal

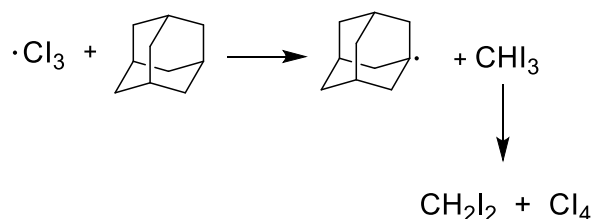
(shema 19). Nastali trijodmetilni radikal odcjepljuje vodik s adamantana pri čemu nastaje adamant-1-ilni radikal uz regeneraciju jodoforma. Ponovnim uravnoteživanjem iz jodoforma nastaju metilen-dijodid i Cl_4 . Adamantilni radikal nastao u inicijacijskom stupnju potom reagira s Cl_4 te daje 1-jodadamantan (**15**) i trijodmetilni radikal čime se dalje nastavlja lančana reakcija. Propagacijskom reakcijom dalje nastaje i 1,3-dijodadamantan (**16**). Ovom metodom nastalo je 41 % spoja **15** te 8 % spoja **16** dok je ostatak većinom neizreagirani adamantan. Ista reakcija provedena je i na diamantanu pri čemu je omjer dobivenih monojodiranih produkata bio približno jednak. Uz apikalni jodid **18** i medijalni jodid **19**, u vrlo malom postotku (2 % prema GC-MS-u) dobiven je i jodid na sekundarnom položaju diamantana. Analogno jodiranju adamantana i u ovom slučaju je zaostalo jako puno neizreagiralog diamantana pri čemu je reakcija provedena dok se sav jodoform nije potrošio. Iako se korištenjem alkilnih radikala u direktnom halogeniranju diamantoida postiže djelomična selektivnost, izolacija željenih produkata je znatno zahtjevnija zbog vrlo sličnog ponašanja halogenidnih derivata kod odvajanja na kolonskoj kromatografiji. Osim toga, reakcije su dugotrajne i ne dolazi do potpune konverzije reaktanata u produkte čime je efikasnost cijele metode niska. Iz navedenih razloga, opisani radikalski način pripreme halogenidnih derivata nije dalje korišten u okviru ove doktorske disertacije.



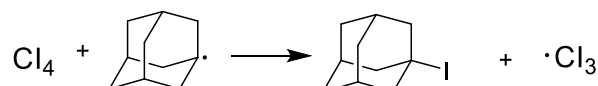
1. inicijacija



2. aktivacija



3. halogeniranje/propagacija



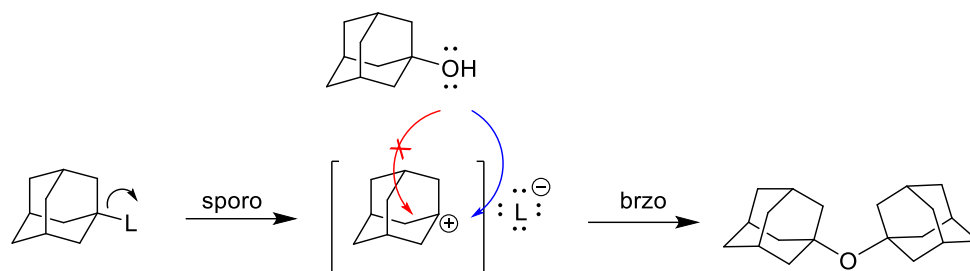
Shema 19. Pretpostavljeni mehanizam jodiranja adamantana u bazičnim uvjetima.

Reakcijom odgovarajućih bromidnih i hidroksilnih derivata s koncentriranom jodovodičnom kiselinom postignuto je znatno selektivnije dobivanje jodidnih derivata diamantoida.²²⁶ Reakcija se odvija S_N1 mehanizmom gdje u prvom koraku dolazi do ionizacije ili protoniranja bromida odnosno hidroksilne skupine pri čemu nastaje diamantoidni karbokation. Jodidni ion iz otopine zatim napada karbokation te nastaje odgovarajući jodderivat diamantoida. Ovom metodom dobiveni su 1-jodadamantan (**15**), 4-joddiamantan (**18**), 1-joddiamantan (**19**) te 1,6-dijoddiamantan (**21**) u kvantitativnim iskorištenjima ukoliko je reakcija provedena iz početnih alkohola, te nešto nižim iskorištenjima ukoliko su korišteni bromidi. Bromidni ion je jača baza, a time i lošija izlazna skupina od vode. Za razliku od diamantana s medijalnim položajem susptituenata kod kojih je reakcija provedena 24 sata, apikalni derivat **18** dobiven je nakon samo 2 sata. Dužim zagrijavanjem apikalnih derivata (bromidnih ili hidroksilnih) u

koncentriranoj HI dolazi do nastajanja smjese 4-joddiamantana (**18**) i polisupstituiranog produkta **20**. Izomerizacija apikalnih derivata diamantoida u kiselim uvjetima poznata je u kemiji diamantoida te je pretpostavka da do izomerizacije dolazi međumolekulskim prijenosom hidrida, kako je ranije opisano u literaturnom dijelu.¹¹⁵ Jodidi su u usporedbi s ostalim halogenidima podložniji hidrolizi u vodenom mediju što je potvrđeno tijekom obrade reakcijske smjese. Ispiranje organskog sloja vodom rezultiralo je nastajanjem odgovarajućih hidroksida. Iz tog razloga obrada reakcijske smjese odnosno uklanjanje viška neizreagirane HI provedeno je isključivo zasićenom otopinom Na₂SO₃.

4.1.2. Priprava diamantoidnih etera konvencionalnom metodom

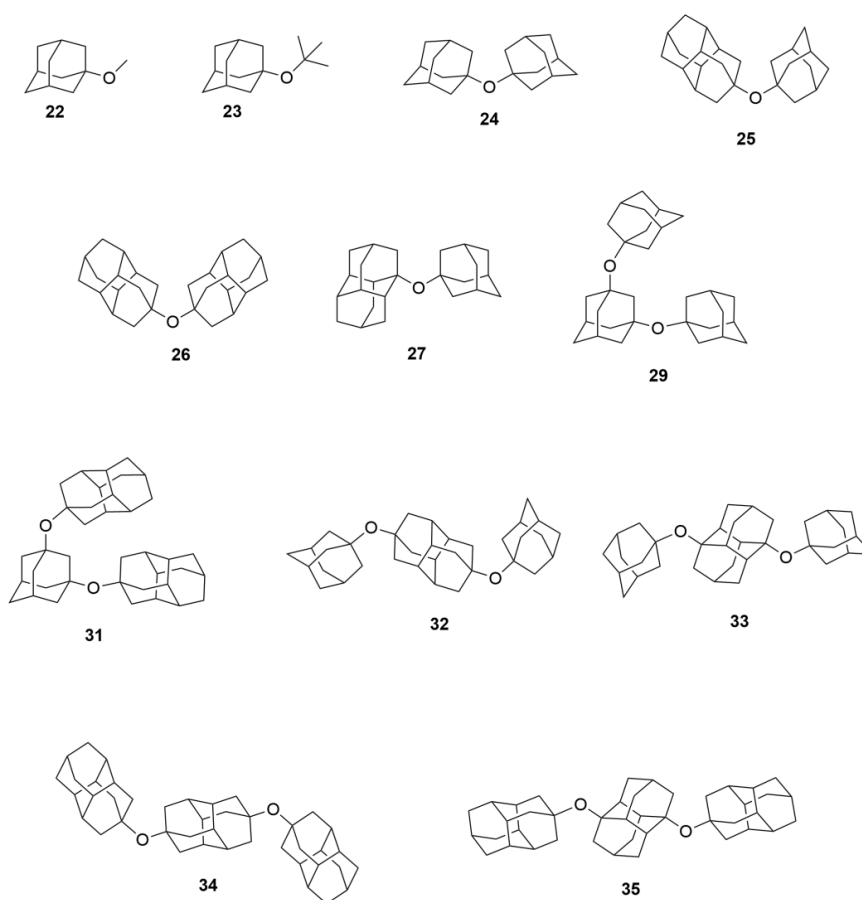
Diamantoidni eteri pripremljeni su kondenzacijskim reakcijama između odgovarajućih diamantoidnih derivata s dobrim izlaznim skupinama i diamantoidnih alkohola. Zbog voluminoznosti diamantoida do napada nukleofila na odgovarajući karbokation može doći samo s prednje strane kaveza pa se priprava diamantoidnih etera odvija S_N1 mehanizmom kao što je prikazano na primjeru nastajanja bis-adamantilnog etera (shema 20).



Shema 20. Prikaz nastajanja bis-adamantilnog etera mehanizmom S_N1.

U konvencionalnom pristupu sintezi korištena su dva slična postupka ovisno o pristupačnosti derivata s dobrom izlaznom skupinom. U prvom postupku, kondenzacijska reakcija provedena je između odgovarajućeg mesilata i alkohola uz korištenje TEA kao nenukleofilne baze. Uloga TEA je deprotoniranje hidroksilne skupine alkohola pri čemu on postaje bolji nukleofil. Optimizacija početnih reakcijskih uvjeta provedena je na adamantanu zbog veće dostupnosti adamantanske jezgre, a time i niže cijene. Reakcije su prvotno provedene klasičnom metodom u otopini pri čemu je problem stvarala sublimacija nižih diamantoidnih derivata po stijenkama hladila. Osim toga, topljivost diamantoidnih derivata ovisi o prisutnoj funkcijskoj skupini, pri čemu se diamantoidni alkoholi dobro otapaju u polarnim protičnim otapalima poput metanola i ostalih alkohola. Protična polarna otapala pogoduju S_N1 reakciji budući da ostvaruju vodikove veze s ionskim specijama koje nastaju u reakciji te tako

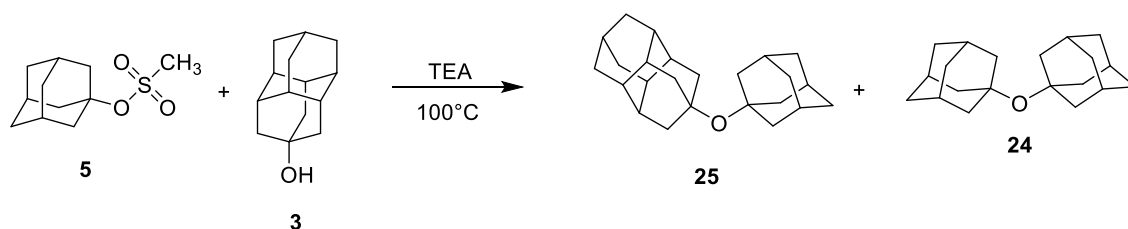
stabiliziraju karbokatione. Međutim, polarna protična otapala također su dobri nukleofili u S_N1 reakciji pa konkuriraju željenom nukleofilu i time utječu na iskorištenje reakcije. Niži derivati diamantoida (uključujući i alkohole) najbolje su topljivi u kloroformu i diklormetanu, no zbog niskih vrelišta ovih otapala iskorištenja reakcija bilo su vrlo niska. Najbolji uvjeti sinteze postignuti su korištenjem TEA uz provođenje reakcije u autoklavu čime je spriječeno isparavanje baze te potisnuta sublimacija reaktanata. Strukture etera čija je sinteza provedena ovim postupkom prikazane su na slici 22.



Slika 22. Strukturne formule diamantoidnih etera čija je sinteza provedena općim postupkom 1.

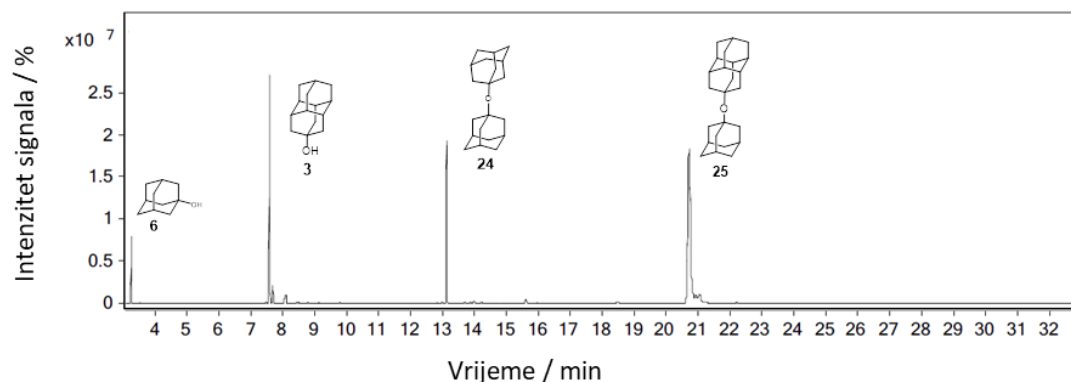
Priprava metilnog etera **22** i *tert*-butilnog etera **23** provedena je klasičnom metodom uz refluks odgovarajućeg alkohola koji je u ovom slučaju služio kao otapalo i nukleofil. Vrijeme provođenja reakcije varira, pri čemu najbrže nastaje bis-adamantilni eter **24** (70 % nakon 4 sata), potom *tert*-butilni eter **23** (87 % nakon 24 sata) i metilni eter **22** (75 % nakon 24 sata) te zatim eteri **27** (59 % nakon 24 sata) i **25** (52 % nakon 24 sata). Dužim provođenjem reakcije u slučaju etera **24** (80 % nakon 24 sata) i **25** (75 % nakon 6,5 dana) postignuta su veća

iskorištenja. Za pripravu ostalih etera ovim postupkom bilo je potrebno minimalno 48 sati kako bi se ostvarila zadovoljavajuća konverzija pri čemu iskorištenja variraju između 25 % i 60 %. U svim reakcijama u kojima je korišten adamantanski metansulfonat **5** dolazi do nastajanja 1,1-diadamantil etera **24** kao posljedica djelomične hidrolize mesilata **5** u adamantanol. Nastajanje nusprodukta **24** predstavljalo je veliki problem tijekom izolacije apikalnog etera **25** zbog njihove izrazito velike strukturne sličnosti (shema 21).

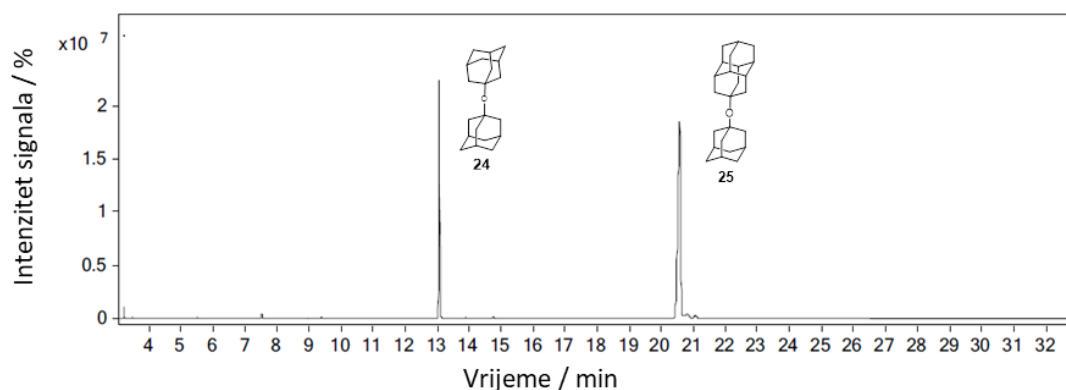


Shema 21. Priprava 1-adamantil-4-diamantilnog etera (**25**) iz adamantanskog metansulfonata **5**.

Početna reakcijska smjesa nakon obrade sastoji se od neizreagiranih adamantan-1-ola **6** (nastao hidrolizom mesilata **5**) i alkohola **3** te etera **24** i **25**, kao što je vidljivo na plinskom kromatogramu prikazanom na slici 23. Kromatografijom na stupcu silikagela uz eluiranje heksanom uspješno su odvojeni početni alkoholi, dok su eteri **24** i **25** izlazili u zajedničkim frakcijama (slika 24). Kromatografsko čišćenje na koloni ponavljano je nekoliko puta te se smjesa dvaju etera nije mogla odvojiti čak ni uz upotrebu stupca silikagela od 1 m. Izolacija etera **25** konačno je postignuta vakuum sublimacijom pri čemu je reakcijska smjesa grijana do 50 °C, dok na višim temperaturama dolazi do raspada etera na početne alkohole. Zbog dugotrajnosti odvajanja smjese etera sublimacijom, daljnje dobivanje etera **25** provođeno je iz 4-diamantylmetansulfonata (**7**).



Slika 23. Plinski kromatogram sirove reakcijske smjese u pripravi etera **25**.



Slika 24. Plinski kromatogram dobiven nakon kolonske kromatografije sirove reakcijske smjese etera **25**.

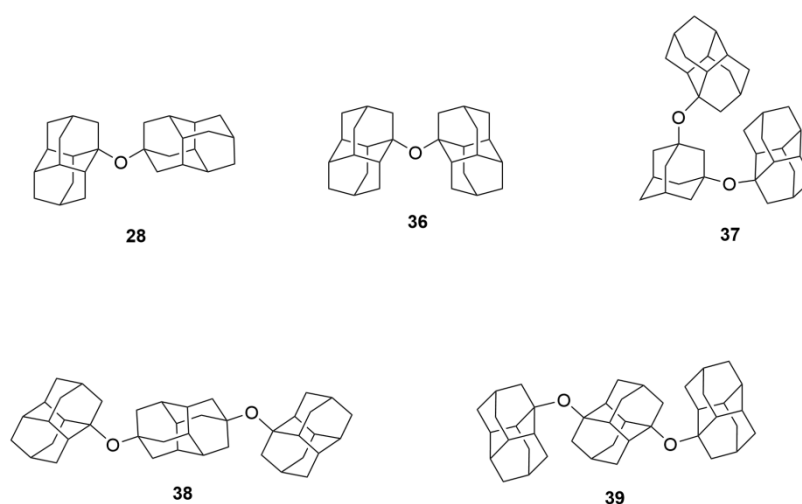
Uvođenje mesilatne skupine, kao što je ranije navedeno, bilo je moguće samo na adamantanu i apikalnom položaju 4 diamantana. Iz tog je razloga korišten drugi postupak za pripravu bis- i tri-diamantanskih derivata s eterskom skupinom isključivo na medijalnim položajima diamantana. U drugom postupku za kondenzacijsku reakciju korišteni su diamantoidni jodidi i alkoholi uz 1,4-diazabiciklo[2.2.2]oktan (DABCO) kao bazu. Optimizacija početnih reakcijskih uvjeta uključivala je pronalaženje optimalne baze za provođenje reakcije pri čemu su glavni rezultati sažeti u tablici 1.

Tablica 1. Optimizacija reakcije kondenzacije adamantan-1-ola i 1-jodadamantana.

Reagens	Temperatura / °C	Vrijeme / h	GC-MS konverzija / %
TEA	100	24	0
AdI + Pd(PPh ₃) ₄ / CH ₂ Cl ₂	180	3	0
AdI + Pd(PPh ₃) ₄ / CH ₂ Cl ₂	110	3	0
AdI + Pd(PPh ₃) ₄ / CH ₂ Cl ₂	110	24	0
Pd(PPh ₃) ₄ / dyglime	110	24	0
Pd(PPh ₃) ₄ / dyglime	160	24	0
K ₂ CO ₃	200	24	0
AdBr + DABCO	180	24	3
AdI + DABCO	180	24	14
AdI + DABCO	180	64	48

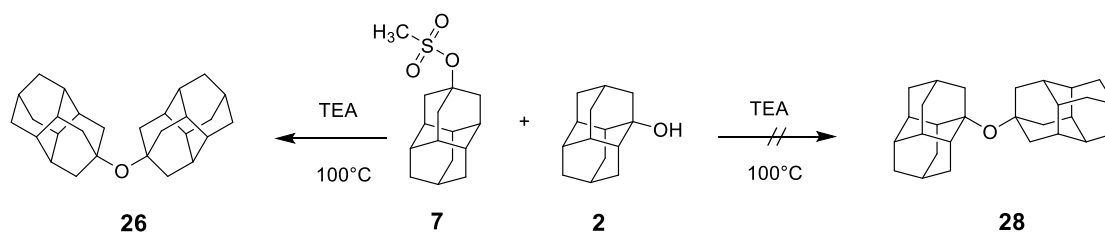


Kao što je vidljivo iz tablice 1, reakcije kondenzacije uz TEA i K_2CO_3 kao baze nisu rezultirale nastajanjem etera. Isti rezultati dobiveni su i korištenjem tetrakis(trifenilfosfin) paladija(0) kao katalizatora neovisno o korištenom otapalu i temperaturi. DABCO baza pokazala se kao najboljom bazom u kondenzaciji 1-jodadamantana i adamantan-1-ola pri čemu duže provođenje reakcije pogoduje većem iskorištenju. U daljnim kondenzacijskim reakcijama pripreve ostalih etera stoga je korištena DABCO baza. Ovom metodom dobiveni su eteri **28** (35 % nakon 24 sata), **36** (40 % nakon 24 sata), **37** (18 % nakon 120 sati), **38** (37 % nakon 120 sati) i eter **39** (17 % nakon 24 sata u dioksanu) čije su strukture prikazane na slici 25.



Slika 25. Strukturne formule diamantoidnih etera dobivenih općim postupkom 2.

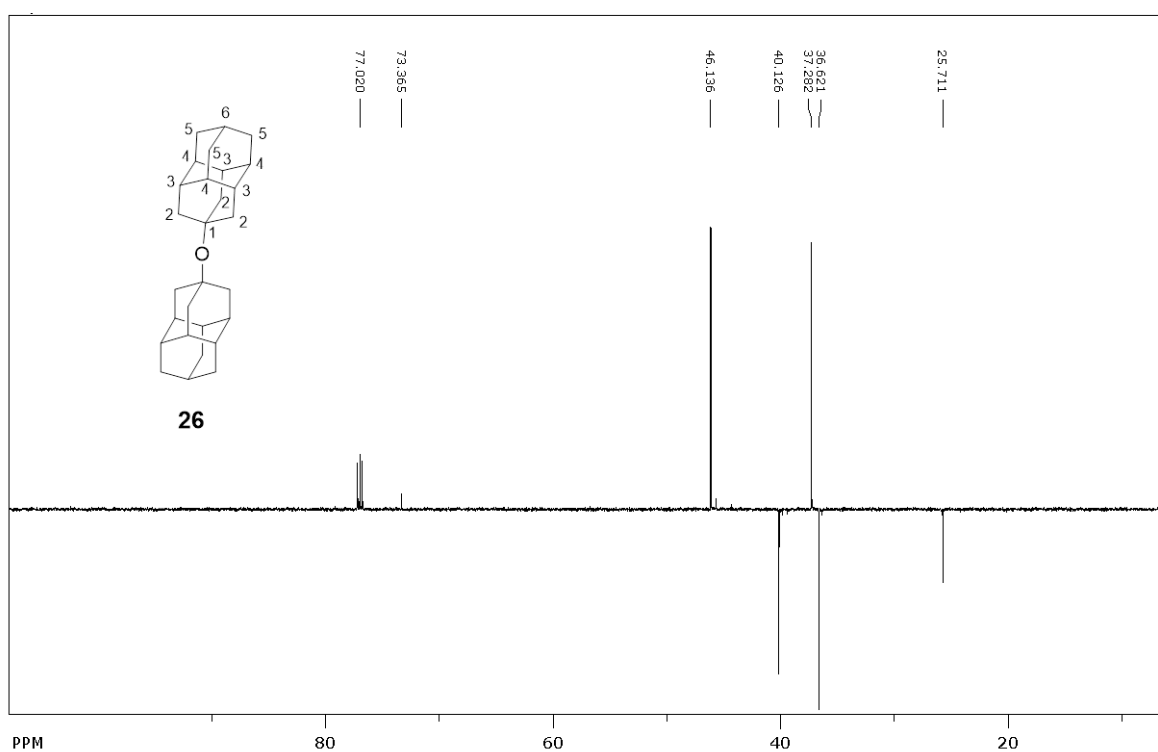
Niža iskorištenja ovih etera vjerojatno su posljedica težeg pristupanja nukleofila sterički zaklonjenijim karbokationima u medijalnom položaju diamantana, što je posebno naglašeno kod spoja **39** kod kojeg su sva tri kaveza međusobno povezana preko medijalnih položaja. U prvom pokušaju sinteze etera **28** korištena je procedura uz TEA i 4-diamantilmetansulfonat (**7**) te adamantan-1-ol (**2**) prema shemi 22.



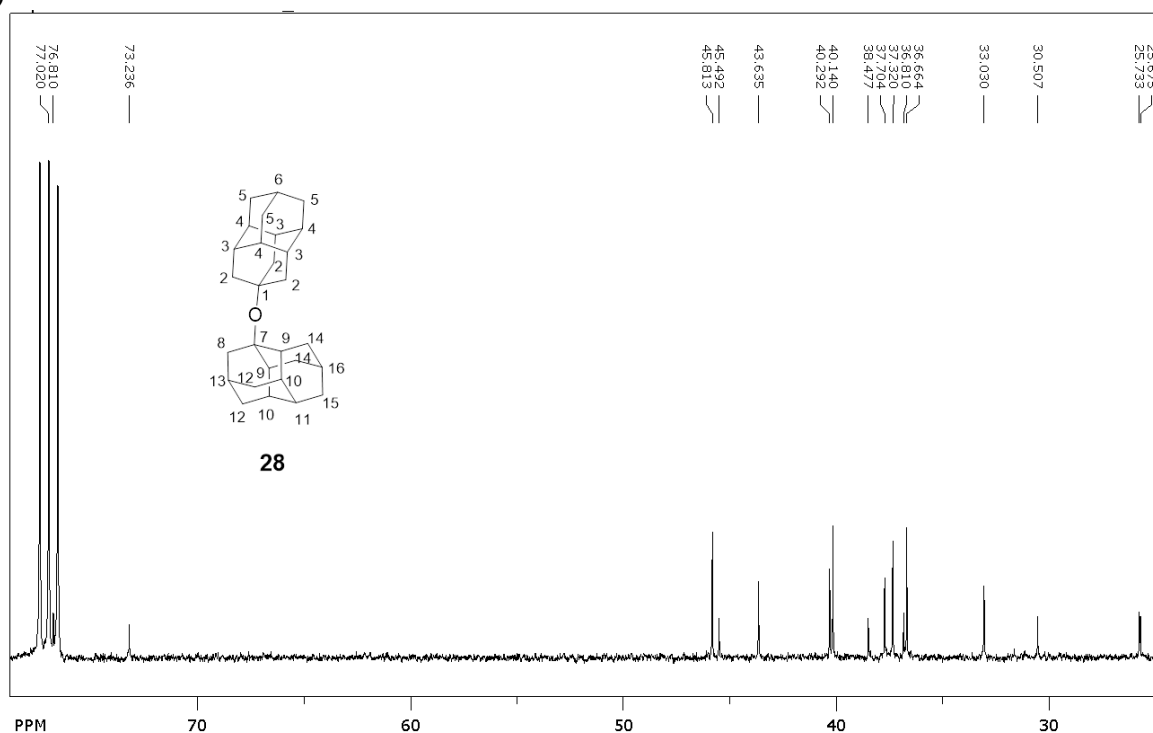
Shema 22. Pokušaj pripreve etera **28** iz mesilata **7** i alkohola **2** uz TEA.

No, umjesto željenog produkta izoliran je bis-apikalni eter **26** kao rezultat hidrolize 4-diamantilmetansulfonata u diamantan-4-ol (**3**) te zatim reakcije s drugom molekulom mesilata **7**. Navedeno se vjerojatno odvija jer struktura etera **26** posjeduje manje steričke smetnje od etera **28** te stoga lakše i brže nastaje u reakciji kondenzacije. Dobivanje etera **26** potvrđeno je ^{13}C NMR spektrom u kojem se uočava samo 6 signala zbog visoke simetrije ovog spoja (slika 26). Nakon pročišćavanja reakcijske smjese kolonskom kromatografijom na aloksu, izolirana je gotovo cijela količina alkohola **2**. Uz navedeno, iz ukupne reakcijske smjese izolirano je i 23 % apikalnog alkohola **3** što potvrđuje pretpostavku o hidrolizi metansulfonata **7** prilikom reakcije.

a)



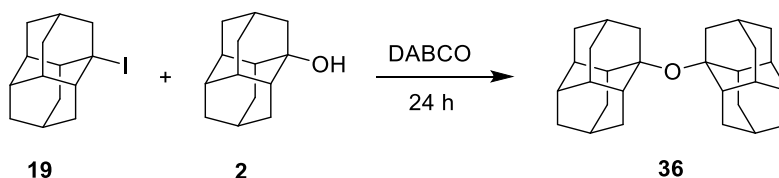
b)

Slika 26. a) APT ¹³C-NMR spektar etera **26**, b) ¹³C NMR spektar etera **28**.

Nakon što je utvrđena optimalna baza za reakciju kondenzacije 1-jodadamantana i adamantan-1-ola, na reakciji pripreme modelnog etera **36** ispitivan je utjecaj otapala uz korištenje reakcijskih uvjeta opisanih u općem postupku 2. Tijekom optimizacije reakcijskih uvjeta korištena su otapala navedena u tablici 2.

Tablica 2. Otapala korištena u optimizaciji pripreme etera **36**.

Otapalo	Tv otapala / °C	Dielektrična konstanta (ε) pri 20 °C	GC-MS konverzija (%)
CHCl ₃	61.2	4.8	2
1,4-dioksan	101	2.3	0
ACN	80.1	37.5	29
DMF	153	36.7	37
Bez otapala			42



Sve reakcije provedene su u autoklavu kako bi se isključio eventualni gubitak reaktanata iz reakcijske smjese sublimacijom. Zbog dobre topljivosti reaktanata u CHCl₃, reakcija je

prvotno provedena u tom otapalu pri čemu je spoj **36** dobiven samo u tragovima. Razlog ovakvog rezultata mogao bi biti u niskoj temperaturi vrenja kloroforma čime se ne postiže dovoljna energija za ionizaciju jodida **19**. Iz tog razloga reakcija je provedena u 1,4-dioksanu čije je vrelište pri 101 °C, a vrijednost dielektrične konstante nešto manja od one za CHCl₃. GC-MS analizom uočeno je da u ovim uvjetima spoj **36** nije nastao niti u tragovima. S obzirom na dobru topljivost reaktanata u 1,4-dioksanu te visoku temperaturu vrenja, pretpostavljeni razlog nenastajanja etera mogla bi biti niska polarnost otapala. U sljedećem koraku, reakcije su provedene u znatno polarnijim otapalima, acetonitrilu i DMF-u pri čemu je uočena puno bolja konverzija reaktanata u produkt. Osim utjecaja polarosti uočeno je da viša temperatura također pogoduje nastanku konačnog produkta. Naposljetku, reakcija je provedena u talini na 150 °C pri čemu je količina dobivenog produkta bila najveća usprkos sublimaciji jednog dijela reaktanata na čep posudice. Navedeni eksperimenti pokazali su da je temperatura ključan faktor u reakciji nastajanja diamantoidnih etera. Tercijarni karbokation diamantana očito je dovoljno stabilan i bez solvatiranja molekulama otapala. Također, poznato je da otapalo često utječe na bazičnost pojedine baze. Tako je primjerice pK_{aH} vrijednost DABCO-a u DMSO-u 9,06 dok je u ACN-u 18,3.²²⁷

Slaba topljivost disupstituiranih diamantoidnih derivata u kombinaciji sa sublimacijom monosupstituiranih derivata znatno je ograničila mogućnosti pripreve trokavezastih diamantoidnih etera. Reakcije provedene u otapalima rezultirale su niskim iskorištenjima dok su visoka tališta reaktanata otežavala provedbu eksperimenata u talini. Uz to, izuzetno loša topljivost produkata nastalih tijekom pripreve trokavezastih etera onemogućila je ili otežala njihovu karakterizaciju otopinskom ¹H i ¹³C NMR spektroskopijom. Stoga je za karakterizaciju nekih od ovih produkata korištena samo HRMS-MALDI spektrometrija i IR spektroskopija. U slučaju topljivosti produkata u vrućim otapalima NMR spektri snimljeni su pri povišenoj temperaturi, no zbog ograničenja obzirom na temperaturu vrelišta otapala, kvaliteta snimljenih spektara je bila prilično loša. To se posebice odnosi na spektre spojeva **34**, **38** i **39**. Priprava etera **35** pokušana je iz 4-diamantimetansulfonata (**7**), 1,6-dihidroksidiamantana (**14**) i TEA u DMF-u na 153 °C, kao i iz 1,6-dijoddiamantana (**21**), diamantan-4-ola (**3**) i DABCO baze na 260 °C. U oba slučaja željeni produkt nije izoliran. Tijekom provođenja reakcije u talini temperatura reakcijske smjese povišena je na 260 °C budući da je tek na toj temperaturi došlo do djelomičnog taljenja reakcijske smjese.

4.1.3. Mehanokemijska priprava diamantoidnih etera

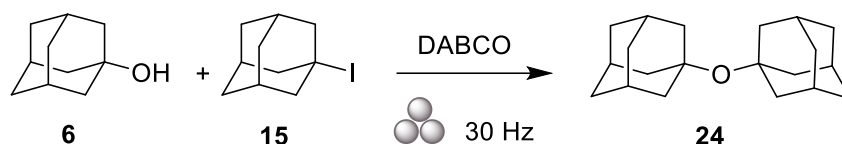
Ograničena topljivost te sublimacija nižih diamantoidnih derivata, čak i pri blago povišenim temperaturama, otežava efikasnu pripremu diamantoidnih etera. Kao posljedica toga, iskorištenja reakcija su niska, posebno u slučaju pripreme većih trokavezastih derivata. U prevladavanju ovih ograničenja priprava diamantoidnih etera provedena je i mehanokemijskim pristupom. Mehanokemija uključuje upotrebu mehaničke energije za provedbu kemijskih reakcija pri čemu se za mljevenje reakcijske smjese koriste kuglice različitih dimenzija.²²⁸ Za pripremu diamantoidnih etera korištene su teflonske posudice zbog inertnosti teflona te dvije čelične kuglice promjera 7 mm čime je postignuta ravnomjerna homogenizacija reakcijske smjese. U okviru ove doktorske disertacije ovom metodom pripravljeno je sedam diamantoidnih etera koji se sastoje od adamantana (eteri **24** i **29**), adamantana i diamantana (eteri **25** i **27**) te samo diamantana (eteri **26**, **28** i **36**). Pronalaženje početnih reakcijskih uvjeta provedeno je na dobivanju 1,1-diadamantilnog etera **24** zbog veće dostupnosti adamantanskog skeleta.

Optimizacija reakcijskih uvjeta uz DABCO bazu

Za optimizaciju reakcijskih uvjeta te praćenje nastajanja produkata korištena je GC-MS analiza. Kako bi se postigli usporedivi rezultati, cijeli sadržaj reakcijske smjese nakon mljevenja suspendiran je u istoj količini CH₂Cl₂, koja je za eter **24** iznosila 7 ml dok je za ostale etere iznosila 15 ml. Kako bi se sve dobro otopilo, reakcijska smjesa sonificirana je na ultrazvučnoj kupelji 5 minuta te profiltrirana kroz Chromafil Xtra CA-20/13 filter (0.20 µm veličine pora) radi uklanjanja neotopljene anorganske baze i dobivanja bistre otopine. Za prvu reakciju korišteni su uvjeti analogni onima korištenim u konvencionalnoj metodi uz DABCO bazu. U tablici 3 nalaze se sažeti rezultati optimizacije reakcijskih uvjeta.

Tablica 3. Optimizacija pripreme etera **24** mljevenjem alkohola **6** i jodida **15** uz DABCO bazu.

Broj reakcije	Vrijeme reakcije/ h	DABCO/ ekv.	Temperatura/ °C	GC-MS konverzija/ %
1	3	1.5	s.t.	0
2	3	1.5	50	0
3	3	1.5	100	1
4	3	1.5	140	48
5	1	1.5	140	10
6	3	1.5	150	60
7	3	3	140	30



Iz tablice 3 može se uočiti da je za nastajanje produkta potrebna temperatura od minimalno 100 °C pri čemu produkt nastaje u tragovima. Znatno povećanje konverzije ostvaruje se povišenjem temperature na 140 °C pri čemu nastaje 48 % produkta, dok daljnje povišenje temperature na 150 °C daje 60 % produkta. Analogna reakcija provedena konvencionalnim pristupom u talini na 180 °C daje 14 % produkta nakon 24 h. Također, dužim mljevenjem reakcijske smjese dolazi do veće konverzije reaktanata u produkt što je posljedica spore ionizacije jodida **15** i nastajanja karbokationa (tablica 3, reakcije 4 i 5). Povećanjem količine DABCO baze pri istoj temperaturi smanjuje se konverzija reaktanata u produkt što bi mogla biti posljedica manjeg broja optimalnih sudara reaktanata te povećane reaktivnosti DABCO baze s jodidom **15**, budući da tijekom analize reakcijske smjese nakon 3 sata mljevenja nije uočena prisutnost 1-jodadamantana (tablica 3, reakcije 4 i 7). Zbog bržeg „nestajanja“ 1-jodadamantana iz reakcijske smjese (uočeno iz plinskih kromatografa), reakcije su provedene i uz suvišak jodida **15** kao što je prikazano u tablici 4.

Tablica 4. Utjecaj suviška 1-jodadamantana i DABCO baze te temperature reakcije na pripravu etera **24**.

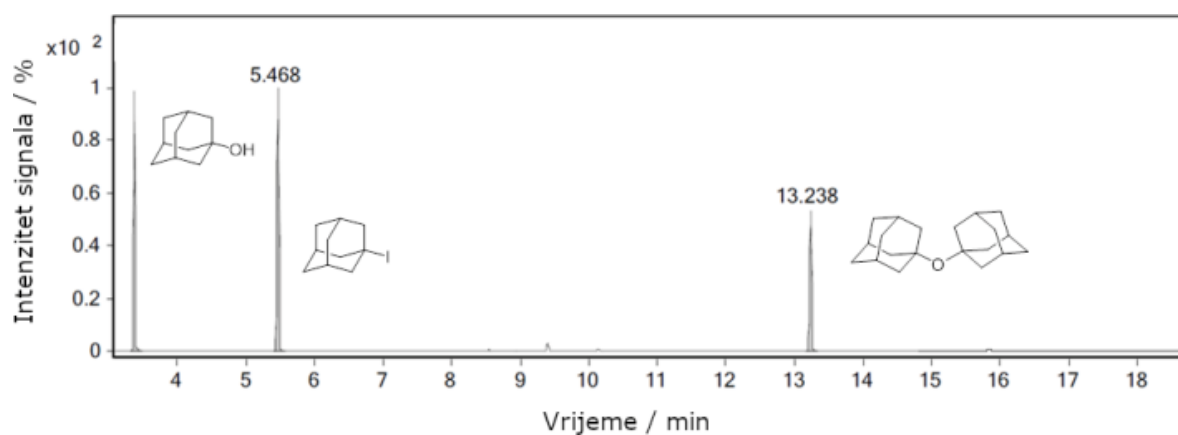
Broj reakcije	1-jodadamantan/ ekv.	Vrijeme reakcije/ h	DABCO/ ekv.	Temperatura/ °C	GC-MS konverzija/ %
8	1.5	3	1.5	150	50
9	1.5	3	1.5	160	64
10	2	3	1.5	140	31
11	1.5	3	1.5	170	<5
12	1.5	3	1.5	180	<5
Kontrolna r.	1	3	1	s.t.	0

Usporedbom rezultata iz tablica 3 i 4 vidljivo je da u istom vremenu trajanja reakcije pri istoj temperaturi reakcija ide bolje bez suviška jodida **15** (tablica 3, reakcija 4 i tablica 4, reakcija 10). Iz reakcija 8 i 9 u tablici 4 potvrđeno je da povišena temperatura, bez obzira na suvišak 1-jodadamantana, pogoduje boljoj konverziji u eter **24**. Ipak, daljnjim povišenjem temperature iznad 160 °C dolazi do naglog pada konverzije u produkt što bi mogla biti posljedica nestabilnosti DABCO baze u mehanokemijskim uvjetima iznad temperature njezinog tališta (156–160 °C). Na kraju, provedena je i kontrolna reakcija mljevenjem 1-jodadamantana i

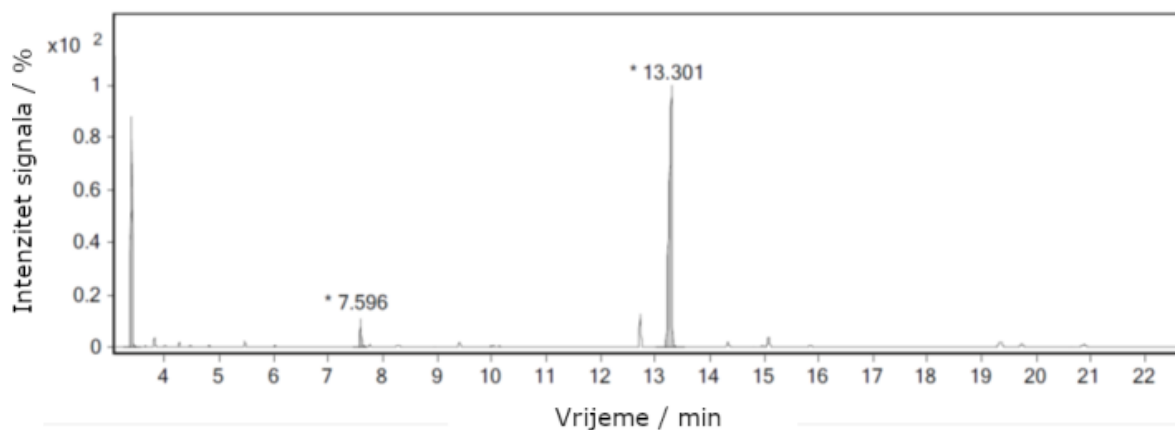
DABCO-a tri sata na sobnoj temperaturi pri čemu je dobiven netopljivi bijeli talog koji za sada nije dalje analiziran.

Optimizacija reakcijskih uvjeta uz K_2CO_3

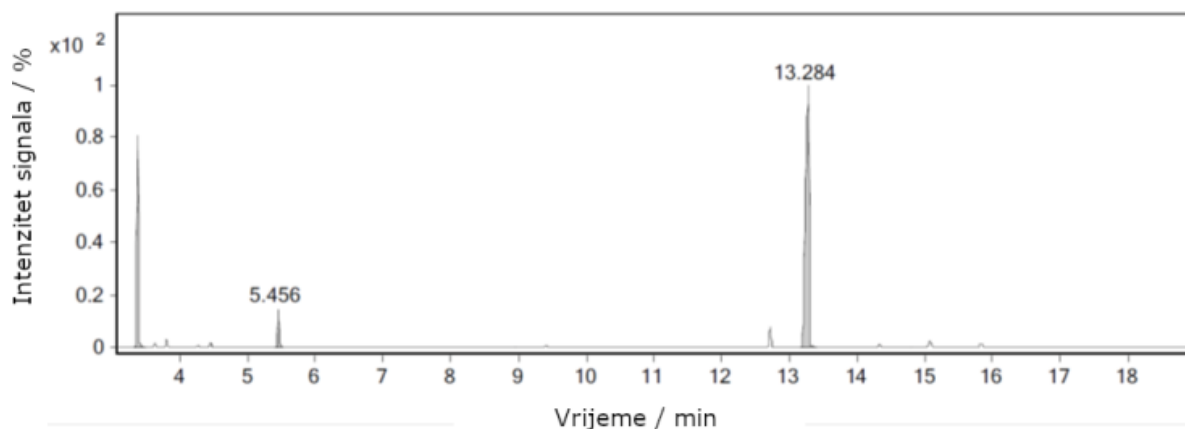
Nakon optimizacije reakcijskih uvjeta uz DABCO bazu ispitane su i druge baze s naglaskom na ekološki prihvatljivije baze. Za optimizaciju reakcijskih uvjeta korištena je K_2CO_3 baza s kojom analogna reakcija u konvencionalnom pristupu nije rezultirala nastankom produkta (tablica 1). U tablici 5 prikazani su parametri korišteni pri optimizaciji reakcijskih uvjeta uz korištenje K_2CO_3 i drugih anorganskih baza. Kao i u slučaju DABCO baze, za nastajanje produkta nužna je povišena temperatura pri čemu mljevenjem na 140 °C nakon 3 h nastaje 24 % produkta prema GC-MS analizi (tablica 5, reakcija 3, slika 27). Povišenjem temperature na 180 °C nastaje 60 % produkta, dok 67 % produkta nastaje daljnjim povišenjem na 200 °C (tablica 5, reakcije 5 i 10, slike 28 i 29). Zbog male razlike u konverziji na 180 °C i 200 °C, daljnja optimizacija reakcijskih uvjeta na bis-adamantilnom eteru **24** provedena je pri 180 °C. Utjecaj količine baze na nastajanje produkta ispitano je mljevenjem reaktanata 3 sata na 180 °C s 1 i 5 ekvivalenta K_2CO_3 . Manja količina baze dovela je do pada konverzije u produkt (tablica 5, reakcija 6) dok je veća količina baze rezultirala jednakom konverzijom kao u slučaju korištenja 3 ekvivalenta baze (tablica 5, reakcija 7).



Slika 27. Plinski kromatogram reakcijske smjese nakon 3 h mljevenja adamantan-1-ola (3,4 min) i 1-jodadamantana (5,5 min) u pripravi spoja **24** (13,2 min) na 140 °C (Tablica 5, reakcija 3).



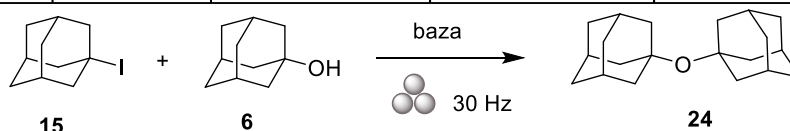
Slika 28. Plinski kromatogram reakcijske smjese nakon 3 h mljevenja adamantan-1-ola (3,4 min) i 1-jodadamantana (5,5 min) u pripravi spoja **24** (13,2 min) na 180 °C (Tablica 5, reakcija 5).



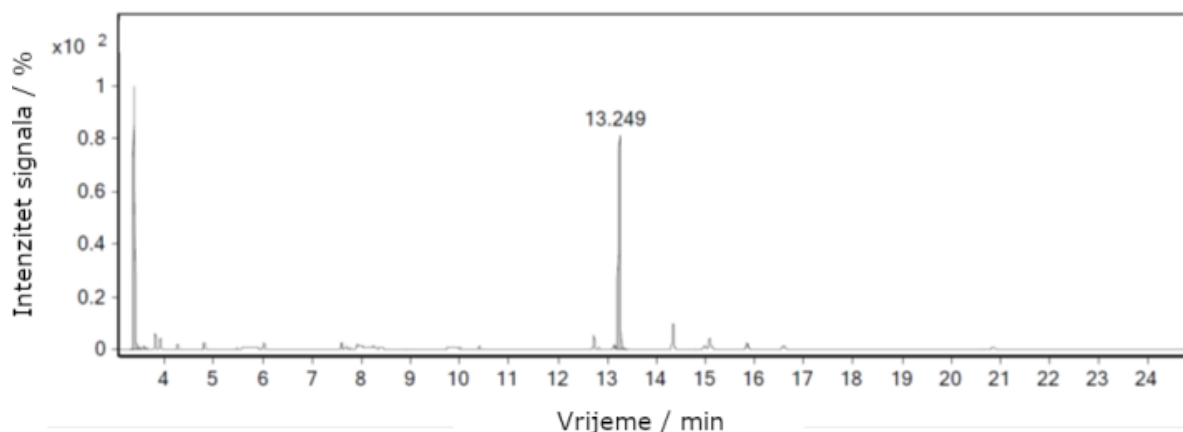
Slika 29. Plinski kromatogram reakcijske smjese nakon 3 h mljevenja adamantan-1-ola (3,4 min) i 1-jodadamantana (5,5 min) u pripravi spoja **24** (13,2 min) na 200 °C (Tablica 5, reakcija 10).

Tablica 5. Optimizacija reakcijskih uvjeta uz korištenje anorganskih baza.

Broj reakcije	vrijeme/ h	baza/ (ekv)	temperatura/ °C	GC-MS konverzija/ %
1	3	K ₂ CO ₃ (3)	25	0
2	3	K ₂ CO ₃ (3)	100	1
3	3	K ₂ CO ₃ (3)	140	24
4	3	K ₂ CO ₃ (3)	160	40
5	3	K ₂ CO ₃ (3)	180	60
6	3	K ₂ CO ₃ (1)	180	54
7	3	K ₂ CO ₃ (5)	180	60
8	3	NaHCO ₃ (3)	180	37
9	3	K ₂ HPO ₄ (3)	180	60
10	3	K ₂ CO ₃ (3)	200	67 (65)*
11	1	K ₂ CO ₃ (3)	200	47
12	6	K ₂ CO ₃ (3)	200	71
13	3	bez baze	180	0



Stoga su za ispitivanje utjecaja drugih anorganskih baza na pripravu spoja **24** korištena 3 ekvivalenta baze, pri čemu je još ispitan utjecaj NaHCO₃ i K₂HPO₄. Reakcija s natrijevim hidrogenkarbonatom rezultirala je nižom konverzijom u produkt (tablica 5, reakcija 8), dok je reakcija s fosfatnom bazom dala jednaku konverziju kao u slučaju upotrebe K₂CO₃ (tablica 5, reakcija 9). Nadalje, ispitan je i utjecaj vremena mljevenja na konverziju reaktanata u produkt pri čemu su reakcije provedene u trajanju od 1 i 6 sati (tablica 5, reakcije 11 i 12). Nakon 1 sata mljevenja na 200 °C nastaje 47 % produkta, dok nakon 6 sati nastaje 71 % što je samo 4 % više u odnosu na provođenje reakcije 3 sata na 200 °C (tablica 5, reakcije 11, 12 i 10). Naposljetku, provedena je i kontrolna reakcija bez korištenja baze pri čemu, kako je i očekivano, nije uočeno nastajanje produkta (tablica 5, reakcija 13). Tijekom optimizacije reakcijskih uvjeta, pomoću GC-MS analize je uočeno da u reakcijama provedenim pri temperaturi od 160 °C i višim dolazi do bržeg nestajanja 1-jodadamantana iz reakcijske smjese (slike 28 i 29). Kako bi se dobilo više informacija o stabilnosti 1-jodadamantana (**15**) u mehanokemijskim uvjetima, provedeno je mljevenje spoja **15** s 3 ekv. K₂CO₃ na 200 °C u trajanju od 3 sata. Nakon provedene reakcije, smjesa je podvrgnuta GC-MS analizi pri čemu je uočeno prisustvo adamantan-1-ola i etera **24** (slika 30).



Slika 30. Plinski kromatogram reakcijske smjese nakon mljevenja 1-jodadamantana (5,5 min) i K_2CO_3 na $200\text{ }^\circ\text{C}$ u trajanju od 3 sata. Signal na 3,4 min odgovara adamantan-1-olu, dok je na 13,3 min signal etera **24**.

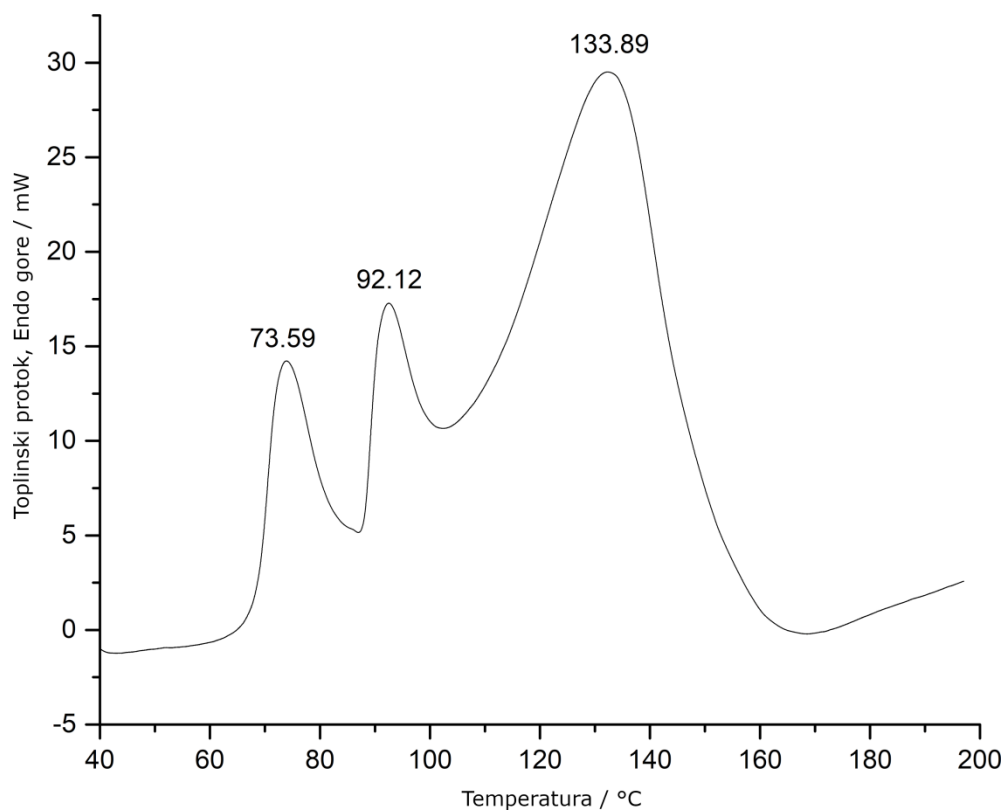
Nastajanje etera **24** može se objasniti djelomičnom hidrolizom 1-jodadamantana u mehanokemijskim uvjetima u adamantan-1-ol te njihovom međusobnom reakcijom. Reakcija između 1-jodadamantana i K_2CO_3 predstavlja kompetitivnu reakciju reakciji nastajanja etera te je mogući uzrok nemogućnosti postizanja većih reakcijskih iskorištenja. Pokušaj pomaka ravnoteže prema nastanku etera provođenjem reakcije sa suviškom jodida **15** nije donijelo bolje rezultate. Također, u pokušaju izbjegavanja upotrebe 1-jodadamantana reakcija je provedena s 1-bromadamantanom pri istim optimiziranim reakcijskim uvjetima. Korištenjem 1-bromadamantana umjesto 1-jodadamantana postignuta je niža konverzija u produkt što je vjerojatno posljedica slabijeg djelovanja bromida kao izlazne skupine. To je i potvrđeno provođenjem reakcije uz dodatak KI pri čemu je konverzija u produkt bila veća (tablica 6).

Tablica 6. Utjecaj izlazne skupine na nastajanje etera **24**.

Reaktant 1	Reaktant 2	Baza	Temp/ $^\circ\text{C}$	GCMS konverzija/ %
AdBr	AdOH	K_2CO_3	180	44
AdI	AdOH	K_2CO_3	180	67
AdBr (1 ekv. KI)	AdOH	K_2CO_3	180	60

Budući da je tijekom optimizacije reakcijskih uvjeta uočen značajan utjecaj temperature na nastajanje etera **24**, provedena je dodatna studija utjecaja termičke i mehaničke energije na ispitivanu reakciju. U tu svrhu, smjesa 1-jodadamantana, adamantan-1-ola i K_2CO_3 je samljevena u tarioniku s tučkom te je napravljen DSC eksperiment. Reakcijska smjesa

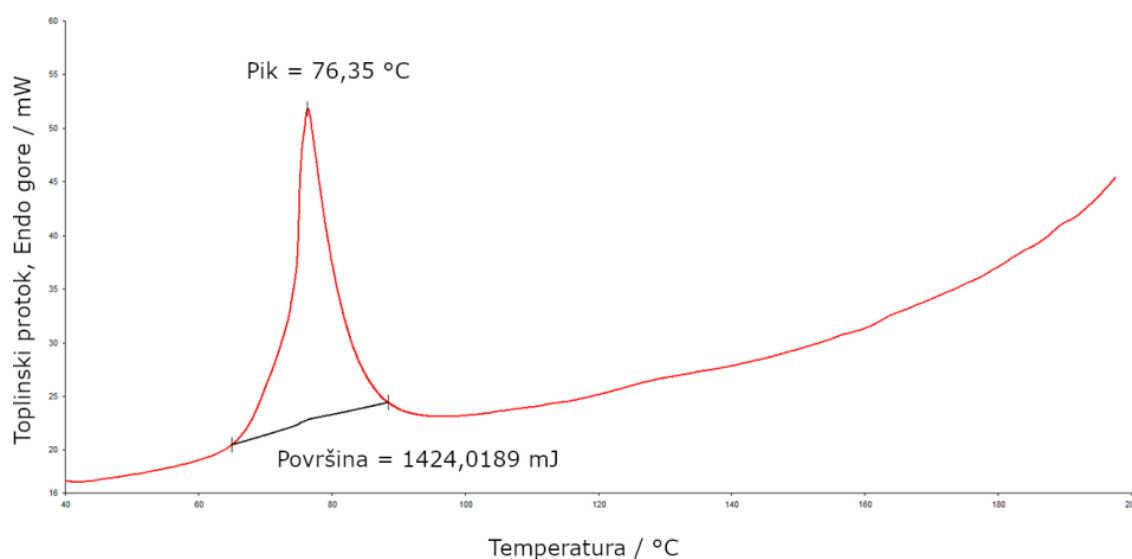
zagrijana je do 200 °C pri čemu je dobivena DSC krivulja s tri endoterma, kao što je prikazano na slici 31.

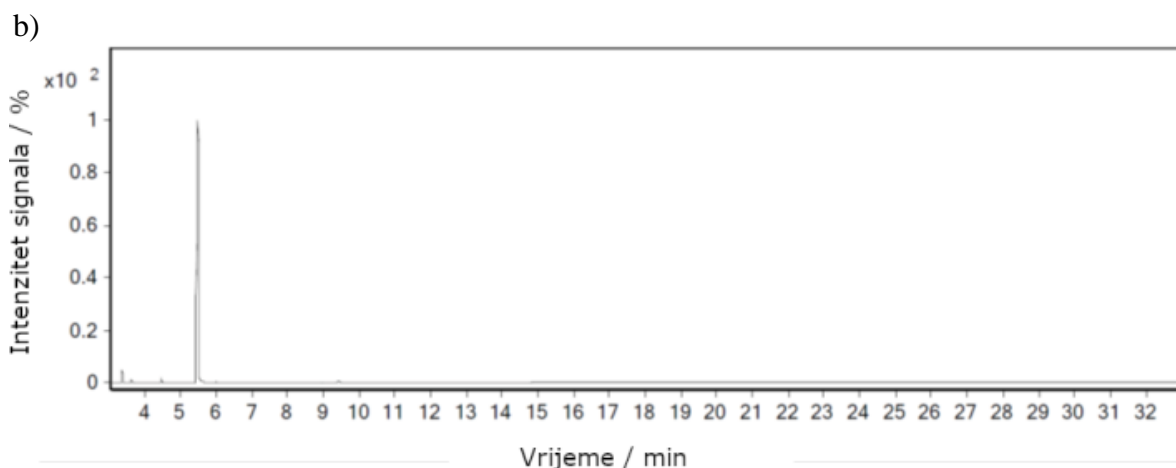


Slika 31. DSC krivulja dobivena prilikom zagrijavanja reakcijske smjese na 200 °C.

Detaljnou DSC i GC-MS analizom reaktanata ustanovljeno je da prvi endoterm s maksimumom na približno 73 °C odgovara taljenju 1-jodadamantana (slika 32).

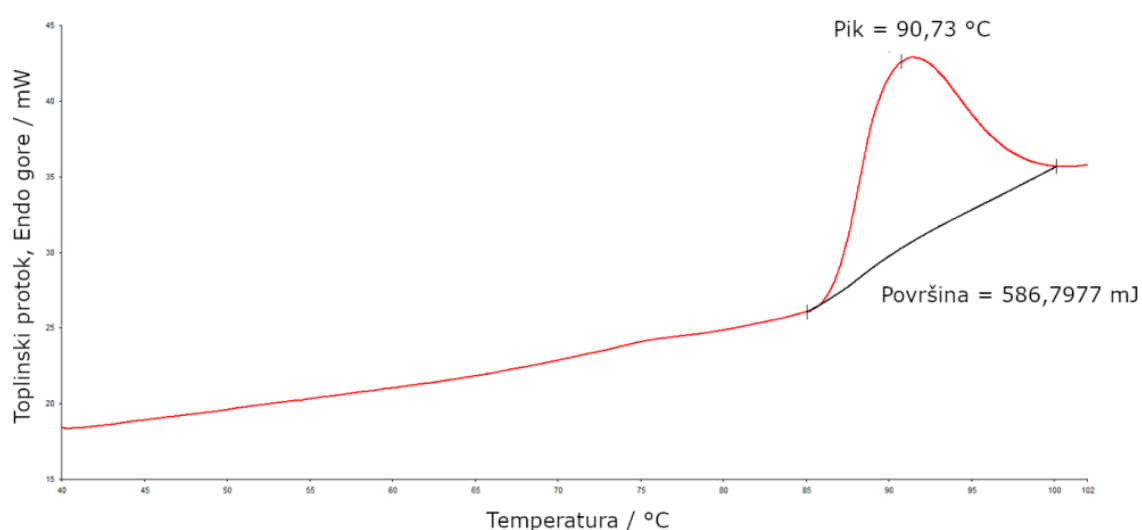
a)



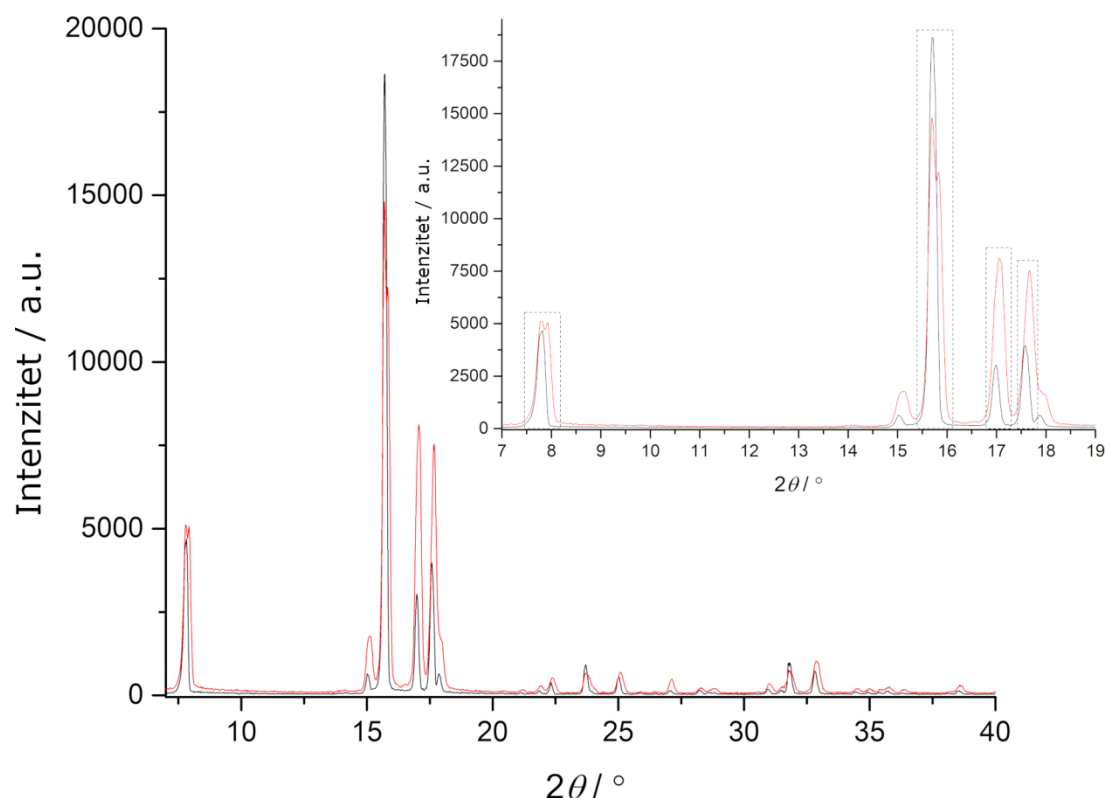


Slika 32. a) DSC termogram 1-jodadamantana (**15**) zagrijanog do 200 °C. b) Plinski kromatogram istog uzorka nakon DSC analize koji odgovara spoju **15**.

DSC eksperimentom zagrijavanja čistog uzorka adamantan-1-ola do 103 °C dobiven je termogram s endotermom na približno 91 °C prikazan na slici 33. PXRD analizom uzorka nakon zagrijavanja (crvena linija na slici 34), ustanovljeno je da je došlo do malih promjena u pomaku nekoliko difrakcijskih maksimuma u odnosu na maksimume u difraktogramu početnog adamantan-1-ola (crna linija na slici 34). Uz to, razlika između početnog uzorka adamantan-1-ola i uzorka grijanog do 103 °C je pojavljivanje novih difrakcijskih maksimuma u zagrijanom uzorku na $7,93^\circ 2\theta$ i $15,85^\circ 2\theta$. Navedene promjene ukazuju na faznu promjenu adamantan-1-ola u čvrstu fazu sa sličnim kristalnim pakiranjem.

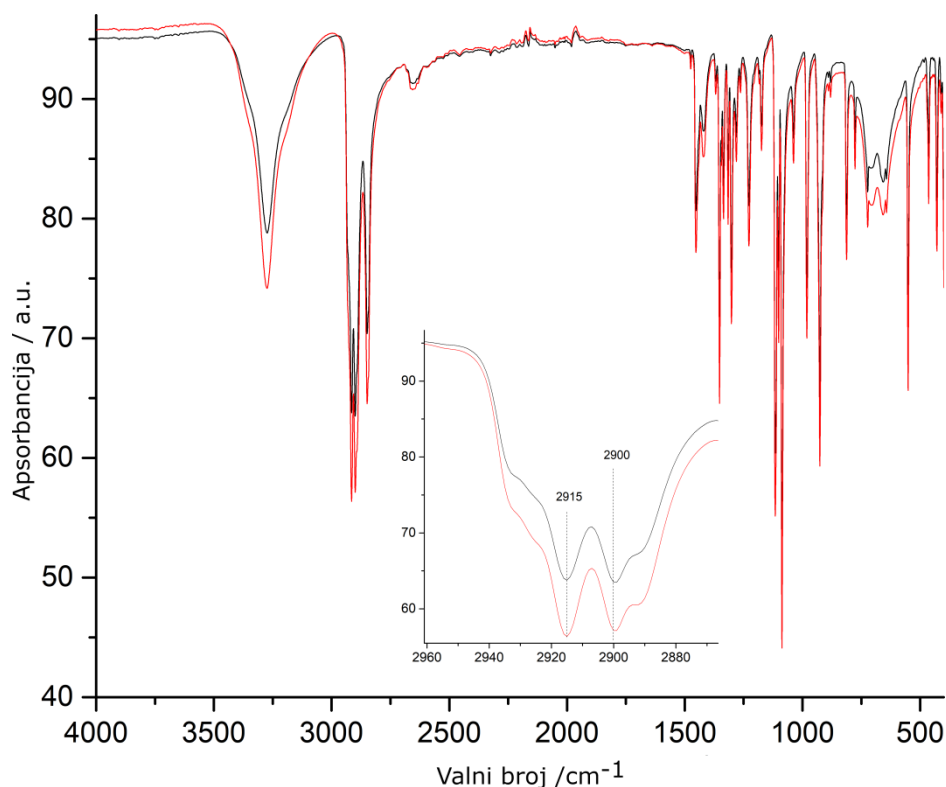


Slika 33. DSC termogram dobiven nakon zagrijavanja adamantan-1-ola do 103 °C.



Slika 34. Usporedba difraktograma adamantan-1-ola (**6**) (crna linija) i uzorka nastalog nakon zagrijavanja adamantan-1-ola do 103 °C (crvena linija) u DSC eksperimentu.

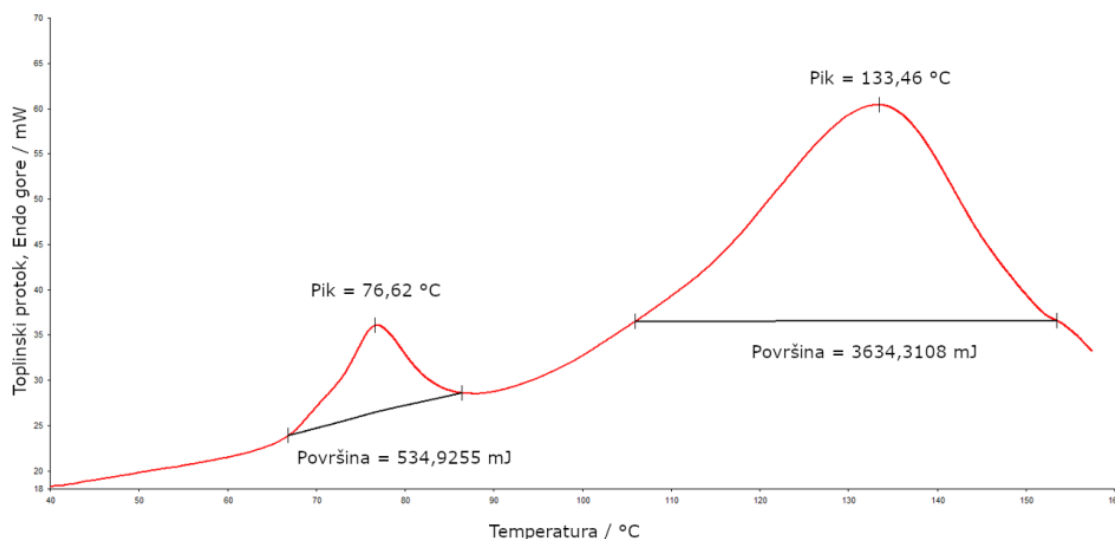
Dodatna potvrda da je riječ o čvrstim formama sa sličnim kristalnim pakiranjem dobivena je iz ATR-FTIR spektara. Na slici 35 prikazani su preklopljeni ATR-FTIR spektri uzorka adamantan-1-ola (crna linija) i uzorka nastalog grijanjem na 103 °C (crvena linija). Kao što se vidi iz slike 35, FTIR spektri ovih dviju čvrstih formi su gotovo identični te se razlikuju jedino u relativnim intenzitetima vrpci. Ovakve temperaturno-ovisne fazne promjene adamantan-1-ola poznate su u literaturi pod nazivom fazni prijelaz red-nered (engl., *order-disorder phase transition*) te su karakteristične za adamantan i njegove derivate.²²⁹ Do ovakvih faznih prijelaza dolazi kada niskotemperaturna faza sustava pokazuje pravilan raspored atoma s uređenjem dalekog doseg, dok visokotemperaturna faza ima nasumično raspoređene atome bez uređenja dugog doseg.²³⁰ Stoga je endoterm na 90 °C koji nastaje zagrijavanjem adamantan-1-ola u DSC eksperimentu posljedica fazne transformacije uređene kristalne strukture adamantanola pri sobnoj temperaturi u neuređenu strukturu visoko temperaturne faze.



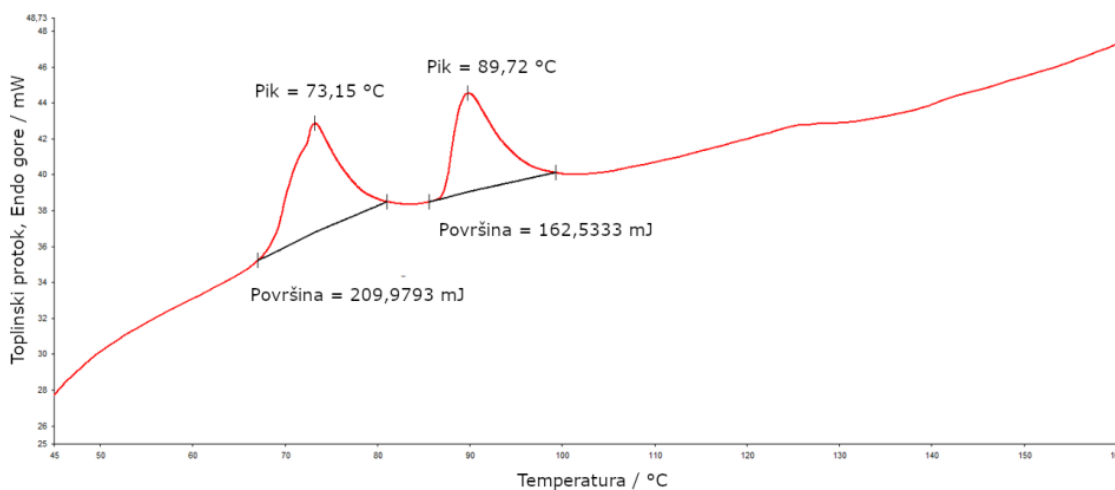
Slika 35. ATR-FTIR spektri adamantan-1-ola (**6**) (crna linija) i faze nastale grijanjem spoja **6** do 103 °C u DSC eksperimentu (crvena linija).

Naposljetku, treći endoterm na približno 133 °C prisutan je tijekom zagrijavanja cijele reakcijske smjese te tijekom zagrijavanja samo 1-jodadamantana i K₂CO₃ (slike 31 i 36). Navedeni endoterm nije prisutan ukoliko se provodi zagrijavanje smjese 1-jodadamantana i adamantan-1-ola što upućuje da je endoterm na 133 °C posljedica interakcije između 1-jodadamantana i K₂CO₃ (slika 37). Uzorak reakcijske smjese dobiven nakon zagrijavanja do 160 °C, analiziran je na GC-MS-u pri čemu je uočeno nastajanje etera **24** u tragovima (slika 38). Sličan rezultat pokazuje i plinski kromatogram smjese 1-jodadamantana i K₂CO₃. Plinski kromatogram zagrijane smjese 1-jodadamantana i adamantan-1-ola ne pokazuje nastajanje etera **24**. Dobiveni rezultati sugeriraju da je za nastajanje etera nužna interakcija 1-jodadamantana i K₂CO₃. Budući da GC-MS analiza pokazuje nastajanje etera **24** nakon endoterma na 133 °C moguće je da endoterm na 133 °C predstavlja ionizaciju 1-jodadamantana odnosno nastajanje karbokationa. Sudjelovanje K₂CO₃ u nastajanju endoterma na 133 °C dodatno je potvrđeno DSC eksperimentom čistog 1-jodadamantana zagrijanog do 200 °C pri čemu nije uočen endoterm na 133 °C. Rezultat dobiven u DSC eksperimentu u korelaciji je s rezultatom dobivenim mljevenjem reaktanata na 140 °C pri čemu je dobiveno

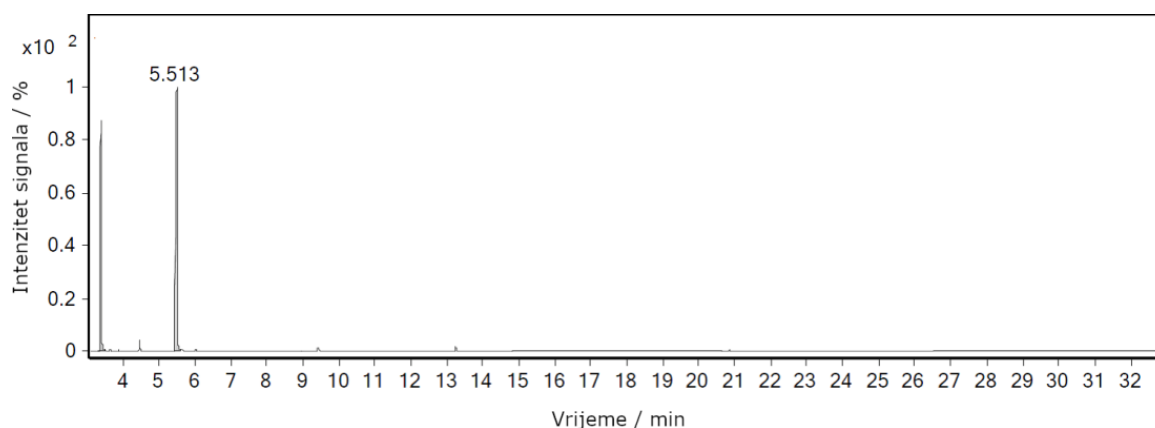
24 % produkta. Na ovaj način utvrđeno je da je za nastajanje produkta nužna interakcija 1-jodadamantana i K_2CO_3 pri čemu produkt nastaje samo termičkim djelovanjem, ali u puno manjoj mjeri nego kad imamo sinergijsko djelovanje toplinske i mehaničke energije.



Slika 36. DSC termogram dobiven nakon zagrijavanja smjese 1-jodadamantana i K_2CO_3 do 160 °C. Endoterm na 76 °C odgovara taljenju 1-jodadamantana.



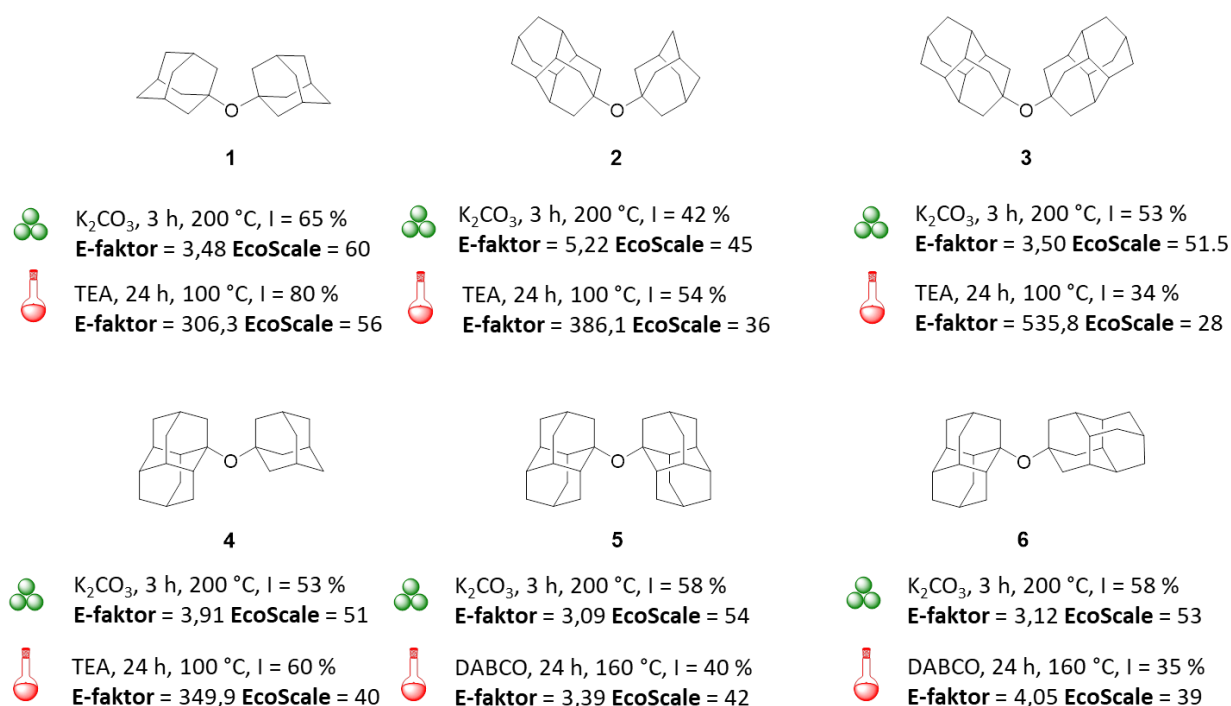
Slika 37. DSC termogram dobiven nakon zagrijavanja smjese 1-jodadamantana i adamantan-1-ola do 160 °C. Endoterm pri 133 °C nije vidljiv.



Slika 38. Plinski kromatogram reakcijske smjese zagrijane do 160 °C u DSC eksperimentu (nakon endoterma na 133 °C). Signal na 13,2 min odgovara nastajanju etera **24** u tragovima.

Nakon provedene optimizacije reakcijskih uvjeta te detaljne termalne analize nastajanja bisadamantilnog etera **24**, provedene su mehanokemijske sinteze ostalih etera (**24–29**, te **36–39**). Sve reakcije u kojima je korištena K_2CO_3 baza provedene su mljevenjem na 200 °C zbog većih iskorištenja. Reakcije s DABCO bazom provedene su na 160 °C zbog jako niske konverzije u produkte uslijed korištenja viših temperatura. Iskorištenja mehanokemijski provedenih reakcija znatno su bolja ili ista u usporedbi s analognim reakcijama provedenim konvencionalnom sintezom. Uz to, reakcije su znatno brže i jednostavnije budući da je na ovaj način izbjegnuta priprava mesilatnih derivata koji su stajanjem podložni autokatalitičkoj hidrolizi. Jodidni derivati, s druge strane, stabilni su i otporni na hidrolizu ukoliko se čuvaju u zatvorenoj posudi. U mehanokemijskoj proceduri izbjegnuta je ovisnost nastajanja produkta o topljivosti i sublimaciji reaktanata budući da se reakcije provode bez otapala te uz upotrebu kuglica koje homogeniziraju reakcijsku smjesu tijekom cijelog vremena trajanja reakcije. Kod reakcija u talini, nakon nekog vremena dolazi do stvrdnjavanja reakcijske smjese te nemogućnosti miješanja što zasigurno utječe na iskorištenja reakcija. Osim navedenog, mehanokemijska sinteza diamantoidnih etera ima i veliku prednost s aspekta održivosti i utjecaja na okoliš. Upotrebom standardnih parametara metrike zelene kemije, kao što su E-faktor i EcoScale, provedena je usporedba mehanokemijske i konvencionalne sinteze diamantoidnih etera. Za izračune parametara metrike konvencionalne sinteze korišteni su najbolje dobiveni rezultati sinteze za reakcije provedene 24 h. Za usporedbu ovih dvaju sintetskih pristupa korišteni su lako topljivi eteri manjih molekulskih masa kako bi se mogla provesti potpuna karakterizacija produkata upotrebom GC-MS analize i NMR spektroskopije (slika 39). E-faktor je parametar koji se definira kao omjer mase ukupno generiranog otpada i

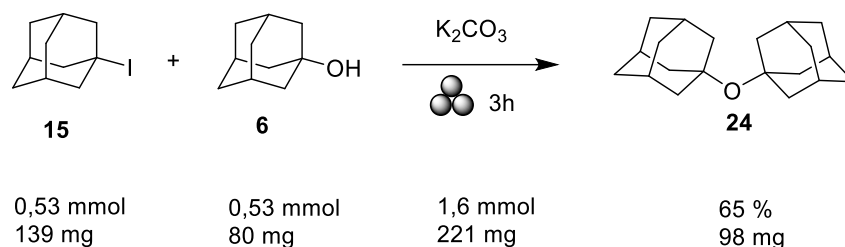
mase dobivenog produkta. Iz slike 39 može se uočiti da su vrijednosti tog parametra puno veće u slučaju provedbe reakcija konvencionalnim pristupom. Primjerice, E-faktor u slučaju konvencionalne sinteze etera **24** iznosi 306,3 dok u slučaju mehanokemijske sinteze on iznosi 3,48, što znači da se mehanokemijskom sintezom generira gotovo devedeset puta manje otpada. Izračun E-faktora prikazan je na primjeru sinteze etera **24** te se nalazi na slici 40. Uz utjecaj otapala i iskorištenja reakcije, EcoScale je parametar koji uzima u obzir i način izolacije produkta te sigurnost i cijene korištenih reaktanata. Za izračun ovog parametra korišten je EcoScale kalkulator²³¹ dostupan na internetskoj stranici.^a



Slika 39. Usporedba metrike zelene kemije za mehanokemijsku i konvencionalnu sintezu etera **24–28** i etera **36**.

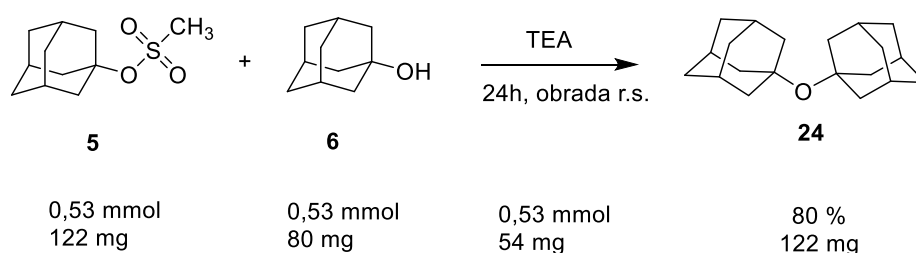
^a <http://ecoscale.cheminfo.org/calculator>

Mehanokemijska sinteza



$$E - \text{faktor} = \frac{m(\text{otpad})}{m(\text{produkt})} = \frac{(139 + 80 + 221) - 98}{98} = 3,48$$

Konvencionalna sinteza



Količina upotrijebljenog otapala tijekom obrade reakcijske smjese:

m (CH_2Cl_2): 26 600 mg
 m (H_2O): 5000 mg
 m ($NaHCO_3$, sat., aq.): 440 mg
 m (H_2SO_4 , 5 %): 5200 mg
 m (ukupno) = 37 240 mg

$$E - \text{faktor} = \frac{m(\text{otpad})}{m(\text{produkt})} = \frac{(122 + 80 + 54 + 37\,240) - 122}{122} = 306,3$$

Slika 40. Izračun E-faktora na primjeru bis-adamantilnog etera **24** u slučaju mehanokemijske i konvencionalne sinteze.

Na primjeru etera **24** može se uočiti da je vrijednost EcoScale parametra niža kod konvencionalne sinteze, unatoč većem reakcijskom iskorištenju u usporedbi s mehanokemijskom sintezom. Razlog tome je što se u mehanokemijskoj sintezi izbjegava korak ekstrakcije i uparivanja otapala kao i korištenje nagrizajuće baze. Mehanokemijskom

sintezom diamantoidnih etera prevladani su problemi otežane topljivosti i sublimacije diamantoidnih derivata te je razvijena održiva metoda za pripravu ovih spojeva.

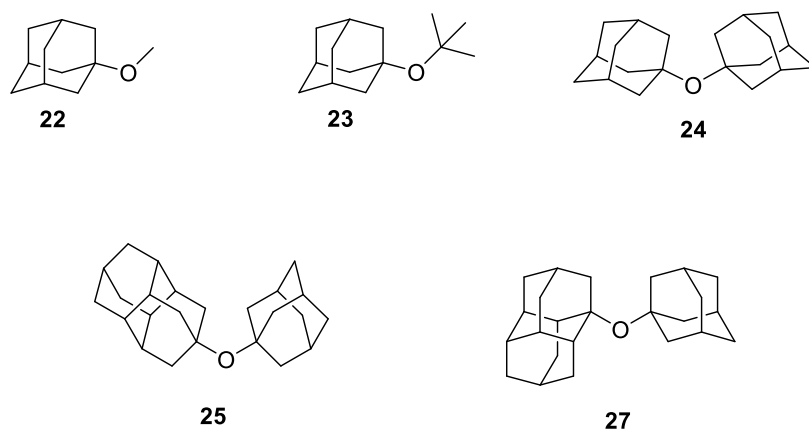
4.1.4. Samoorganizacija etera na čvrstoj podlozi

Ispitivanje samoorganizacije diamantoidnih etera na čvrstoj površini poprilično je izazovno budući da ne dolazi do kemijskog vezivanja molekula za supstrat. U ovom slučaju molekule se fizički adsorbiraju na površinu pri čemu je van der Waalsova privlačna sila ključna za međudjelovanje molekula i površine. Iz tog razloga, većina STM mjerenja na sličnim sustavima provedena je pri niskim temperaturama u vakuumu. Zbog specifikacija korištenog instrumenta, eksperimenti na diamantoidnim eterima provedeni su pri sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku što je zbog mobilnosti molekula znatno otežalo dobivanje STM slika visokog razlučivanja.^b Iz navedenog razloga, mjerenja su provedena na međupovršini tekuće-kruto budući da se ta metoda pokazala kao dobar pristup za ispitivanje strukturnih svojstava fizički adsorbiranih monoslojeva na molekularnoj razini.^{232,233} Takva mjerenja provode se sa zasićenim otopinama pri čemu se koriste 1-feniloktan ili oktan-1-ol. U našem slučaju pripravljene su zasićene otopine odgovarajućeg etera u oktan-1-olu te su mjerenja provedena na površini HOPG-a.¹² Pri stvaranju STM slika korišten je *način konstantne visine* pri čemu se vrh STM-a drži u konstantnom položaju iznad površine te se bilježe promjene tunelirajuće struje pri stalnom prednaponu. Pomicanjem vrha u 2D smjeru na površini dolazi do promjena tunelirajuće struje koja ovisi o lokalnoj elektronskoj gustoći molekula na površini te se stvara STM slika. Na dobivenoj kontrastnoj STM slici svijetla područja predstavljaju najviše, a tamna najniže vrijednosti tunelirajuće struje.

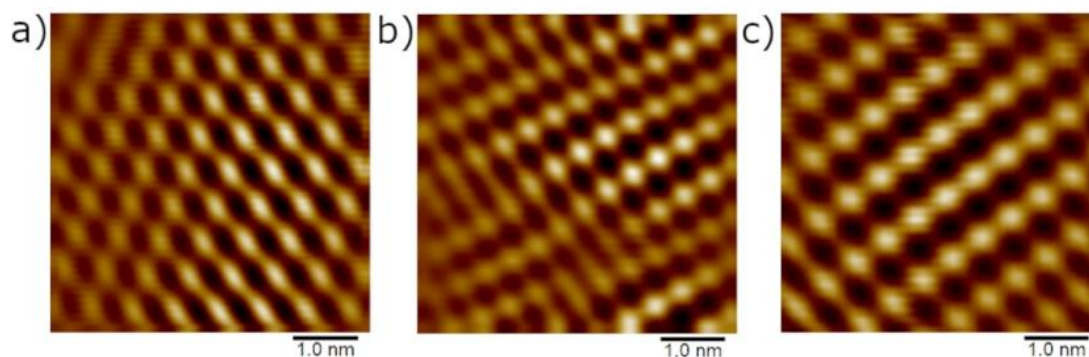
Na slici 41 prikazane su strukture diamantoidnih etera čija je samoorganizacija na površini HOPG-a ispitivana STM tehnikom.¹² Eteri **22** i **23** predstavljaju modelne etere te služe za usporedbu svojstava samoorganizacije kad se eteri sastoje od kombinacije manje ili više razgranate ugljikovodične skupine i diamantoidnog kaveza. Eter **24** predstavlja najjednostavniji diamantoidni eter u kojem su dva adamantanska kaveza izravno povezana kisikovim atomom. Najsimetričniji eter u kojem su preko kisikovog atoma direktno povezani adamantanski i diamantanski kavez je eter **25**. Naime, dva kaveza u eteru **25** povezana su u

^b STM mjerenja provela je izv. prof. dr. sc. Ivana Biljan, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb.

apikalnom položaju diamantana te se ovaj eter može promatrati i kao produžena verzija bis-adamantilnog etera **24** budući da se od njega razlikuje u jednoj izobutilnoj skupini dodanoj u smjeru C–O–C veze. Analogno tome, dodavanjem jedne izobutilne skupine okomito na os C–O–C veze etera **24** nastaje eter **27** kod kojeg su dva diamantoidna kaveza povezana u medijalnom položaju diamantana.



Slika 41. Strukturne formule diamantoidnih etera ispitivane u STM eksperimentima. Nakon depozicije jedne kapi zasićene otopine etera na svježe pripremljenu površinu HOPG-a te provedbe mjerenja uočeno je nastajanje uređene 2D rešetke za etere **23**, **24** i **25**, kao što je prikazano na slici 42. Geometrijska svojstva dobivenih rešetki usko su povezana sa strukturama korištenih diamantoidnih etera. Tako eter **23** tvori 2D rešetku koja nalikuje romboidu dok eteri **24** i **25** tvore rešetke pravokutnog uzorka. Ovo zapažanje sugerira da molekule s višom ukupnom simetrijom imaju tendenciju prevesti molekularnu simetriju u simetričniji samoorganizirani sloj što pokazuje da početna geometrijska svojstva korištenih diamantoidnih molekula imaju značajan utjecaj na nastajajući prostorni raspored ansambala.

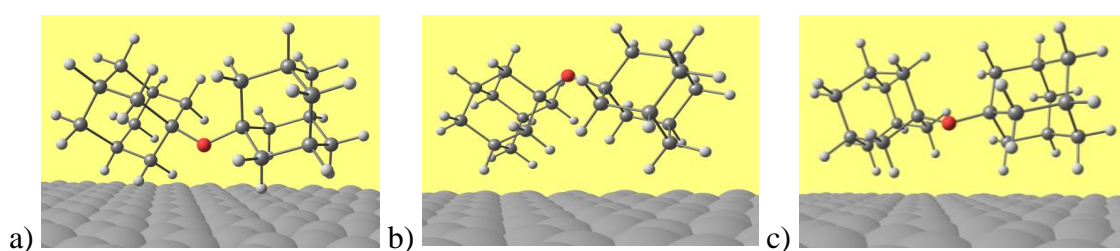


Slika 42. STM slike samoorganizacije etera **23** (a), **24** (b) i **25** (c) na površini HOPG-a.

Preuzeto i korišteno uz odobrenje iz ref. 12.

Tome u prilog ide i opažanje da eteri **22** i **27** ne stvaraju uređene površinske slojeve pri korištenim eksperimentalnim uvjetima. Molekulska simetrija navedenih etera znatno je niža te se oni na površini mogu rasporediti u mnogo površinskih orijentacija slične stabilnosti.

Upotrebom STM tehnike dobivene su eksperimentalne strukturne informacije o uređenim slojevima nastalim kao posljedica samoorganizacije diamantoidnih etera na molekularnoj razini. Međutim, iz dobivenih STM slika nije moguće precizno odrediti način na koji su molekule orijentirane kao ni utjecaj kisikovog atoma na njihovu samoorganizaciju. Stoga je za dodatnu karakterizaciju dobivenih diamantoidnih slojeva provedena računalna analiza.^c U tu svrhu korištena je semiempirijska GFN2-xTB metoda kako bi se dobili energetske profili eterskih molekula adsorbiranih na površini grafita. Ova metoda pokazala se kao dobar izbor za slične diamantoidne sustave.^{223,234} Geometrijska optimizacija individualnih molekula etera provedena je korištenjem B3LYP-D3(BJ)/def2-TZVPP razine teorije. D3 korekcijski faktor za disperziju korišten je u svim DFT izračunima budući da su disperzijske interakcije bitan čimbenik u energetskej stabilizaciji voluminoznih alifatskih molekula poput diamantoida. Dobivene geometrije potom su korištene kao početne geometrije za semiempirijsku GFN2-xTB optimizaciju molekula položenih na površini. Ukupna interakcijska energija u procesu samoudruživanja diamantoidnih etera na površini grafita sastoji se od energijskih doprinosa međudjelovanja eterskih molekula s površinom grafita te interakcija između samih molekula etera. Nakon provedene optimizacije molekula etera na površini nađene su tri najstabilnije molekulske orijentacije prikazane na primjeru bis-adamantilnog etera **24** (slika 43).



Slika 43. Najvjerojatnije molekulske orijentacije etera **24** na površini grafita; a) kisik usmjeren prema površini, b) kisik usmjeren od površine i c) kisik usmjeren paralelno s površinom. Preuzeto i korišteno uz odobrenje iz ref. 12.

^c Računalne studije provedene su s dr. sc. Marinom Šekutor.

Prva orijentacija (slika 43, a) pokazuje usmjerenje kisikovog atoma prema površini grafita pri čemu slobodni elektronski parovi na kisiku ostvaruju interakciju s grafitnim prstenovima. U trećoj orijentaciji (slika 43, c), atom kisika je usmjeren paralelno s površinom pri čemu ostvaruje interakcije sa susjednim C–H skupinama. Za razliku od prve i treće orijentacije, druga orijentacija pokazuje kisikov atom usmjeren od površine grafita pri čemu on ne ostvaruje ni jednu od prethodno navedenih interakcija. Analize energija vezivanja pokazale su veću stabilnost onih orijentacija u kojima kisikov atom ostvaruje interakciju ili s površinom ili s bočnim C–H skupinama pri čemu je najstabilnija orijentacija c. U tablici 7 prikazane su energije vezanja za sve tri orijentacije u ispitivanim eterima kad je prisutna jedna odnosno dvije molekule.

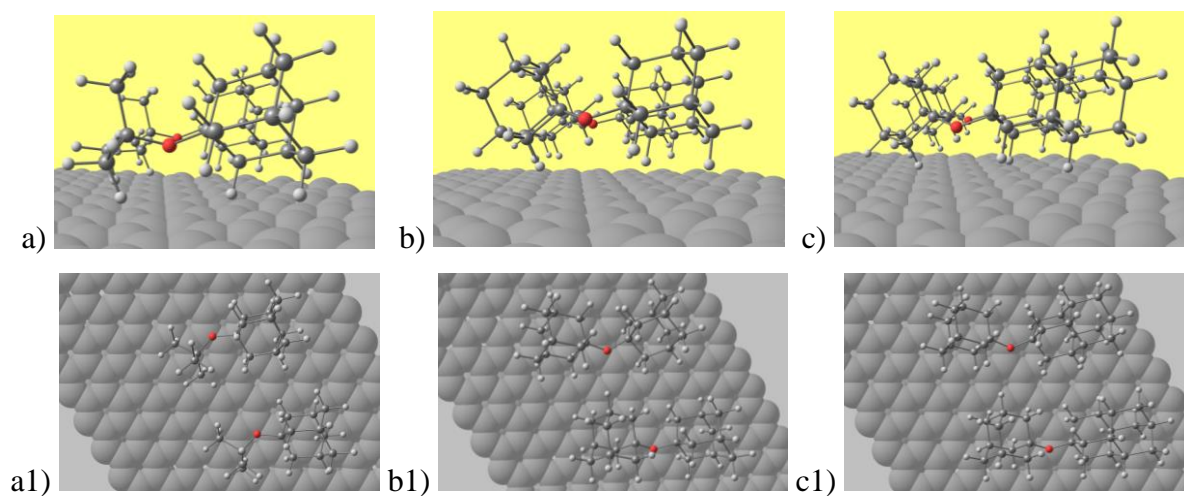
Tablica 7. Izračunate interakcijske energije orijentacija diamantoidnih etera na površini grafita.

Diamantoidni eter	Orijentacija na površini	$\Delta E / \text{kcal mol}^{-1}$ (jedna molekula)	$\Delta E / \text{kcal mol}^{-1}$ (dvije molekule)
23	a	–9.0	–20.0
	b	–8.3	–18.1
	c	–9.9	–20.3
24	a	–10.6	–24.0
	b	–8.0	–18.9
	c	–11.8	–25.4
25	a	–11.8	–27.2
	b	–11.3	–20.6
	c	–12.7	–28.2
27	a	–10.3	–22.1
	b	–8.1	–23.3
	c	–10.9	–23.6

Iz izračunatih energija može se uočiti da dolazi do veće energetske stabilizacije porastom ukupne veličine diamantoidnog etera. Pritom se mogu uspoređivati simetrijski slične strukture **23**, **24** i **25**. Tako eter **23** ima najmanju energiju stabilizacije, dok eter **25** najveću. Uzrok tome je što porastom veličine supstituenta na adamantanskom kavezu (*tert*-butilni u **23**, adamantilni u **24** i diamantilni u **25**) raste broj C–H kontakata među molekulama (bolji donori disperzijske energije). Kad se postojećoj molekuli etera na površini doda druga molekula na način da one

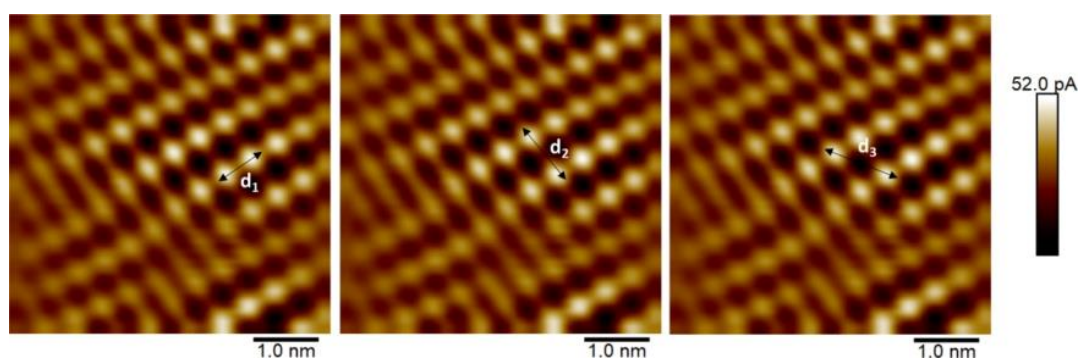
moгу slobodno međudjelovati, dolazi do nelinearnog porasta ukupne energije vezanja (tablica 7). Razlog tome su upravo disperzijske interakcije koje dodatno stabiliziraju površinski ansambl. Iako su interakcije između diamantoidnih etera i površine HOPG-a (adsorpcijske energije) jače od međumolekulskih interakcija (energije 2D sloja), one ipak imaju ključnu ulogu u stvaranju uređene 2D rešetke. Dodatna potvrda navedenog je promjena orijentacije etera **24** iz početne orijentacije a u kojoj se eter **24** nalazio odmah nakon depozicije, u orijentaciju c nakon što krene samoudruživanje dodatkom novih molekula. To znači da kisikov atom ima glavnu ulogu u početnom usmjeravanju molekula tijekom depozicije na površinu dok su brojni C–H kontakti među molekulama odgovorni za daljnji tijek procesa samoorganizacije.

Nakon pronalaska najstabilnije molekulske orijentacije (orijentacije c) provedena je usporedba eksperimentalno dobivenih STM slika s izračunatim strukturama na površini. Izračunate molekulske orijentacije odgovaraju geometrijskim uzorcima dobivenim na eksperimentalnim STM slikama (slike 42 i 44).



Slika 44. Izračunate strukture na površinama dviju molekula etera **23** a) i a1), **24** b) i b1) i etera **25** c) i c1). Preuzeto i korišteno uz odobrenje iz ref. 12.

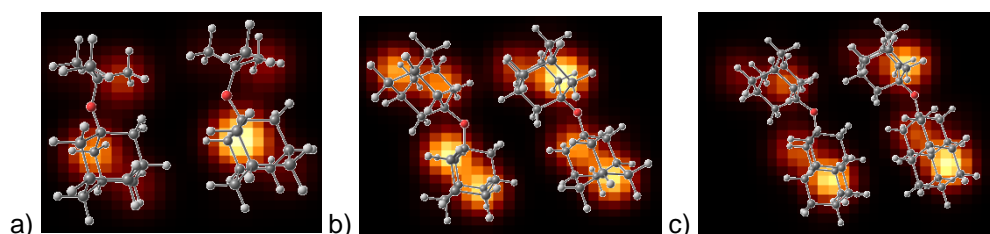
Uz to, izmjerene udaljenosti između dviju susjednih molekula na eksperimentalnoj STM slici izvrsno se slažu s udaljenostima dobivenim računalnom metodom. Primjerice, za bisadamantilni eter **24** odgovarajuće udaljenosti u izračunatoj strukturi iznose 0,75 i 1,00 nm dok su analogne udaljenosti izmjerene na STM slici jednake $0,74 \pm 0,03$ nm te $1,03 \pm 0,05$ nm (slika 45). Slična slaganja uočena su i kod etera **23** i **25** (prilog 36 i 37 u § Dodatci).



$$d_1 = 0,74 \pm 0,03 \text{ nm} \quad d_2 = 1,03 \pm 0,05 \text{ nm} \quad d_3 = 1,27 \pm 0,03 \text{ nm}$$

Slika 45. STM slike etera **24** na HOPG površini s izmjerenim udaljenostima između dviju susjednih molekula (površina uvećanja iznosi $5 \text{ nm} \times 5 \text{ nm}$).

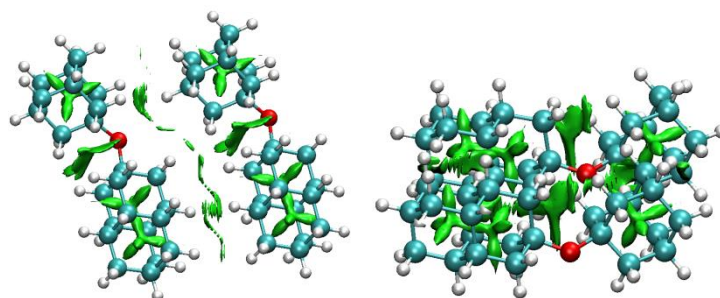
Naposljetku, budući da se STM slikom dobiva uvid u elektronsku gustoću molekula etera, provedeni su i izračuni raspodjele elektronske gustoće korištenjem B3LYP-D3(BJ)/def2-TZVPP razine teorije na površinskim ansamblima orijentacije c. Iz izračunatih elektronskih gustoća konstruirane su simulirane STM slike prikazane na slici 46. Simulirane STM slike pokazuju dobro slaganje s predviđenim orijentacijama molekula etera na HOPG površini.



Slika 46. Simulirane STM slike preklopljene sa strukturama dviju molekula etera **23**, **24** i **25**.

Preuzeto i korišteno uz odobrenje iz ref. 12.

Budući da je glavna pokretačka sila za samoorganizaciju diamantoidnih etera disperzijska sila, iz izračunatih struktura u orijentaciji c konstruirane su i slike nekovalentnih interakcija (engl. *non-covalent interactions*, NCI). Iz NCI slika može se uočiti da su nekovalentne interakcije najizraženije u područjima C–H kontakata između dviju susjednih molekula. Osim među molekulama, nekovalentne interakcije prisutne su i unutar samih molekula u području između dviju diamantoidnih podjedinica (slika 47).



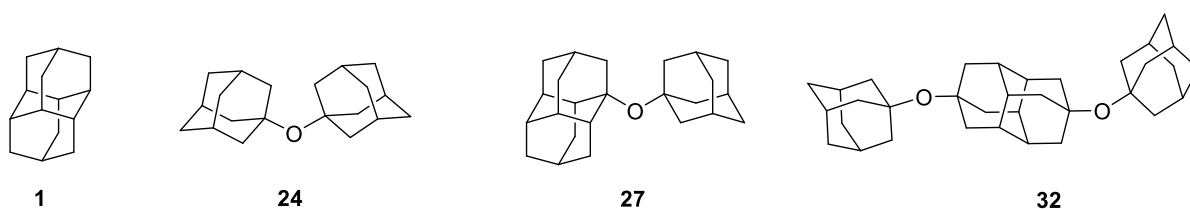
Pogled odozgo

Pogled sa strane

Slika 47. NCI slika samoudružene strukture koju čine dvije molekule etera **25**. Nekovalentne interakcije prikazane su zelenom bojom. Preuzeto i korišteno uz odobrenje iz ref. 12.

4.1.5. Samoorganizacija diamantana i diamantoidnih etera u helijevim nanokapljicama

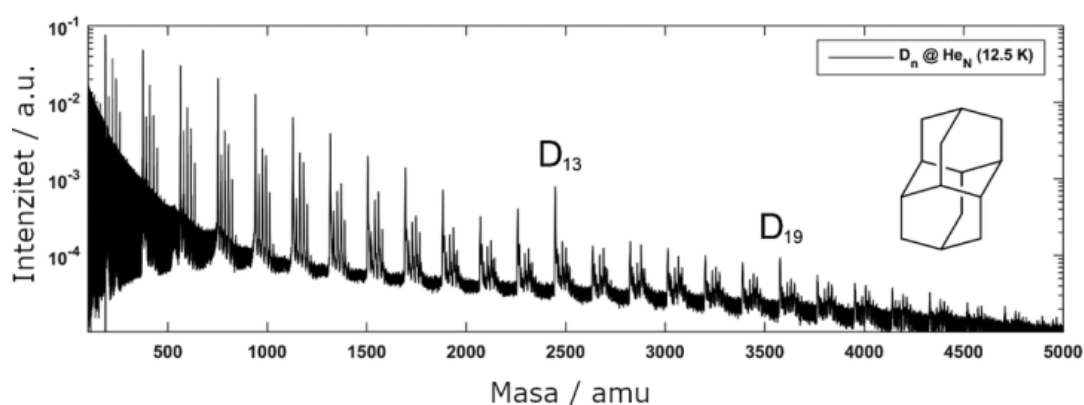
Ispitivanje samoorganizacije diamantoidnih derivata u kondenziranoj fazi provedeno je korištenjem superfluidnih helijevih nanokapljica (HNK). HNK predstavljaju idealni medij za ispitivanje slabih međumolekulskih interakcija budući da superfluidni helij, koji nastaje pri niskim tlakovima i temperaturi blizu apsolutne nule, pokazuje svojstva nestajuće viskoznosti te visoke toplinske provodljivosti. Zbog toga se molekule inkorporirane unutar HNK mogu slobodno gibati i međusobno orijentirati na najpovoljniji način, stvarajući samoorganizirane klustere. Stabilnost i veličine nastalih klastera ovise o silama koje djeluju među molekulama. Iz tog razloga, u okviru ovog istraživanja, ispitan je utjecaj van der Waalsovih interakcija na stvaranje klastera čistih ugljikovodika te ugljikovodika s prisutnim heteroatomom. U tu svrhu, samoorganizacija unutar HNK ispitana je za diamantan (**1**)¹³ te etere **24**, **27** i **32** (slika 48). Za eksperimente je korišteno između 100 i 150 mg ispitivanog spoja, ovisno o tlaku para pojedine krutine.



Slika 48. Diamantan (**1**) i diamantoidni eteri **24**, **27** i **32** ispitivani tehnikom helijevih nanokapljica.

Aparatura za pripremu HNK opisana je u § 2.5. literarnog pregleda (slika u prilogu 38 u § Dodatci). Uzorak diamantana stavljen je u zasebnu vanjsku ćeliju koja je s aparaturom

povezana preko uske cijevčice na kojoj se nalazi ventil za podešavanje količine uzorka. Grijanjem vanjske čelije na 100 °C diamantan je preveden u plinovito stanje i tako unesen u unutarnju komoru aparature. Uzorci ispitivanih etera postavljeni su izravno u unutarnju komoru aparature te su grijanjem pri 110 °C (eter **24**), 145 °C (eter **27**) i 200 °C (eter **32**) prevedeni u plinovito stanje. Sudarom molekula uzorka s HNK dolazi do spontane agregacije ispitivanih molekula pri temperaturi od približno 0,4 K. Dopirane HNK potom putuju do komore sa spektrometrom masa vremena leta gdje se analiziraju. Uslijed ionizacije elektronskim snopom dolazi do otparavanja He atoma pri čemu se detektiraju ioni desolvatiranih diamantoidnih klastera. Na slici 49 prikazan je spektar masa HNK dopiranih molekulama diamantana.^d

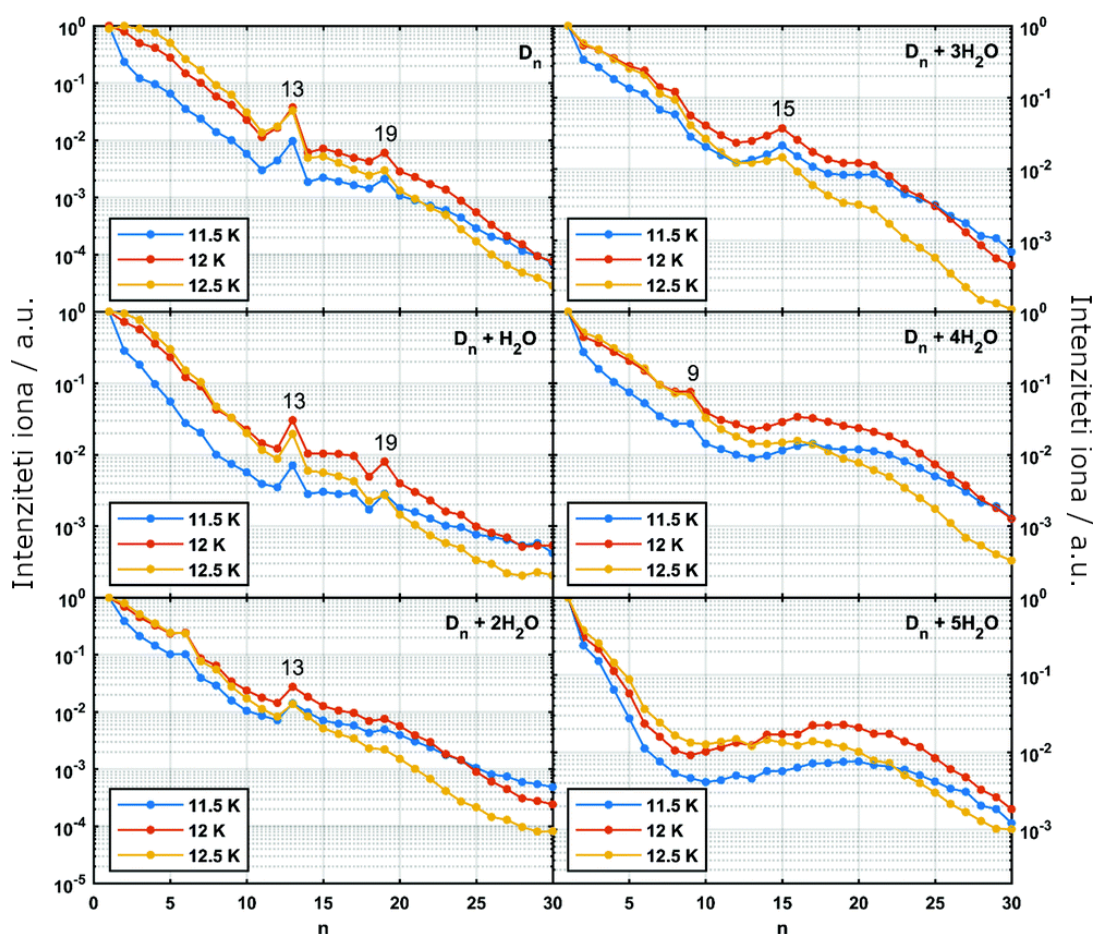


Slika 49. Spektar masa helijevih nanokapljica dopiranih molekulama diamantana prikazan na logaritamskoj skali. Preuzeto i korišteno uz odobrenje iz ref. 13 (Royal Society of Chemistry).

Spektar masa snimljen je pri energiji ionizacije od 90 eV te struji emisije od 6,8 μ A. Iz spektra se može uočiti da su klasteri s 2, 12, 13, 15 i 19 molekula diamantana najzastupljeniji. Među njima, posebnu stabilnost pokazuju klasteri s 13 odnosno 19 molekula diamantana (slika 49). Iz spektra masa može se uočiti da su uz signale klastera diamantana pridruženi i dodatni signali koji su posljedica vezanja atmosferskih onečišćenja prisutnih u komori aparature. Analizom masa pridruženih signala ustanovljeno je da ti signali predstavljaju klustere koji se sastoje od n molekula diamantana uz koje su pridružene molekule vode ili OH

^d Eksperimenti u HNK provedeni su u suradnji s istraživačkom grupom Em. prof. dr. W. E. Ernsta, Institute of Experimental Physics, TU Graz. Analizu podataka za spoj **1** napravio je dr. Roman Messner. Prikupljanje i analizu podataka za spojeve **24**, **27** i **32** proveli su dr. sc. Marija Alešković i dr. Roman Messner.

skupine. Na slici 50 prikazani su intenziteti signala u spektru masa koji odgovaraju čistim klasterima diamantana i klasterima diamantana s nekoliko prisutnih molekula H_2O , kao funkcija veličine klastera $n = 1-30$. Tijekom provođenja mjerenja mijenjana je veličina HNK podešavanjem temperature pri kojoj nastaju, pri čemu temperature kapljica od 11,5 K, 12 K i 12,5 K odgovaraju veličinama od 3×10^6 , 2×10^6 i 1×10^6 atoma helija po kapljici. Osim veličine HNK mijenjana je i količina dopiranog diamantana, no usprkos varijacijama, spektri masa pokazali su minimalne razlike.



Slika 50. Zastupljenost klastera s n molekula diamantana i pridruženih molekula vode pri temperaturama helija od 11,5 K, 12 i 12,5 K te tlaku od 60 bara. Klasteri najvećih stabilnosti označeni su brojem koji predstavlja veličinu klastera. Preuzeto i korišteno uz odobrenje iz ref.

13 (Royal Society of Chemistry).

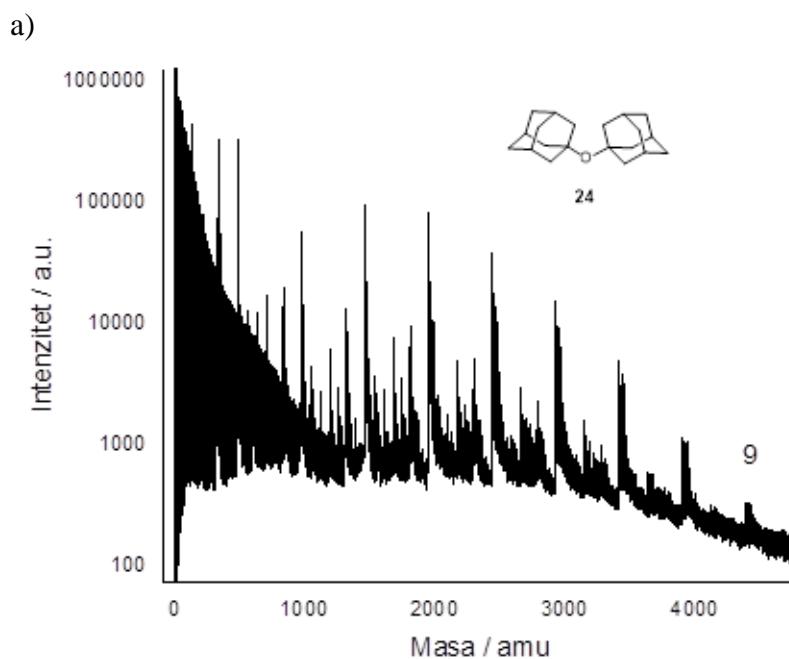
Kao što je ranije rečeno, kod klastera sastavljenih isključivo od diamantana, klasteri s 13 i 19 molekula pokazuju najveću zastupljenost. Dodatkom jedne molekule vode zastupljenost

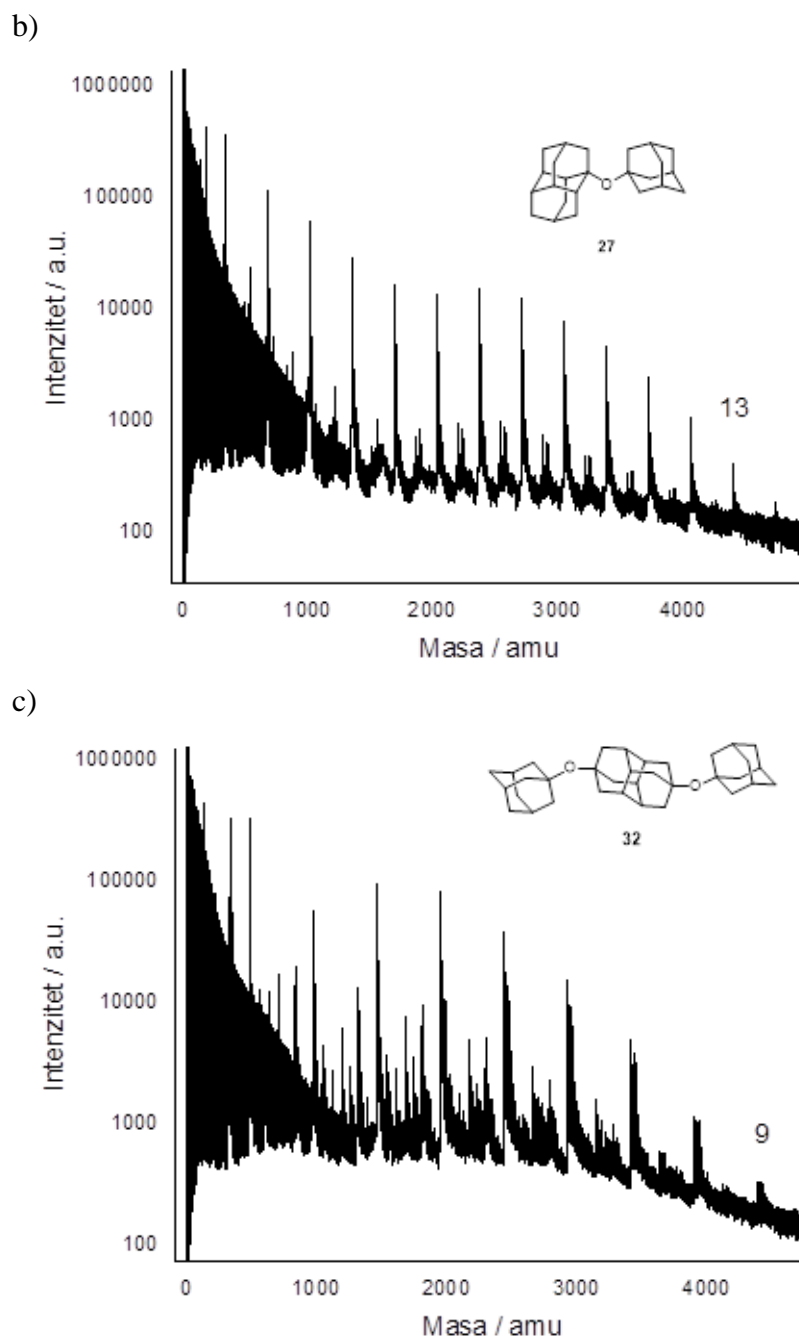
klastera ostaje ista, dok daljnjim povećanjem molekula vode dolazi do promjene stabilnosti promatranih klastera. Tako primjerice dodatkom tri molekule vode klasteri od 15 jedinica diamantana pokazuju najveću zastupljenost dok se s pet molekula vode gubi izričita zastupljenost pojedinog klastera te se uočava povećana zastupljenost klastera u području s oko 19 molekula diamantana. Navedeno opažanje može se objasniti porastom broja vodikovih veza koje djeluju između prisutnih molekula vode te tako razaraju nepolarnu mrežu znatno slabijih van der Waalsovih kompleksa. Porast broja molekula vode, a time i vodikovih veza, znatno utječe na strukture klastera diamantana. To se osobito uočava u slučaju prisutnosti triju molekula vode pri čemu se gubi zastupljenost klastera od 13 i 19 te najveću stabilnost pokazuje klaster od 15 molekula diamantana (slika 50). Rezultati dobiveni u ovom istraživanju usporedivi su s ranije dobivenim rezultatima za molekulu adamantana, pri čemu su među najzastupljenijim klasterima bili upravo klasteri s 13 i 19 molekula.²⁰³ Autori su takve klaster nazvali klasterima magičnih brojeva, a njihovu zastupljenost kao posljedicu izrazito stabilnih geometrija. Tako su pretpostavili da klaster od 13 molekula adamantana nastaje kao posljedica spontanog stvaranja ikosaedra, što je pogodovano entropijskim efektom te sferičnim oblikom adamantana.²³⁵ U sredini takvog ikosaedra nalazi se adamantilni kation oko kojeg je u kutevima ikosaedra raspoređeno preostalih 12 molekula adamantana. U slučaju klastera s magičnim brojem 19 struktura prelazi u izduženi ikosaedar. Međutim, budući da su u slučaju diamantana dobiveni isti magični brojevi kao i kod adamantana, pretpostavka da su oni posljedica sferičnih geometrija je upitna. Adamantan se uistinu može smatrati sferičnim te posjeduje višu simetriju (T_d) od izduženijeg diamantana (D_{3d}). Međutim, najvjerojatniji uzrok aglomeracije molekula je djelovanje privlačnih Londonovih interakcija između voluminoznih kaveza, dok uzrok posebne stabilnosti klastera s magičnim brojem 13 odnosno 19 nije za sada do kraja razriješen. Mogući razlog nastajanja klastera s navedenim magičnim brojevima može biti i početno pakiranje samih helijevih klastera budući da između atoma helija također djeluju slabe van der Waalsove interakcije.

Energije međudjelovanja molekula diamantana, dobivene računalnom analizom, pokazale su da u organizaciji molekula diamantana u navedene klaster doista dominiraju LD interakcije.¹³ Molekule unutar HNK nastoje maksimizirati broj bliskih C–H•••H–C kontakata te maksimalno smanjiti prazni prostor između njih. Klasteri s 13 molekula diamantana pokazuju kompaktniju i sferičniju strukturu dok klaster s 19 molekula poprima izduženiji i manje uređeni oblik. Takvi rezultati u skladu su s eksperimentalno dobivenim rezultatima

gdje je zastupljenost klastera s 13 molekula diamantana veća u usporedbi s manje kompaktnim klasterima od 19 molekula diamantana.

Za analizu agregata diamantoidnih etera korišteni su slični eksperimentalni parametri. U usporedbi s diamantanom, diamantoidni eteri sastoje se od dva diamantoidna kaveza povezana kisikovim atomom te stoga predstavljaju znatno veće sustave koji nisu isključivo ugljikovodične prirode. Osim toga, strukturni oblici diamantoidnih etera su različiti. Eteri **24** i **32** imaju približno štapičasti oblik, dok eter **27** nalikuje T-obliku molekule. Na slici 51 prikazani su spektri masa helijevih nanokapljica dopiranih eterima **24**, **27** i **32**. Maksimalno uočeni broj klastera za navedene etere **24**, **27** i **32** iznosi 14, 13 i 9 pri čemu je uz svaki signal eterskog klastera pridruženo i nekoliko dodatnih signala kao posljedica vezivanja molekula vode prisutnih u komori aparature.

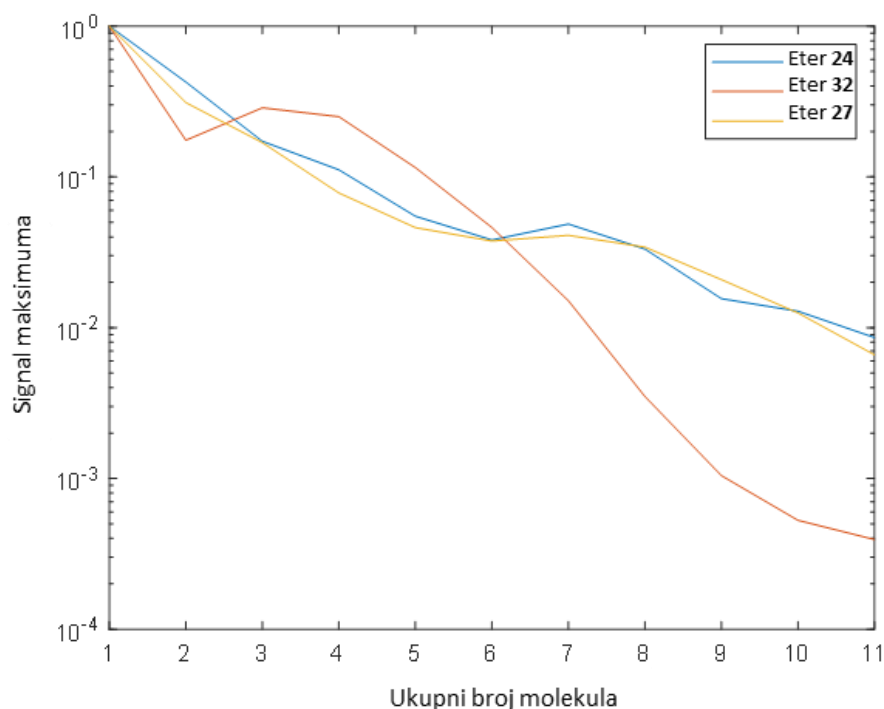




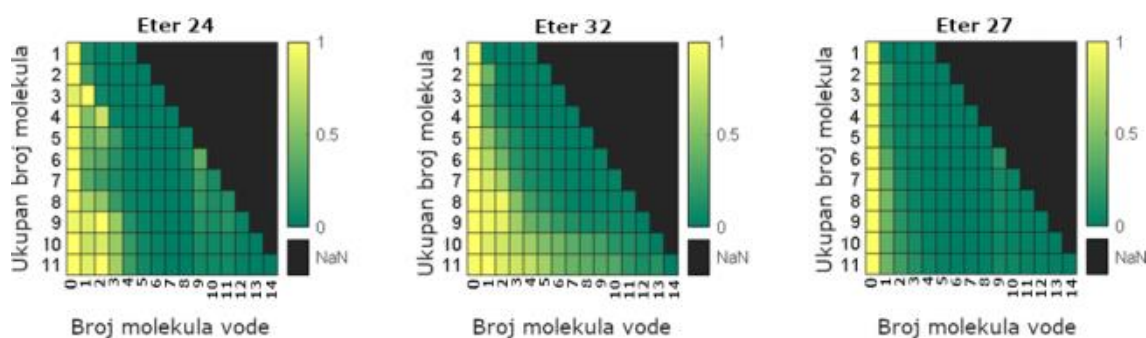
Slika 51. Spektri masa HNK dopiranih a) 1,1'-diadamantilnim eterom (**24**), temperatura zagrijavanja uzorka iznosila je 110 °C, b) 1-adamantil-1-diamantilnim eterom (**27**), temperatura zagrijavanja uzorka iznosila je 145 °C i c) 4,9-bis(1-adamantiloksi)diamantanom (**32**), temperatura zagrijavanja uzorka iznosila je 200 °C, $E_{el} = 90$ eV, $I_{em} = 6.8$ μ A, $T_{He} = 12.4$ K, $p_{He} = 60$ bar.

Kao i u slučaju ugljikovodika, uočeni su klasteri povećanih stabilnosti. Za etere **24** i **27** najzastupljeniji klasteri su oni sa sedam molekula etera, dok su u slučaju dužeg etera **32**

najzastupljeniji klasteri s tri eterske jedinice (slika 52). Kao što je ranije rečeno, dodatni signali uz signale eterskih klastera pripadaju klasterima etera s uključenim molekulama vode te se iz slike 53 može uočiti da klasteri etera **27** imaju najmanje apsorbiranih molekula vode u usporedbi s ostalima u istraživanoj seriji. Razlog može biti zbog same strukture etera **27** jer kod njega kisikov atom nije u tolikoj mjeri izložen potencijalnoj interakciji s molekulama vode s obzirom da je djelomično prostorno zaklonjen dijelom diamantanske podjedinice.



Slika 52. Zastupljenost klastera za etere **24**, **27** i **32**. Klasteri sa sedam molekula etera najzastupljeniji su u slučaju etera **24** i **27** dok je kod etera **32** najzastupljeniji klaster s tri molekule.



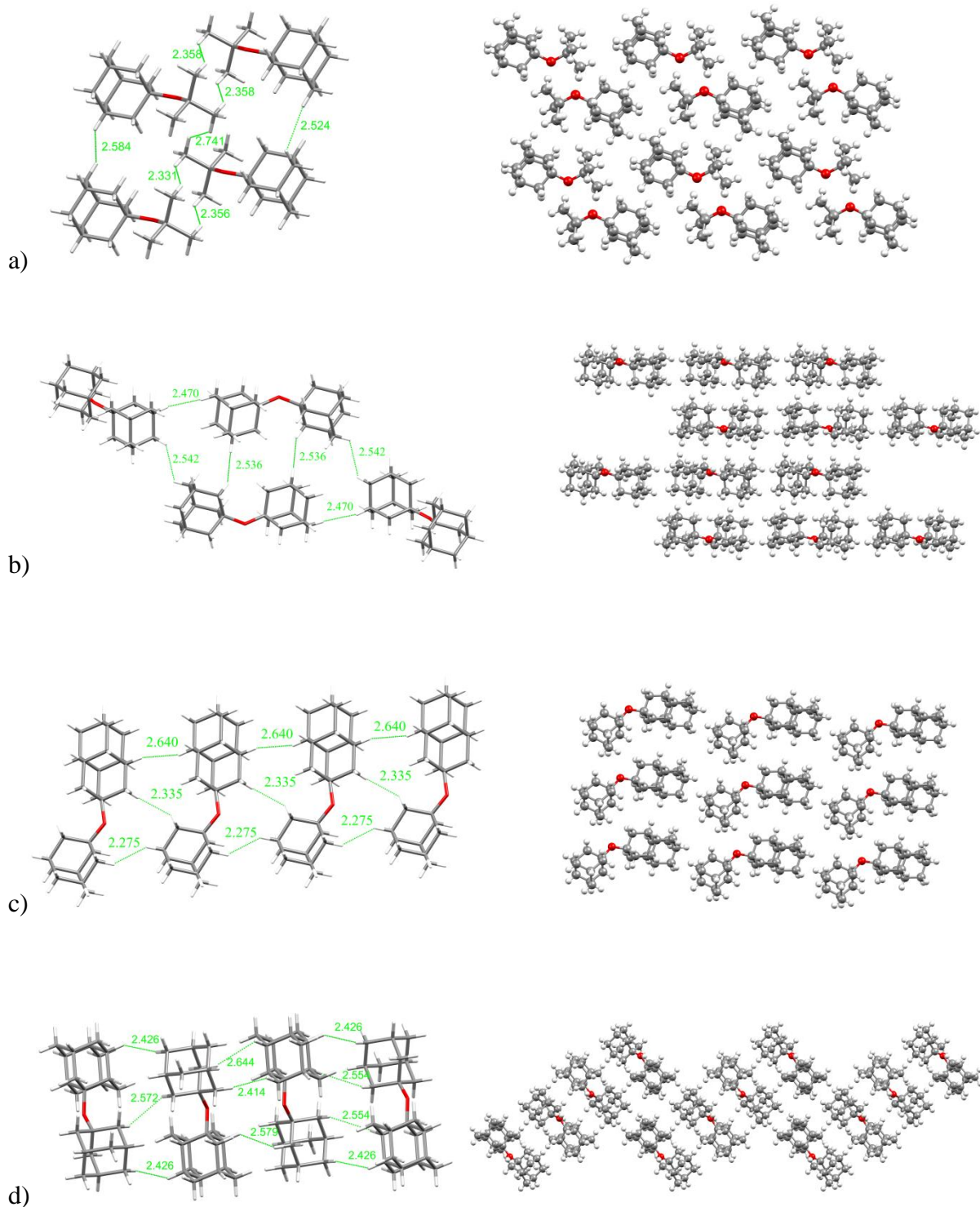
Slika 53. Količina molekula vode prisutna u klasterima etera **24**, **27** i **32**.

Magični brojevi uočeni za klastere diamantoidnih etera razlikuju se međusobno, ali i od onih uočenih za klastere osnovnog diamantana. Ovdje treba opet spomenuti da početno pakiranje helijevih atoma može utjecati na strukture klastera dopiranih molekula ukoliko se radi o malim molekulama s izrazito slabim međumolekulskim interakcijama. Literaturni primjer takvog sustava su van der Waalove interakcije između Rb i Xe.²³⁶ Zbog heliofobnog karaktera Rb, atomi ovog metala ostaju na površini helijevih nanokapljica dok atomi heliofilnog Xe padaju u sredinu kapljice. Van der Waalova sila između ovih molekula preslaba je da bi se savladala energetska barijera uzrokovana He•••He interakcijama između njih. No u slučaju diamantoidnih etera, zbog prisutnosti velikog broja C–H kontakata između voluminoznih diamantoidnih kaveza te utjecaja kisikovih atoma, očekuje se da dolazi do nadjačavanja interakcija prisutnih između helijevih atoma te prevladavanja utjecaja individualne strukture etera. U daljnjem planu je provesti računalne studije, kao što je bio slučaj s klasterima diamantana,¹³ kako bi se dobio dublji uvid u strukturne karakteristike nastalih eterskih klastera.

4.1.6. Samoorganizacija etera u čvrstoj fazi

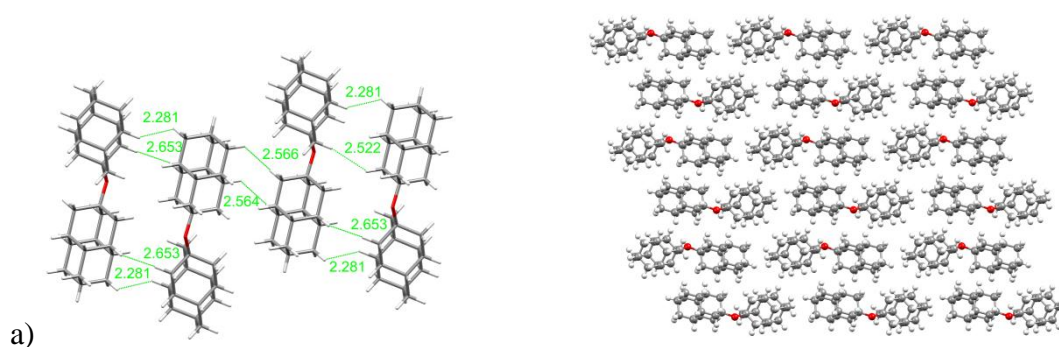
U okviru ove doktorske disertacije istražena je i organizacija diamantoidnih etera unutar njihovih kristalnih rešetki pri čemu je korištena difrakcija rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu – monokristalu.^e Na slici 54 prikazana su pakiranja molekula etera koji se sastoje od kombiniranih adamantanskih i diamantanskih podjedinica (eteri **24**, **25** i **27**) te od adamantanske i *tert*-butilne skupine u slučaju etera **23**. Označene udaljenosti predstavljaju bliske međumolekulske kontakte čije vrijednosti odgovaraju udaljenostima karakterističnim za Londonove disperzijske interakcije.²³⁷ Gusto pakiranje molekula u kristalnim rešetkama posljedica je velikog broja C–H kontakata između alkilnih kaveza.

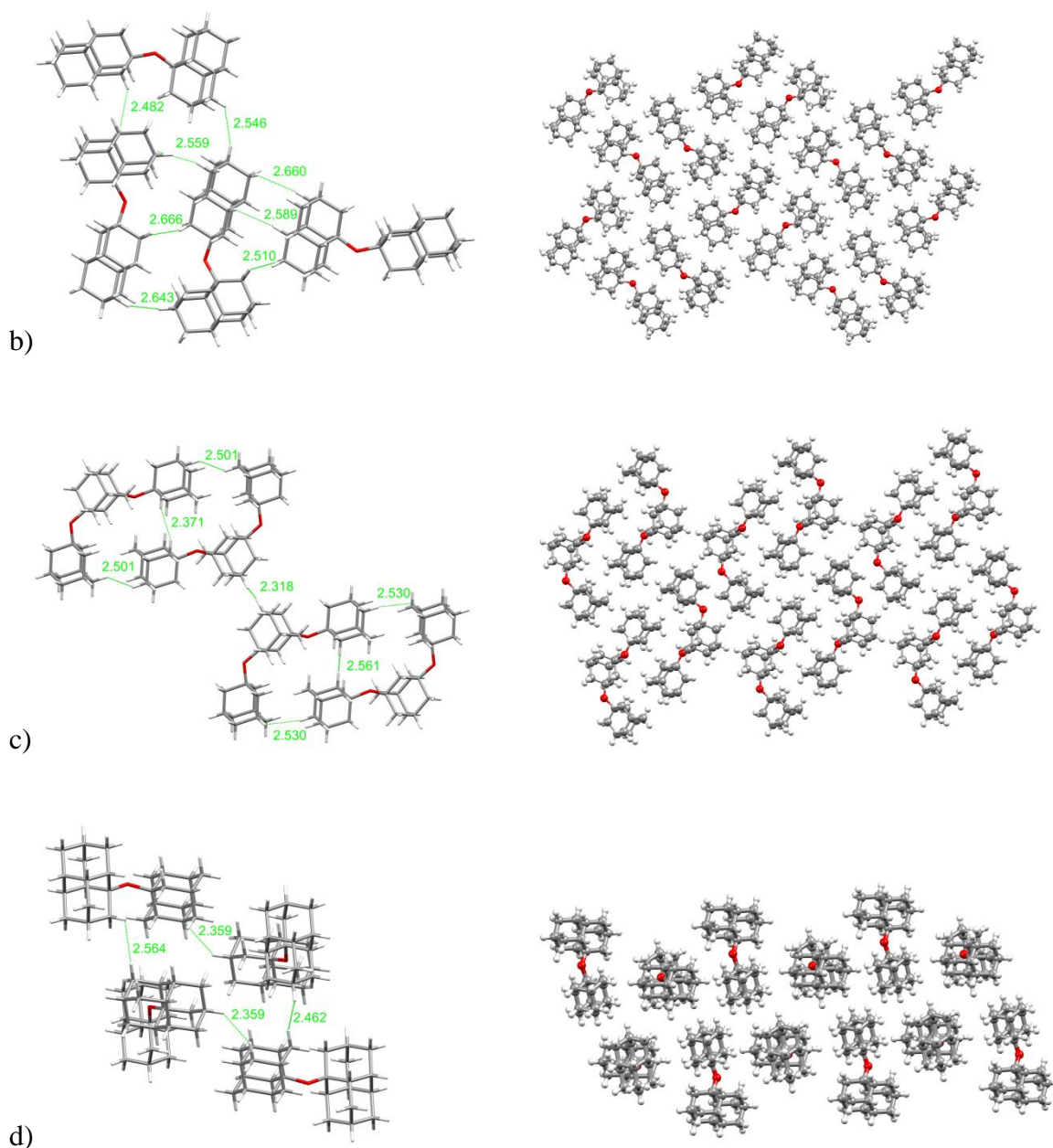
^e SCXRD eksperimente proveo je dr. sc. Zoran Štefanić, Zavod za fizičku kemiju, IRB.



Slika 54. Pakiranja molekula dobivena iz rendgenskih kristalnih struktura za a) 1-adamantil-*tert*-butilni eter (**23**), prostorna grupa $P\bar{1}$, b) 1,1-diadamantil eter (**24**), prostorna grupa $P 2/c$, c) 1-adamantil-4-diamantilni eter (**25**), prostorna grupa $P\bar{1}$, d) 1-adamantil-1-diamantil eter (**27**), prostorna grupa $P2/n$. Udaljenosti između molekula označene su zelenim linijama te su dane u Å. Ugljikovi atomi označeni su sivom, vodikovi bijelom, a kisikovi crvenom bojom.

Kod pakiranja u čvrstom stanju dolazi do ostvarivanja većeg broja međumolekulskih kontakata pri čemu sve ispitivane molekule stvaraju uniformne kristalne rešetke, što nije bio slučaj kod samoorganizacije u 2D prostoru (slučaj etera **27**). Osim toga, početna geometrijska struktura molekula, slično kao na površini, znatno utječe na raspored slaganja molekula u kristalu. Tako izduženi štapičasti eter **25** pokazuje najkraće međumolekulske udaljenosti između diamantoidnih kaveza. Uz to, porast alkilnog supstituenta odnosno diamantoidnog kaveza dodatno utječe na smanjenje tih udaljenosti što se očituje usporedbom štapičastih etera **24** i **25** gdje, uz prisutnost samo adamantanskih kaveza, najkraća međumolekulska udaljenost iznosi 2,47 Å, dok dodatkom jednog izobutilnog fragmenta kod etera **25** najkraća udaljenost iznosi 2,28 Å. Analogno tome, usprkos nesimetričnoj strukturi, najkraće međumolekulske udaljenosti kod medijalnog etera **27** iznose 2,42 Å što je za 0,05 Å kraće nego u slučaju 1,1-diamantilnog etera **24**. Udaljenost između diamantoidnih kaveza ovisi i o prisutnosti drugih alkilnih skupina. Tako su kod etera **23** najkraće međumolekulske udaljenosti između razgranatih *tert*-butilnih skupina što uzrokuje blago međusobno udaljavanje adamantanskih skeleta. Na slici 55 prikazana su pakiranja većih molekula etera koji se sastoje od adamantanskih jedinica povezanih u apikalnim (eter **26**) i medijalnim (eter **36**) položajima, kombiniranom apikalno-medijalnom položaju (eter **28**) te od triju adamantanskih jedinica (eter **29**). Kao i u slučaju prethodno navedenih etera, molekule se orijentiraju tako da ostvare maksimalan broj C–H kontakata između diamantoidnih kaveza što se posljedično očituje u gustom pakiranju molekula.





Slika 55. Pakiranja molekula dobivena iz rendgenskih kristalnih struktura za a) 4,4-didiamantilni eter (**26**), prostorna grupa $P\bar{1}$, b) 1-diamantil-4-diamantilni eter (**28**), prostorna grupa $P2_12_12_1$, c) 1,3-bis(1-adamantiloksi)adamantan (**29**), prostorna grupa $P\bar{1}$, d) 1,1-didiamantil eter (**36**), prostorna grupa $P2_1/c$. Udaljenosti između molekula označene su zelenim linijama te su dane u Å. Ugljikovi atomi označeni su sivom, vodikovi bijelom, a kisikovi crvenom bojom.

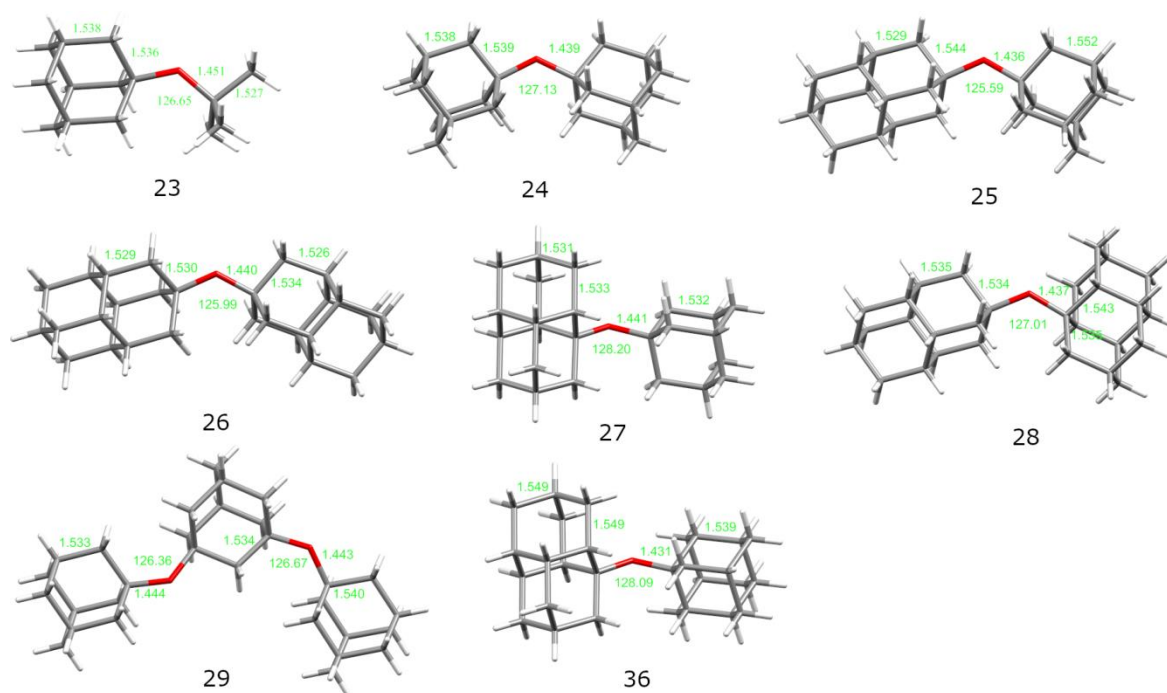
Iz prikazanih međumolekulskih udaljenosti između većih diamantoidnih etera (slika 55) može se primijetiti da su njihove vrijednosti uglavnom malo kraće nego u slučaju kombiniranih

adamantansko-diamantanskih etera. Veći diamantoidni kavezi imaju veću polarizabilnost pa djeluju kao bolji donori disperzijske energije. Osim toga, aditivno djelovanje LD interakcija očituje se i kod povećanja broja diamantoidnih kaveza, što se može primijetiti na primjeru etera **29** koji se sastoji od tri adamantanska kaveza. Sterički ometani derivati u kojima su diamantoidni kavezi povezani preko medijalnih položaja diamantanskog kaveza također pokazuju izuzetno dobra slaganja u čvrstoj fazi. Razlog tome je mogućnost međumolekulskih interakcija u sve tri dimenzije čime se postiže dodatna stabilnost i uniformnost kristalne rešetke. Struktura diamantoidnih etera bitno utječe na kompaktnost i gustoću kristalne rešetke. Dobar primjer za to su eter **28** u kojem su dva diamantanska kaveza povezana u apikalno-medijalnom položaju i eter **36** gdje su oba diamantanska kaveza u medijalnim položajima diamantana. Usporedbom međumolekulskih udaljenosti u tim dvama eterima uočava se gušće pakiranje u slučaju etera **36** u kojem dva diamantanska kaveza ostvaruju C–H kontakte na većoj međupovršini.

Iako LD interakcije spadaju u najslabije međumolekulske interakcije, njihova važnost u određivanju oblika i stabilnosti ovog tipa struktura je izuzetno velika. Kao posljedica toga, svi pripremljeni diamantoidni eteri pokazuju visoku termičku stabilnost što se može uočiti iz visokih temperatura taljenja navedenih u eksperimentalnom dijelu ove disertacije.

Naposljetku, iz dobivenih kristalnih struktura određeni su molekularni parametri pripremljenih etera, odnosno udaljenosti između C–C atoma unutar diamantoidnih kaveza, C–O atoma odgovarajućeg diamantoida i kisika eterske skupine te veličine pripadajućih C–O–C kuteva. Iz slike 56 može se uočiti da su udaljenosti C–C veza u iznosu od $1,54 \pm 0,01$ Å te udaljenosti C–O veza u iznosu od $1,44 \pm 0,01$ Å standardne udaljenosti navedenih veza u alifatskim ugljikovodicima.²³⁸ S druge strane, vrijednosti C–O–C kuteva su nešto više od standardne vrijednosti C–O–C kuta. Naime, standardna vrijednost tetraedarskog kuta iznosi $109,28^\circ$. U spojevima s kisikom taj kut je često manji od navedenog zbog odbijanja slobodnih elektronskih parova na kisiku. Međutim, u eterskim derivatima zbog međusobnog odbijanja alkilnih skupina dolazi do kompenzacije s odbijanjima između slobodnih elektronskih parova na kisiku te taj kut ima veće vrijednosti od standardnog tetraedarskog kuta. Iznos povećanja kuta ovisi o veličini supstituenta na kisiku te raste porastom veličine supstituenta. Tako je primjerice veličina C–O–C kuta kod dimetil etera $111,8^\circ$, kod metil-etil etera $111,9^\circ$, kod dietil etera $112,1^\circ$, kod metil *tert*-butil etera $118,9^\circ$, a kod diisopropil etera $118,5^\circ$.²³⁹ Vrijednosti C–O–C kuteva kod diamantoidnih etera još su veće te iznose $125,6^\circ$ – $128,2^\circ$.

Najmanji kutevi od $125,6^\circ$ i $125,9^\circ$ prisutni su kod štapičastih eterskih derivata **25** i **26** u kojima su diamantoidni kavezi u apikalnom položaju u odnosu na kisikov atom. Najveći kutevi prisutni su kod derivata **27** i **36** kod kojih su diamantanski kavezi povezani s kisikovim atomom u medijalnom položaju. Iz navedenog razloga diamantoidni kavezi u apikalnom položaju s obzirom na kisikov atom pokazuju manje C–O–C kuteve dok su ti kutevi kod sterički zaklonjenih medijalnih derivata veći. Svi prikupljeni i obrađeni kristalografski podatci sažeto su prikazani u tablicama priloga 39 i 40 u § Dodatci.



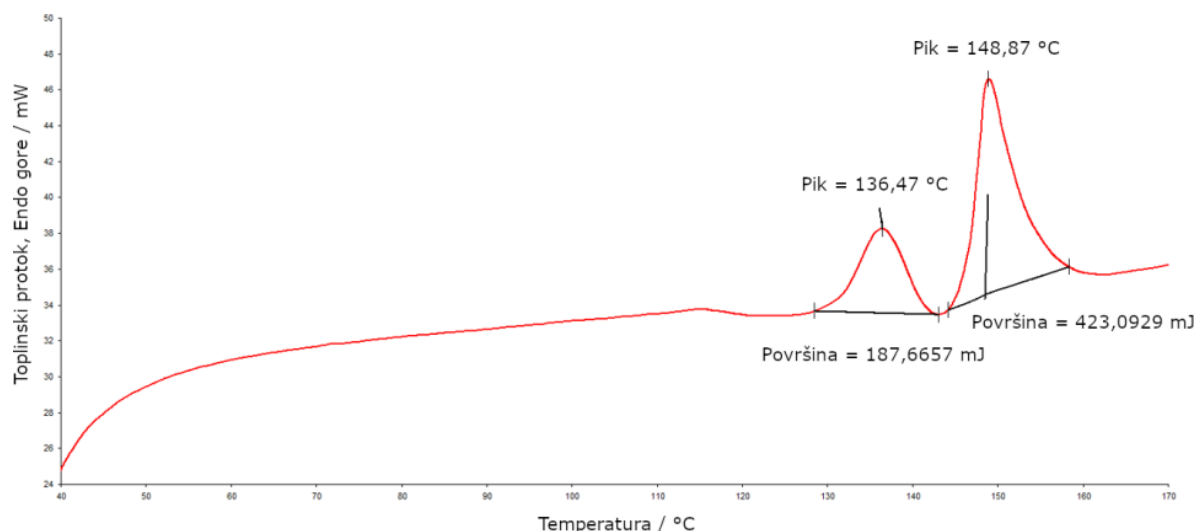
Slika 56. Kristalne strukture etera **23**–**29** i etera **36** s označenim duljinama C–O i C–C veza (Å) te kutevima ($^\circ$) između C–O–C veze.

4.1.7. Polimorfija diamantoidnih etera

Kemija čvrstog stanja diamantoidnih spojeva slabo je istražena te se literaturni podatci odnose na 1- i 2- te 1,3-supstituirane derivate adamantana.^{240,229,241} Među faznim promjenama poznata je polimorfija u supstituiranim adamantanima^{240,241} te fazne transformacije iz uređenog u neuređeno kristalno stanje ovisne o temperaturnim uvjetima.²²⁹ Kemija čvrstog stanja ostalih diamantoida praktički je neistražena.

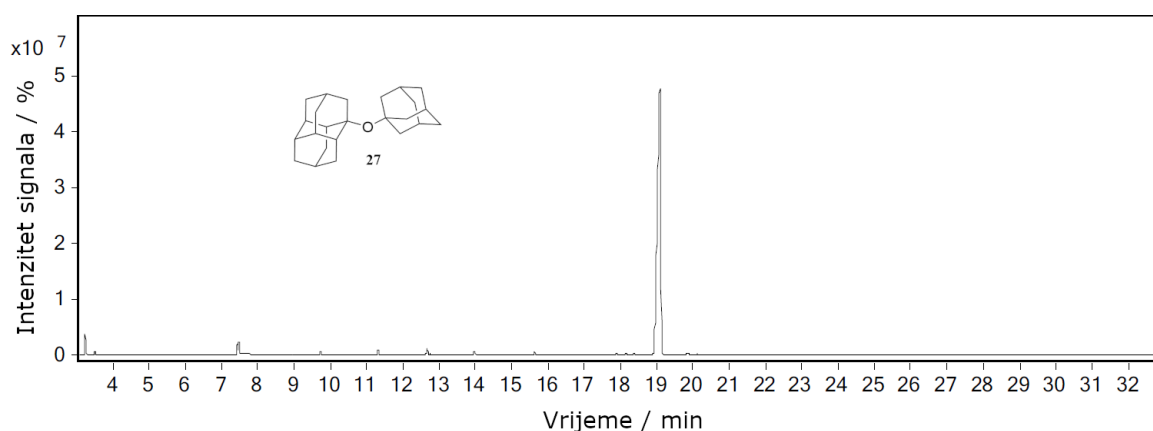
Prilikom određivanja tališta nekih novosintetiziranih diamantoidnih etera korištenjem Koflerove mikroskopije uočene su dinamične izmjene taljenja i kristalizacije. Iz navedenog

razloga određivanje tališta novopripremljenih spojeva ovom metodom bilo je izuzetno zahtjevno. Kako bi se dobilo više saznanja o uočenim promjenama provedeni su eksperimenti diferencijalne pretražne kalorimetrije (engl. *differential scanning calorimetry*, DSC). DSC je termoanalitička tehnika čvrstog stanja kojom se mjeri razlika toplinskih tokova u uzorku i u referentnom materijalu. Zbog termičkih događaja u uzorku u odnosu na praznu posudicu (referentni materijal) postojat će razlika u temperaturi između uzorka i referentnog materijala. U jednoj izvedbi instrumenta (snagom kompenzirani DSC) bilježi se snaga na grijačima koja se mora primijeniti kako bi uzorak i referentni materijal bili na istoj temperaturi. U drugoj izvedbi (DSC toplinskog toka) bilježi se razlika temperatura između uzorka i referentnog materijala te se preračuna u toplinski tok. Tehnika se temelji na činjenici da više ili manje topline treba unijeti u uzorak prilikom faznih transformacija (prijelaza). Ukoliko dolazi do taljenja uzorka (fazna promjena čvrsto-tekuće), uzorak će apsorbirati više topline u odnosu na referentni uzorak s obzirom da je taljenje endotermna promjena (potrebno je uložiti energiju da bi se narušila kristalna rešetka spoja). Ukoliko dolazi do kristalizacije uzorka manje topline će biti potrebno uložiti da bi se podigla temperatura uzorka u odnosu na referentni uzorak s obzirom da je kristalizacija egzotermna promjena (prijelaz iz amorfa u kojem ne postoji uređenje dugog dosega u kristalno stanje koje je termodinamički najstabilnije stanje krutine i u kojem postoji periodičko uređenje dugog dosega). U okviru ove doktorske disertacije DSC tehnika je korištena za određivanje tališta dobivenih spojeva te za istraživanje temperaturno ovisnih faznih promjena. Na slici 57 prikazan je DSC termogram spoja **27**. Iz navedenog termograma mogu se uočiti dva endoterma na 136,5 °C odnosno 148,9 °C. Kako bi se potvrdilo da je doista riječ o faznim prijelazima provedeni su dodatni eksperimenti pri čemu je spoj **27** zagrijavan u DSC eksperimentu do 143 °C te do 210 °C nakon čega su provedena GC-MS, PXRD te ATR-FTIR mjerenja.



Slika 57. DSC termogram 1-adamantil-1-diamantil etera (**27**).

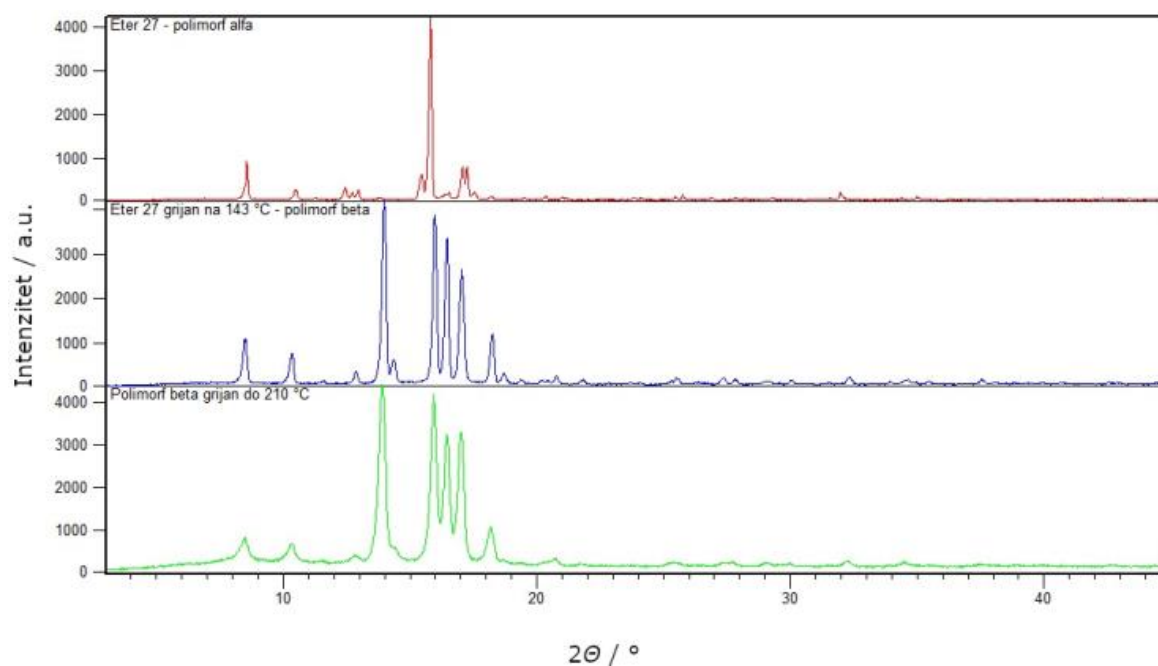
Iz plinskog kromatograma uzorka spoja nastalog nakon zagrijavanja spoja **27** na 143 °C (slika 58) ne vide se nikakve promjene u odnosu na početni spoj **27** što ukazuje na to da nije došlo do termički uzrokovane pregradnje spoja **27** u neki drugi spoj.



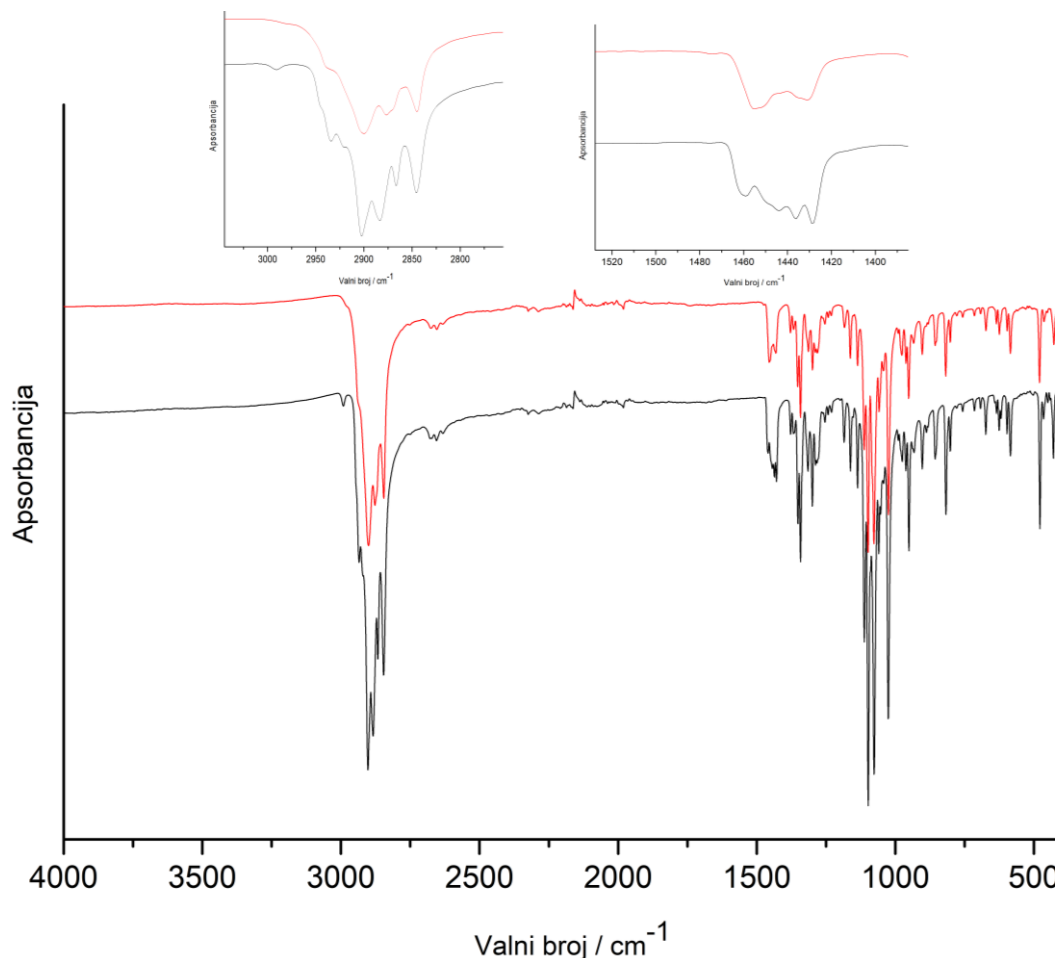
Slika 58. Plinski kromatogram uzorka nastalog nakon zagrijavanja etera **27** do 143 °C. Signal na približno 19 min odgovara signalu početnog etera **27**.

Potom su provedene analize u čvrstom stanju uzorka. PXRD analizom uzorka nakon zagrijavanja do 143 °C (plava linija na grafu, slika 59) ustanovljeno je da je došlo do promjene položaja te nastanka novih difrakcijskih maksimuma u odnosu na maksimume u difraktogramu početnog spoja **27** (crvena linija na grafu, slika 60). U drugom eksperimentu početni spoj **27** zagrijan je do 210 °C pri čemu je dobiven isti difraktogram kao u slučaju zagrijavanja do 143 °C (slika 59). Slični rezultati dobiveni su i iz ATR-FTIR spektara (slika

60). Uvećana područja detaljnije prikazuju razlike u spektrima dvaju polimorfa. Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da spoj **27** postoji u dva polimorfna oblika, početni oblik koji nastaje tijekom sinteze nazvan je polimorf α , te oblik koji nastaje zagrijavanjem početnog uzorka (polimorfa α) na približno 143 °C koji je nazvan polimorf β . Osim toga, zagrijavanjem polimorfa β ne nastaje novi polimorf već dolazi do taljenja β što se očituje kao endotermna promjena na približno 148 °C u DSC eksperimentu.



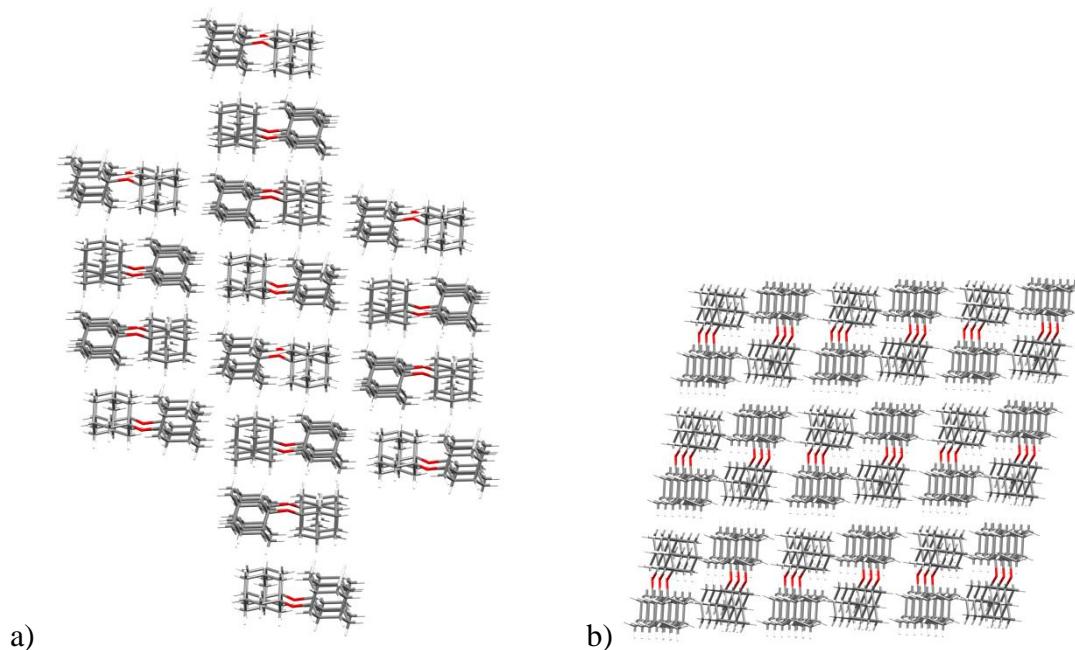
Slika 59. Usporedba difraktograma etera **27** (crvena linija), uzorka nastalog nakon zagrijavanja spoja **27** do 143 °C (plava linija) te uzorka nastalog nakon daljnjeg grijanja do 210 °C (zelena linija) u DSC eksperimentu.



Slika 60. ATR-FTIR spektri etera **27** (crna linija) i faze nastale grijanjem spoja **27** do 143 °C u DSC eksperimentu (crvena linija). Uvećana područja prikazuju razlike u spektrima dvaju polimorfa.

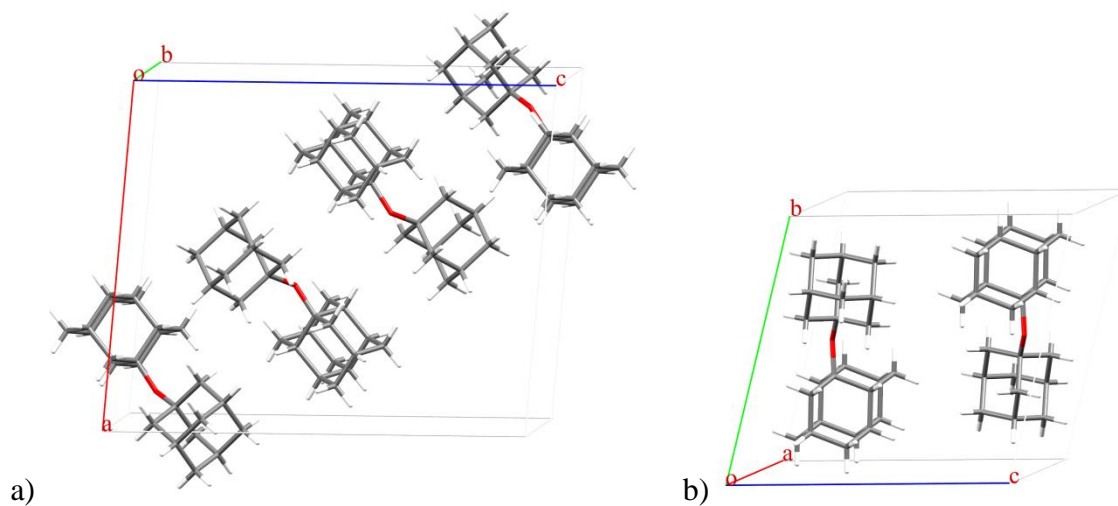
U svrhu kristalografske karakterizacije novootkrivenog polimorfa β , provedeni su eksperimenti kristalizacije pri čemu je 50 mg uzorka početnog etera **27** zagrijano do 143 °C. Dobiveni prah β polimorfa sakupljen je i prekrizaliziran iz sedam različitih otapala s ciljem dobivanja odgovarajućih monokristala. Korištena otapala su: heksan, pentan, Et₂O, CHCl₃, THF, 1,4-dioksan i DMF. Jedinični kristali dobiveni iz heksana, Et₂O, pentana i DMF-a pripadaju istoj čvrstoj fazi kao početni uzorak **27** (polimorf α). Jedinični kristali dobiveni iz THF-a pripadaju novoj čvrstoj fazi (polimorf β) koja je identična onoj dobivenoj samo grijanjem uzorka **27** do 143 °C. Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da je odnos između ova dva polimorfa enantiotropan. Na primjer, iz β polimorfa kristalizacijom u odgovarajućim otapalima može se ponovno dobiti α polimorf, isto kao što zagrijavanjem polimorf α prelazi u polimorf β . Iz navedenih rezultata može se zaključiti da je α polimorf kinetički stabilniji

budući da on nastaje prvi te nastaje prekrizacijom iz različitih otapala pri sobnoj temperaturi. S druge strane, β polimorf je termodinamički stabilniji te njegovim daljnim zagrijavanjem dolazi do taljenja pri temperaturi od približno 148 °C. Stoga, endoterm s maksimumom pri 136,5 °C odgovara faznoj promjeni početnog uzorka etera **27** (polimorf α) u termodinamički stabilniji polimorf β , dok endoterm na 148,9 °C predstavlja taljenje polimorfa β . Iz dobivenih jediničnih kristala provedeni su eksperimenti difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu pri čemu su dobivene kristalne strukture obaju polimorfa (slika 61).



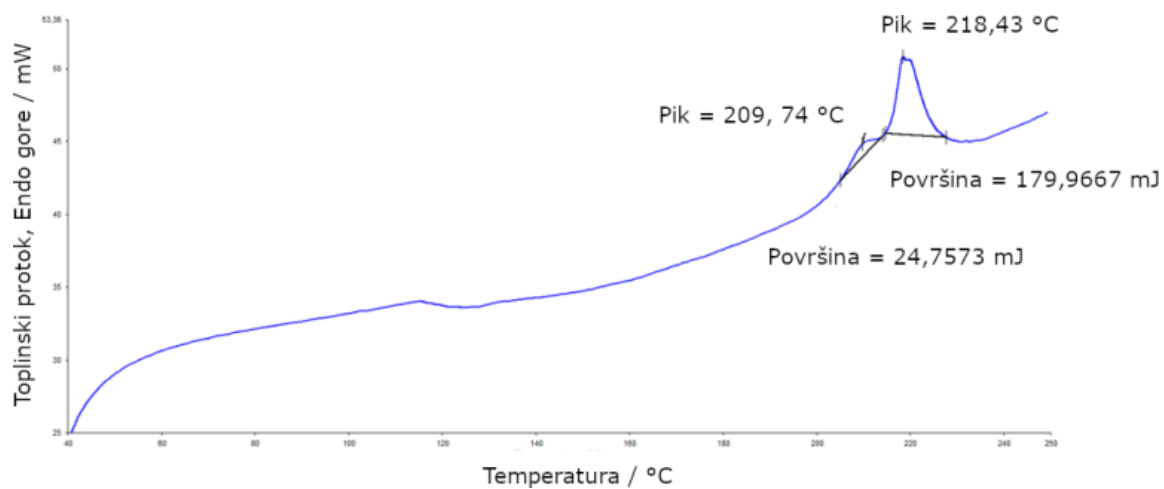
Slika 61. Pakiranja molekula dobivena iz rendgenskih kristalnih struktura za a) polimorf α , prostorna grupa $P2/n$; b) polimorf β , prostorna grupa $P\bar{1}$.

Polimorf α kristalizira u monoklinskoj kristalnoj rešetki prostorne grupe $P2/n$ s 4 molekule u jediničnoj ćeliji (slika 62, a), dok polimorf β kristalizira u triklinskoj kristalnoj rešetki prostorne grupe $P\bar{1}$ s dvije molekule u jediničnoj ćeliji (slika 62, b).

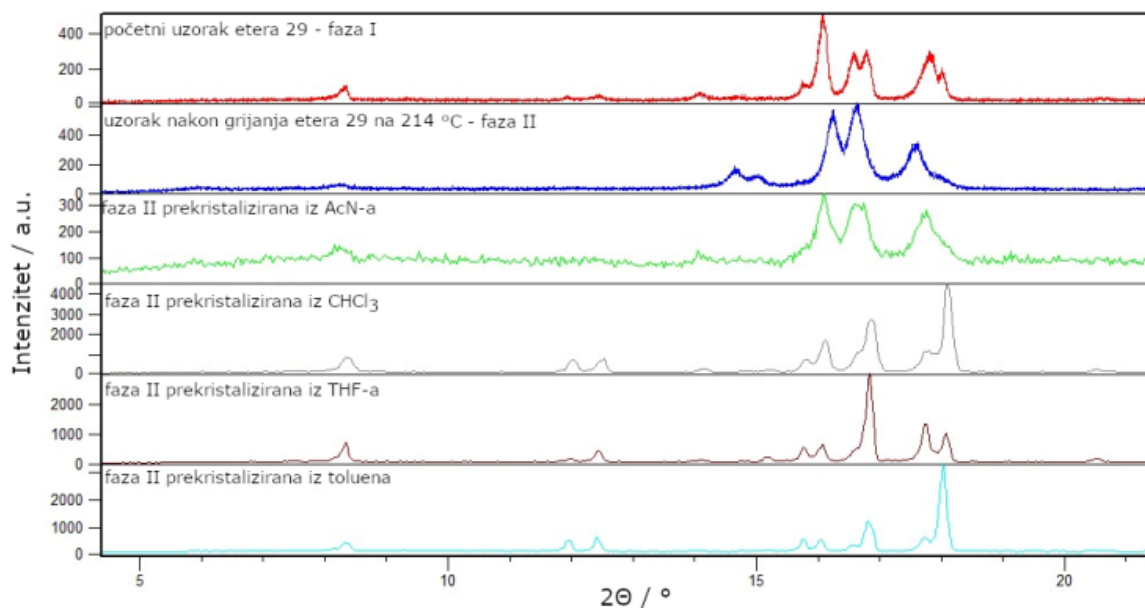


Slika 62. Jedinične ćelije polimorfa α (a) i polimorfa β (b).

Uz eter **27** slične fazne promjene istražene su i na trokavezastom eteru **29** čiji je DSC termogram prikazan na slici 63.



Slika 63. DSC termogram 1,3-bis(1-adamantiloksi)adamantana (**29**).



Slika 64. Usporedba difraktograma etera **29** (crvena linija), uzorka nastalog nakon zagrijavanja spoja **29** do 214 °C (plava linija) te uzorka nastalih nakon prekrizalizacije zagrijanog uzorka u acetonitrilu (zelena linija), kloroformu (siva linija), tetrahidrofuranu (smeđa linija) te toluenu (svijetlo plava linija).

Iz difraktograma prikazanih na slici 64 može se uočiti postojanje minimalno dviju faza etera **29** pri čemu je prva faza ujedno i faza koja se dobije sintezom etera **29**, a druga zagrijavanjem te faze do 214 °C. U pokušaju dobivanja jediničnih kristala faze II (uzorak nakon grijanja etera **29** na 214 °C) provedena je prekrizalizacija uzorka te faze iz različitih otapala nakon čega su provedene PXRd te SCXRd analize. Iz slike 64 može se uočiti da svi difraktogrami upućuju da se radi o fazi I dok se isti međusobno razlikuju u relativnim odnosima intenziteta difrakcijskih maksimuma. Prekrizalizacijom su dobiveni jedinični kristali/prašasti uzorci faze I te daljnja strukturna karakterizacija faze II nije provedena. Osim u slučaju etera **27** i **29**, fazne promjene uočene su i kod drugih etera, ali zbog nedostatka vremena u okviru ove doktorske disertacije nisu za sada dalje detaljno proučavane.

§ 5. ZAKLJUČAK

U okviru ove doktorske disertacije provedena je sinteza novih tercijarnih diamantoidnih etera u kojem su dva diamantoidna kaveza izravno povezana kisikovim atomom. Pripravljene eteri sastoje se od kombiniranih adamantanskih i diamantanskih kaveza, a razlikuju se ovisno o vrsti kondenziranih kaveza, položaju supstitucije u odnosu na diamantanski kavez te broju međusobno povezanih kaveza. Diamantoidni eteri pripremljeni u okviru ove doktorske disertacije su: 1-adamantil-metil-eter (**22**), 1-adamantil-*tert*-butil-eter (**23**), 1,1-diamantil-eter (**24**), 1-adamantil-4-diamantil-eter (**25**), 4,4-didiamantil-eter (**26**), 1-adamantil-1-diamantil-eter (**27**), 1-diamantil-4-diamantil-eter (**28**), 1,3-bis(1-adamantiloksi)adamantan (**29**), 1,3-bis(4-diamantiloksi)adamantan (**31**), 4,9-bis(1-adamantiloksi)diamantan (**32**), 1,6-bis(1-adamantiloksi)diamantan (**33**), 4,9-bis(4-diamantiloksi)diamantan (**34**), 1,1-didiamantil-eter (**36**), 1,3-bis(1-diamantiloksi)adamantan (**37**), 4,9-bis(1-diamantiloksi)diamantan (**38**) te 1,6-bis(1-diamantiloksi)diamantan (**39**). Kondenzacijskim reakcijama prethodila je sinteza početnih molekula prekursora koja uključuje pripremu hidroksilnih (spojevi **2**, **3**, **4**, **14**, **30**), mesilatnih (spoj **5** te novosintetizirani 4-diamantilmetansulfonat (**7**)), bromidnih (spojevi **10**, **11**, **12**, **13**) i jodidnih (**15**, **16**, **18**, **19**, **20**), te novosintetizirani 1,6-dijoddiamantan (**21**) derivata adamantana i diamantana. Pri sintezi diamantoidnih etera korištena su dva sintetska pristupa, klasična sinteza u otopini ili talini te mehanokemijska sinteza u kugličnom mlinu. Glavne probleme u klasičnoj sintezi diamantoidnih etera predstavljala je sublimacija derivata manje molekulske mase te ograničena topljivost disupstituiranih derivata što je rezultiralo niskim reakcijskim iskorištenjima. Ovaj problem uspješno je riješen korištenjem mehanokemijske sinteze koja se pokazala kao znatno brža, efikasnija, jednostavnija te ekološki prihvatljivija metoda. Osim toga, mehanokemijskom sintezom diamantoidnih etera razvijena je nova, ekološki prihvatljiva metoda za pripremu nove generacije materijala na bazi diamantoida.

U svrhu ispitivanja samoorganizacije pripremljenih spojeva na čvrstoj podlozi, provedena su STM mjerenja etera **22–25** i **27** na površini visoko orijentiranog pirolitičkog grafita (HOPG). Iz eksperimentalnih STM slika uočeno je nastajanje uređenih 2D rešetki kao posljedica djelovanja međumolekulskih privlačnih sila između diamantoidnih podjedinica. Struktura nastalih 2D rešetki usko je povezana s početnom geometrijom ispitivanih molekula

pri čemu molekule s većom molekulskom simetrijom pokazuju nastajanje uređenih 2D rešetki (eteri **23**, **24** i **25**) dok kod manje simetričnih molekula **22** i **27** nije uočeno nastajanje samoorganiziranih struktura. Dodatna karakterizacija samoorganiziranih slojeva provedena je korištenjem računalne analize. Optimizacijom geometrija ispitivanih molekula nađene su njihove najstabilnije orijentacije na površini. Utjecaj kisikovog atoma očituje se u prvotnom usmjeravanju molekula prema površini grafita dok su bočni C–H kontakti između voluminoznih diamantoidnih kaveza odgovorni za daljnje samoudruživanje i stvaranje uređenih 2D rešetki. Kao što je i pretpostavljeno, Londonove disperzijske interakcije glavna su pokretačka sila za samoorganizaciju ispitivanih etera, a dobro slaganje eksperimentalnih STM slika sa simuliranim slikama dobivenim iz računa raspodjele elektronske gustoće potvrdilo je primjenjivost odabranog računalnog pristupa.

Ispitivana je agregacija ioniziranih molekula diamantana (**1**) te diamantoidnih etera **24**, **27** i **32** unutar helijevih nanokapljica pri temperaturi od približno 0 K. Analiza nastalih agregata provedena je spektrometrijom masa vremena leta (TOF-MS). Uočeno je da molekule agregiraju u klastere različitih veličina pri čemu su u slučaju diamantana maksimalni klasteri uključivali 30 molekula dimantana, dok je u slučaju diamantoidnih etera (**24**, **27** i **32**) maksimalna veličina klastera iznosila 14, 13, odnosno 9 molekula. U oba slučaja uočeno je da molekule imaju tendenciju agregirati u strukture izrazite stabilnosti koje su u spektru masa vidljive u obliku anomalnih signala određenih m/z vrijednosti. Takvi anomalni signali nazvani su magičnim brojevima u skladu s literaturom. U slučaju diamantana uočeni su magični brojevi 13 i 19 dok su u slučaju etera uočeni magični brojevi 7 i 3. Nadalje, zbog prisutnosti atmosfere vode u komori u kojoj se provodio eksperiment nastaju i klasteri diamantoidnih derivata s vodom. U oba slučaja uočen je raspad većih diamantoidnih klastera u slučaju prisutnosti većeg broja molekula vode. Razlog je što povećanjem broja molekula vode dolazi do njihovog povezivanja vodikovim vezama koje nadjačavaju znatno slabije Londonove disperzijske interakcije.

U svrhu ispitivanja samoorganizacije diamantoidnih etera u čvrstoj fazi, kristalizacijskim eksperimentima pripremljeni su jedinični kristali etera **23–29** i **36**. Dobiveni jedinični kristali analizirani su difrakcijom rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu (SCXRD) te potom okarakterizirani. Za razliku od samoorganizacije na čvrstoj podlozi, svi ispitivani eteri stvaraju uređene kristalne rešetke, što je posljedica postojanja međumolekulskih interakcija u sve tri prostorne dimenzije. Kod samoorganizacije u čvrstom stanju do izražaja dolazi

svojstvo diamantoidnih derivata da djeluju kao izvrsni donori disperzijske energije. Tako samoudruživanjem većih diamantoidnih molekula nastaju gušće i kompaktnije kristalne rešetke. Aditivno djelovanje Londonovih disperzijskih interakcija očituje se i u broju te strukturi diamantoidnih podjedinica. Molekule trokavezastog etera **29** tako ostvaruju kraće međumolekulske udaljenosti u usporedbi s dvokavezastim eterom **24**. Isto tako u slučaju sterički zaklonjenih etera **28** i **36** gušće pakiranje ostvaruju molekule etera **36** budući da su dva diamantanska kaveza u tom eteru povezana preko medijalnih položaja diamantana pri čemu se između njih ostvaruju kontakti preko veće međumolekulske površine u usporedbi s medijalno-apikalno položenim kavezima u eteru **28**.

Svojstva diamantoidnih etera u čvrstom stanju dalje su istraživana korištenjem DSC i PXRD analize te ATR-FTIR spektroskopije, pri čemu je uočeno da 1-adamantil-1-diamantil-eter (**27**) posjeduje najmanje dva polimorfa. Kristalizacijskim eksperimentima dobivene su kristalne strukture dvaju polimorfa nazvanih polimorf α i polimorf β . Iz provedenih kristalizacijskih eksperimenata te dodatnih DSC eksperimenata ustanovljeno je da je polimorf α kinetički stabilniji polimorf dok polimorf β predstavlja termodinamički stabilniji polimorf. Također je ustanovljeno da je odnos dvaju polimorfa enantiotropan što znači da se iz jednog polimorfa može dobiti drugi i obrnuto. Osim polimorfije u slučaju etera **27** uočene su i fazne promjene u slučaju ostalih etera koje za sada nisu još detaljno analizirane zbog ograničenog vremena. U okviru ove doktorske disertacije tako su dobivena nova saznanja o kemiji čvrstog stanja diamantoidnih etera čime je otvorena mogućnost proširenja istraživanja i dizajna nove generacije materijala.

§ 6. POPIS OZNAKÂ, KRATICÂ I SIMBOLÂ

AFM	mikroskopija atomskih sila (<i>atomic force microscopy</i>)
ATR	prigušena potpuna refleksija (<i>attenuated total reflectance</i>)
a.u.	proizvoljna jedinica (<i>arbitrary unit</i>)
B3LYP	Becke, three-parameter, Lee-Yang-Parr
DABCO	1,4-diazabiciklo[2.2.2]oktan
DCC	<i>N,N'</i> -dicikloheksilkarbodiimid
DFT	teorija funkcionala gustoće (<i>density functional theory</i>)
DMAP	dimetilaminopiridin
DMF	<i>N,N</i> -dimetilformamid
DMSO	dimetil-sulfoksid
DSC	diferencijalna pretražna kalorimetrija (<i>differential scanning calorimetry</i>)
EtOAc	etil-acetat
Et ₂ O	dietil-eter
GC-MS	plinska kromatografija sa spektrometrijom masa (<i>gas chromatography–mass spectrometry</i>)
GFN-xTB	geometrije, frekvencije, nekovalentne interakcije, čvrsto povezivanje (<i>geometries, frequencies, non-covalent interactions, tight binding</i>)
HNK	helijeve nanokapljice
HOPG	visoko orijentirani pirolitički grafit (<i>highly oriented pyrolytic graphite</i>)
HOMO	najviša slobodna molekulska orbitala (<i>highest occupied molecular orbital</i>)
HRMS	spektrometrija masa visoke rezolucije (<i>high-resolution mass spectrometry</i>)
IR	infracrveno zračenje
IUPAC	Međunarodna unija za čistu i primijenjenu kemiju (<i>International Union for Pure and Applied Chemistry</i>)
konc.	koncentriran(a)
LAG	tekućinski potpomognuto mljevenje (<i>liquid-assisted grinding</i>)
LUMO	najniža popunjena molekulska orbitala (<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>)
MALDI	laserska desorpcija/ionizacija potpomognuta matricom (<i>matrix-assisted laser desorption/ionization</i>)
MeCN	acetonitril
MeOH	metanol
MS	spektrometrija masa
MsCl	metansulfonil-klorid

NEA	negativni elektronski afinitet
NHC	N-heterociklički karbeni
NMR	nuklearna magnetna rezonancija
PXRD	difrakcija rendgenskog zračenja na prahu (<i>powder x-ray diffraction</i>)
PTC	katalizator prijenosa faza (<i>phase transfer catalyst</i>)
SET	prijenos pojedinačnog elektrona (<i>single electron transfer</i>)
SCXRD	difrakcija rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu (<i>single crystal x-ray diffraction</i>)
S _N Ar	nukleofilna aromatska supstitucija
S _N 2	nukleofilna supstitucija drugog reda
S _N 1	nukleofilna supstitucija prvog reda
STM	pretražna tunelirajuća mikroskopija (<i>scanning tunneling microscopy</i>)
<i>t</i> -BuOH	<i>t</i> -butanol
TBDMSCl	<i>tert</i> -butildimetilsilil-klorid
TEA	triethylamin
TFA	trifluoroctena kiselina
THF	tetrahidrofuran
TMS	trimetilsilan
TMSCl	trimetilsilil-klorid
TOF-MS	masena spektrometrija vremena leta (<i>time-of-flight mass spectrometry</i>)
VMD	vizualizacija i molekularno modeliranje (<i>visual molecular dynamics</i>)

§ 7. LITERATURNI IZVORI

- ¹ P. Greil, *Adv. Eng. Mater.* **17** (2015) 124–137.
- ² A. Power, S. Chandra, B. Gorey, J. Chapman, *Nanotechnol Rev.* **7** (2018) 19–41.
- ³ Y. Pan, K. Xu, C. Wu, *Nanotechnol Rev.* **8** (2019) 299–314.
- ⁴ R. Kalish *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40** (2007) 6467–6478.
- ⁵ J. E. Dahl, S. G. Liu, R. M. K. Carlson, *Science* **299** (2003) 96–99.
- ⁶ W. A. Clay, Z. Liu, W. Yang, J. D. Fabbri, J. E. Dahl, R. M. K. Carlson, Y. Sun, P. R. Schreiner, A. A. Fokin, B. A. Tkachenko, N. A. Fokina, P. A. Pianetta, N. Melosh, Z.-X. Shen, *Nano Lett.* **9** (2009) 57–61.
- ⁷ D. Ebeling, M. Šekutor, M. Stieffermann, J. Tschakert, J. E. P. Dahl, R. M. K. Carlson, A. Schirmeisen, P. R. Schreiner, *ACS Nano* **11** (2017) 9459–9466.
- ⁸ A. A. Fokin, P. R. Schreiner, *Mol. Phys.* **107** (2009) 823–830.
- ⁹ A. A. Fokin, T. S. Zhuk, A. E. Pashenko, P. O. Dral, P. A. Gunchenko, J. E. P. Dahl, R. M. K. Carlson, T. V. Koso, M. Serafin, P. R. Schreiner, *Org. Lett.* **11** (2009) 3068–3071.
- ¹⁰ M. M. Quesada Moreno, P. Pinacho, C. Pérez, M. Šekutor, P. R. Schreiner, M. Schnell, *Chem. Eur. J.* **26** (2020) 10817–10825.
- ¹¹ M. M. Quesada-Moreno, P. Pinacho, C. Pérez, M. Šekutor, P. R. Schreiner, M. Schnell, *Chem. Eur. J.* **27** (2021) 6198–6203.
- ¹² J. Alić, I. Biljan, Z. Štefanić, M. Šekutor, *Nanotechnology* **33** (2022) 355603–355614.
- ¹³ J. Alić, R. Messner, F. Lackner, W. E. Ernst, M. Šekutor, *PCCP* **23** (2021) 21833–21839.
- ¹⁴ J. Alić, T. Stolar, Z. Štefanić, K. Užarević, M. Šekutor, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **11** (2023) 617–624.
- ¹⁵ M. N. R. Ashfold, P. W. May, C. A. Rego, N. M. Everitt, *Chem. Soc. Rev.* **23** (1994) 21–30.
- ¹⁶ Y. Chen, L. Zhang, *Polishing of diamond materials: mechanisms, modeling and implementation*, Springer, London, 2013, str.1–2.
- ¹⁷ V. V. S. S. Srikanth, *Proc. IMechE.* **226** (2011) 303–318.
- ¹⁸ S. Koizumi, C. Nebel, M. Nesladek, *Physics and applications of CVD diamond*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim, 2008.
- ¹⁹ C. J. H. Wort, R. S. Balmer, *Mater. Today* **11** (2008) 22–28.
- ²⁰ R. Kalish, *Carbon* **37** (1999) 781–785.
- ²¹ M.-A. Pinault, J. Barjon, T. Kociniowski, F. Jomard, J. Chevallier, *Phys. B. Condens. Matter.* **401-402** (2007) 51–56.
- ²² F. A. M. Koeck, R. J. Nemanich, *Diam. Relat. Mater.* **15** (2006) 217–220.
- ²³ J. v. d. Weide, R. J. Nemanich, *Appl. Phys. Lett.* **62** (1993) 1878–1880.
- ²⁴ I. N. Lin, S. Koizumi, J. Yater, F. Koeck, *MRS Bull.* **39** (2014) 533–541.
- ²⁵ H. Schwertfeger, A. A. Fokin, P. R. Schreiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **47** (2008) 1022–1036.
- ²⁶ M. A. Gunawan, J.-C. Hierso, D. Poinsot, A. A. Fokin, N. A. Fokina, B. A. Tkachenko, P. R. Schreiner, *New J. Chem.* **38** (2014) 28–41.
- ²⁷ K.-W. Yeung, Y. Dong, L. Chen, C.-Y. Tang, W.-C. Law, G. C.-P. Tsui, *Nanotechnol. Rev.* **9** (2020) 650–669.
- ²⁸ S. Landa, V. Machacek, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **5** (1933) 1–5.
- ²⁹ R. C. Fort, P. von R. Schleyers, *Chem. Rev.* **64** (1964) 277–300.
- ³⁰ S. Landa, *Chem. Listy.* **27** (1933) 415–418.
- ³¹ V. Prelog, R. Seiwerth, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **74** (1941) 1644–1648.
- ³² V. Prelog, *Pure Appl. Chem.* **6** (1963) 545–560.

- ³³ S. Hala, S. Landa, V. Hanus, *Angew. Chem.* **78** (1966) 1060 – 1061; S. Hala, S. Landa, V. Hanus, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **5** (1966) 1045–1046.
- ³⁴ R. Lin, Z. A. Wilk, *Fuel* **74** (1995) 1512–1521.
- ³⁵ J. E. P. Dahl, J. M. Moldowan, Z. Wei, P. A. Lipton, P. Denisevich, R. Gat, S. Liu, P. R. Schreiner, R. M. K. Carlson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **49** (2010) 9881–9885.
- ³⁶ J. E. P. Dahl, J. M. Moldowan, Z. Wei, P. A. Lipton, P. Denisevich, R. Gat, S. Liu, P. R. Schreiner, R. M. K. Carlson, *Angew. Chem.* **122** (2010) 10077–10081.
- ³⁷ J. E. Dahl, J. M. Moldowan, K. E. Peters, G. E. Claypool, M. A. Rooney, G. E. Michael, M. R. Mello, M. L. Kohnen, *Nature*, **399** (1999) 54–57.
- ³⁸ Z. Wei, J. M. Moldowan, J. Dahl, T. P. Goldstein, D. M. Jarvie, *Org. Geochem.* **37** (2006) 1421–1436.
- ³⁹ G. N. Gordadze, M. V. Giruts, *Pet. Chem.* **48** (2008) 414–419.
- ⁴⁰ R. S. Lewis, T. Ming, J. F. Wacker, E. Anders, E. Steel, *Nature* **326** (1987) 160–162.
- ⁴¹ Z. Wei, J. M. Moldowan, A. Paytan, *Org. Geochem.* **37** (2006) 891–911.
- ⁴² P. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **79** (1957) 3292.
- ⁴³ H. Ramezani, G. A. Mansoori, *Diamondoids as Molecular Building Blocks for Nanotechnology*, Springer, New York, NY, 2007, str.50.; H. Hopf, *Classics in Hydrocarbon Chemistry: Syntheses, Concepts, Perspectives*, Wiley-VCH, Weinheim, 2000.
- ⁴⁴ C. A. Cupas, P. R. Schleyer, D. J. Trecker, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 917-918.
- ⁴⁵ T. M. Gund, E. Osawa, V. Z. Williams, Jr., P. R. Schleyer, *J. Org. Chem.* **39** (1974) 2979–2987.
- ⁴⁶ O. Farooq, S. M. F. Farnia, M. Stephenson, G. A. Olah, *J. Org. Chem.* **53** (1988) 2840–2843.
- ⁴⁷ V. Z. Williams Jr., P. R. Schleyer, G. J. Gleicher, L. B. Rodewald, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 3862–3863.
- ⁴⁸ W. Burns, T. R. B. Mitchell, M. A. McKervey, J. J. Rooney, *J. C. S. Chem. Com.* **21** (1976) 893–895.
- ⁴⁹ R. C. Fort, P. R. Schleyer, *Chem. Rev.* **64** (1964) 277–300.
- ⁵⁰ Y. Zhou, A. D. Brittain, D. Kong, M. Xiao, Y. Meng, L. Sun, *J. Mater. Chem. C.* **3** (2015) 6947–6961.
- ⁵¹ H. Decker, *Angew. Chem.* **37** (1924) 795–822.
- ⁵² A. T. Balaban, *Croat. Chem. Acta* **88** (2015) 7–14.
- ⁵³ M. A. Gunawan, J. C. Hierso, D. Poinso, A. A. Fokin, N. A. Fokina, B. A. Tkachenko, P. R. Schreiner, *New J. Chem.* **38** (2014) 28–41.
- ⁵⁴ J. Liu, X. Liu, J. Wu, C. C. Li, *Chem* **6** (2020) 579–615.
- ⁵⁵ J. Brecht, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **437** (1924) 1–13.
- ⁵⁶ D. J. Martella, M. Jones Jr., P. R. Schleyer, W. F. Maier, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 7634–7637.
- ⁵⁷ W. F. Maier, P. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 1891–1900.
- ⁵⁸ G. A. Olah, J. Lukas, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1967) 933–938.
- ⁵⁹ P. R. Schleyer, R. C. Fort Jr., W. E. Watts, M. B. Comisarow, G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 4195–4197.
- ⁶⁰ T. M. Gund, P. R. Schleyer, C. Hoogzand, *Tetrahedron Lett.* **12** (1971) 1583–1586.
- ⁶¹ J. E. P. Dahl, J. M. Moldowan, T. M. Peakman, J. C. Clardy, E. Lobkovsky, M. M. Olmstead, P. W. May, T. J. Davis, W. Steeds, K. E. Peters, A. Pepper, A. Ekuan, R. M. K. Carlson, *Angew. Chem.* **115** (2003) 2086–2090.
- ⁶² H. Stetter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1** (1962) 286–298.
- ⁶³ G. P. Moss, *Pure Appl. Chem.* **71** (2009) 513–529.
- ⁶⁴ A. T. Balaban, P. v. R. Schleyer, *Tetrahedron* **34** (1978) 3599–3609.

- ⁶⁵ J. C. Bredas, *Mater. Horiz.* **1** (2014) 17–19.
- ⁶⁶ W. L. Yang, J. D. Fabbri, T. M. Willey, J. R. I. Lee, J. E. Dahl, R. M. K. Carlson, P. R. Schreiner, A. A. Fokin, B. A. Tkachenko, N. A. Fokina, W. Meevasana, N. Mannella, K. Tanaka, X. J. Zhou, T. van Buuren, M. A. Kelly, Z. Hussain, N. A. Melosh, Z. -X. Shen, *Science* **316** (2007) 1460–1462.
- ⁶⁷ W. E. Spicer, *Appl. Phys.* **12** (1977) 115–130.
- ⁶⁸ F. J. Himpsel, J. A. Knap, J. A. VanVechten, D. E. Eastman, *Phys. Rev. B* **20** (1979) 624–627.
- ⁶⁹ R. J. Nemanich, L. Bergman, K. F. Turner, J. van der Weide, T. P. Humphreys, *Physica B* **185** (1993) 528–538.
- ⁷⁰ N. D. Drummond, A. J. Williamson, R. J. Needs, G. Galli, *Phys. Rev. Lett.* **95** (2005) 096801–096804.
- ⁷¹ K. T. Narasimha, C. Ge, J. D. Fabbri, W. Clay, B. A. Tkachenko, A. A. Fokin, P. R. Schreiner, J. E. Dahl, R. M. K. Carlson, Z. X. Shen, N. A. Melosh, *Nat. Nanotechnol.* **11** (2016) 267–272.
- ⁷² P. R. Schreiner, N. A. Fokina, B. A. Tkachenko, H. Hausmann, M. Serafin, J. E. P. Dahl, S. Liu, R. M. K. Carlson, A. A. Fokin, *J. Org. Chem.* **71** (2006) 6709–6720.
- ⁷³ L. Landt, K. Klünder, J. E. Dahl, R. M. K. Carlson, T. Möller, C. Bostedt, *Phys. Rev. Lett.* **103** (2009) 047402–047405.
- ⁷⁴ L. Landt, W. Kielich, D. Wolter, M. Staiger, A. Ehresmann, T. Moller, C. Bostedt, *Phys. Rev. B* **80** (2009) 205323–205326.
- ⁷⁵ W. A. Clay, T. Sasagawa, A. Iwasa, Z. Liu, J. E. Dahl, R. M. K. Carlson, M. Kelly, N. Melosh, Z.-X. Shen, *J. Appl. Phys.* **110** (2011) 093512–093516.
- ⁷⁶ F. Hirayama, S. Lipsky, *J. Chem. Phys.* **51** (1969) 3616–3617.
- ⁷⁷ W. Rothman, F. Hirayama, S. Lipsky, *J. Chem. Phys.* **58** (1973) 1300–1317.
- ⁷⁸ A. Iwasa, W. A. Clay, J. E. Dahl, R. M. K. Carlson, Z.-X. Shen, T. Sasagawa, *Cryst. Growth Des.* **10** (2010) 870–873.
- ⁷⁹ M. Vörös, T. Demjén, T. Szilvási, A. Gali, *Phys. Rev. Lett.* **108** (2012) 267401–267405.
- ⁸⁰ C. S. Sarap, B. Adhikari, S. Meng, F. Uhlig, M. Fyta, *J. Phys. Chem. A* **122** (2018) 3583–3593.
- ⁸¹ T. Rander, M. Staiger, R. Richter, T. Zimmermann, L. Landt, D. Wolter, J. E. Dahl, R. M. K. Carlson, B. A. Tkachenko, N. A. Fokina, P. R. Schreiner, T. Moller, C. Bostedt, *J. Chem. Phys.* **138** (2013) 024310–024316.
- ⁸² T. Szilvási, A. Gali, *J. Phys. Chem. C* **118** (2014) 4410–4415.
- ⁸³ G. H. Kruppa, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 2162–2169.
- ⁸⁴ A. A. Fokin, B. A. Tkachenko, P. A. Gunchenko, D. V. Gusev, P. R. Schreiner, *Chem. Eur. J.* **11** (2005) 7091–7101.
- ⁸⁵ A. A. Fokin, P. R. Schreiner, *Adv. Synth. Catal.* **345** (2003) 1035–1052.
- ⁸⁶ M. Kira, M. Watanabe, M. Ichinose, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 3762–3764.
- ⁸⁷ P. R. Schreiner, O. Lauenstein, E. D. Butova, P. A. Gunchenko, I. V. Kolomitsin, A. Wittkopp, G. Feder, A. A. Fokin, *Chem. Eur. J.* **7** (2001) 4996–5003.
- ⁸⁸ R. H. Staley, R. D. Wieting, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 5964–5972.
- ⁸⁹ D. E. Sunko, S. Hiršl-Starčević, S. K. Pollack, W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 6163–6170.
- ⁹⁰ R. C. Fort, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 4194–4195.
- ⁹¹ W. Fischer, C. A. Grob, *Helv. Chim. Acta* **61** (1978) 1588–1608.
- ⁹² G. A. Olah, G. K. Surya Prakash, J. G. Shih, V. V. Krishnamurthy, G. D. Mateescu, G. Liang, G. Sipos, V. Buss, T. M. Gund, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 2764–2772.
- ⁹³ H. Schwertfeger, C. Würtele, H. Hausmann, J. E. P. Dahl, R. M. K. Carlson, A. A. Fokin, P. R. Schreiner, *Adv. Synth. Catal.* **351** (2009) 1041–1054.

- ⁹⁴ N. A. Fokina, B. A. Tkachenko, A. Merz, M. Serafin, J. E. P. Dahl, R. M. K. Carlson, A. A. Fokin, P. R. Schreiner, *Eur. J. Org. Chem.* **2007** (2007) 4738–4745.
- ⁹⁵ P. R. Schreiner, A. A. Fokin, O. Lauenstein, Y. Okamoto, T. Wakita, C. Rinderspacher, G. R. Robinson, J. K. Vohs, C. F. Campana, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 13348–13349.
- ⁹⁶ L. Wanka, K. Iqbal, P. R. Schreiner, *Chem. Rev.* **113** (2013) 3516–3604.
- ⁹⁷ R. Jalal, R. Gallo, *Synth. Commun.* **19** (1989) 1697–1704.
- ⁹⁸ H. Stone, H. Shechter, *J. Org. Chem.* **15** (1950) 491–495.
- ⁹⁹ S. Hara, M. Aoyama, *Synthesis* **16** (2008) 2510–2512.
- ¹⁰⁰ G. L. Baughman, *J. Org. Chem.* **29** (1964) 238–240.
- ¹⁰¹ E. R. Talaty, A. E. Cancienne, A. E. Dupuy, *J. Chem. Soc. C* (1968) 1902–1903.
- ¹⁰² H. Stetter, C. Wulff, *Chem. Ber.* **93** (1960) 1366–1371.
- ¹⁰³ R. W. Murray, S. N. Rajadhyaksha, L. Mohan, *J. Org. Chem.* **54** (1989) 5783–5788.
- ¹⁰⁴ G. Molle, P. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 3481–3487.
- ¹⁰⁵ Z. Cohen, E. Keinan, Y. Mazur, T. H. Varkony, *J. Org. Chem.* **40** (1975) 2141–2142.
- ¹⁰⁶ J. H. Wieringa, J. Strating, H. Wynberg, *Synth. Commun.* **2** (1972) 191–195.
- ¹⁰⁷ R. C. Fort, P. v. R. Schleyer, *J. Org. Chem.* **30** (1965) 789–796.
- ¹⁰⁸ P. R. Schreiner, O. Lauenstein, I. V. Kolomitsyn, S. Nadi, A. A. Fokin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **37** (1998) 1895–1897.
- ¹⁰⁹ D. T. Sawyer, J. L. Roberts, *Acc. Chem. Res.* **21** (1988) 469–476.
- ¹¹⁰ P. R. Schreiner, O. Lauenstein, E. D. Butova, A. A. Fokin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **38** (1999) 2786–2788.
- ¹¹¹ L. Liguori, H. R. Bjorsvik, A. Bravo, F. Fontana, F. Minisci, *Chem. Commun.* **16** (1997) 1501–1502.
- ¹¹² D. D. Tanner, G. C. Gidley, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 808–809.
- ¹¹³ H. W. Geluk, J. L. M. A. Schlattmann, *Tetrahedron* **24** (1968) 5361–5368.
- ¹¹⁴ M. A. McKervey, *Chem. Soc. Rev.* **3** (1974) 479–512.
- ¹¹⁵ D. J. Raber, R. C. Fort, E. Wiskott, C. W. Woodworth, P. v. R. Schleyer, J. Weber, H. Stetter, *Tetrahedron* **27** (1971) 3–18.
- ¹¹⁶ T. M. Gund, M. Nomura, V. Z. Williams, Jr., P. v. R. Schleyer, C. Hoogzand, *Tetrahedron Lett.* **11** (1970) 4875–4878.
- ¹¹⁷ T. M. Gund, P. v. R. Schleyer, G. D. Unruh, G. J. Gleicher, *J. Org. Chem.* **39** (1974) 2995–3003.
- ¹¹⁸ E. I. Bagrii, R. E. Safir, Yu. A. Arinicheva, *Pet. Chem.* **50** (2010) 1–16.
- ¹¹⁹ R. C. Fort Jr., P. v. R. Schleyer u H. Hart, G. J. Karabatsos, *Advances in Alicyclic Chemistry* Vol. 1, Academic Press. Inc. New York, 1966, 283–370.
- ¹²⁰ A. A. Fokin, P. R. Schreiner, P. A. Gunchenko, S. A. Peleshanko, T. E. Shubina, S. D. Isaev, P. V. Tarasenko, N. I. Kulik, H. M. Schiebel, A. G. Yurchenko, *J. Am. Chem. Soc.* **122** (2000) 7317–7326.
- ¹²¹ A. A. Fokin, T. E. Shubina, P. A. Gunchenko, S. D. Isaev, A. G. Yurchenko, P. R. Schreiner, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 10718–10727.
- ¹²² P. R. Schreiner, P. v. R. Schleyer, H. F. Schaefer, *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993) 9659–9666.
- ¹²³ M. C. Davis, S. Liu, *Synth. Commun.* **36** (2006) 3509–3514.
- ¹²⁴ S. Liu, J. Guo, D. Jia, Pat. CN, 2007, 1974515 A
- ¹²⁵ P. A. Krasutsky, I. V. Kolomitsyn, P. Kiprof, R. M. Carlson, A. A. Fokin, *J. Org. Chem.* **65** (2000) 3926–3933.
- ¹²⁶ B. P. Leddy, M. A. McKervey, P. McSweeney, *Tetrahedron Lett.* **21** (1980) 2261–2264.
- ¹²⁷ T. M. Gund, M. Nomura, P. v. R. Schleyer, *J. Org. Chem.* **39** (1974) 2987–2994.

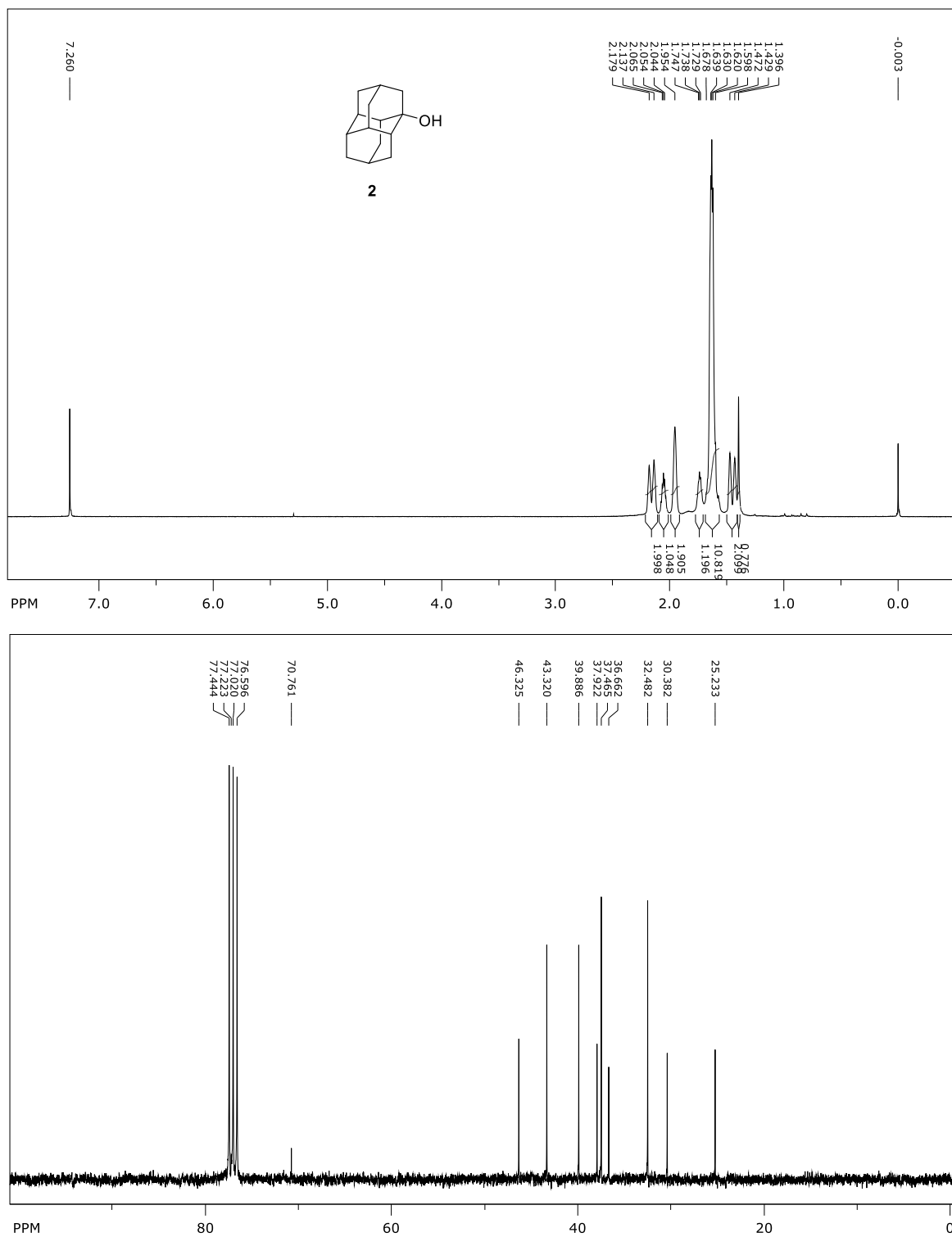
- ¹²⁸ P. Kahl, B. A. Tkachenko, A. A. Novikovskiy, J. Becker, J. E. P. Dahl, R. M. K. Carlson, A. A. Fokin, P. R. Schreiner, *Synthesis* **46** (2014) 0787–0798.
- ¹²⁹ A. Bartoszewich, M. Kalek, J. Stawinski, *Tetrahedron* **64** (2008) 8843–8850.
- ¹³⁰ T. Courtney, D. E. Johnston, M. A. McKervey, J. J. Rooney, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* (1972) 2691–2696.
- ¹³¹ I. Tabushi, S. Kojo, P. v. R. Schleyer, T. M. Gund, *J. C. S. Chem. Comm.* **15** (1974) 591–591.
- ¹³² D. N. Kevill, K. C. Kolwyck, F. L. Weitz, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 7300–7306.
- ¹³³ T. Namikoshi, T. Hashimoto, Y. Makino, T. Imaeda, M. Urushisaki, T. Sakaguchi, *Polym. Bull.* **71** (2014) 1389–1402.
- ¹³⁴ Z. Geng, Y. Lu, S. Zhang, X. Jiang, P. Huo, J. Luan, G. Wang, *Polym. Int.* **63** (2014) 333–337.
- ¹³⁵ U. Kraatz, *Chem. Ber.* **106** (1973) 3095–3096.
- ¹³⁶ R. J. Cremllyn, R. M. Ellam, N. Akhtar, *Phosphorus and Sulfur* **7** (1979) 257–264.
- ¹³⁷ M. E. Lloris, J. Marquet, M. Moreno-Manas, *Tetrahedron Lett.* **31** (1990) 7489–7492.
- ¹³⁸ X. Creary, E. D. Willis, M. Gagnon, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 18114–18120.
- ¹³⁹ T. L. Lohr, Z. Li, R. S. Assary, L. A. Curtiss, T. J. Marks, *ACS Catal.* **5** (2015) 3675–3679.
- ¹⁴⁰ S. L. James, C. J. Adams, C. Bolm, D. Braga, P. Collier, T. Friščić, F. Grepioni, K. D. M. Harris, G. Hyett, W. Jones, A. Krebs, J. Mack, L. Maini, A. G. Orpen, I. P. Parkin, W. C. Shearouse, J. W. Steed, D. C. Waddell, *Chem. Soc. Rev.* **41** (2012) 413–447.
- ¹⁴¹ R. A. Sheldon, *Green Chem.* **7** (2005) 267–278.
- ¹⁴² P. Baláž, M. Achimovičová, M. Baláž, P. Billik, Z. Cherkezova-Zheleva, J. Manuel Criado, F. Delogu, E. Dutková, E. Gaffet, F. J. Gotor, R. Kumar, I. Mitov, T. Rojac, M. Senna, A. Streletskiik, K. Wiczorek-Ciurowam, *Chem. Soc. Rev.* **42** (2013) 7571–7637.
- ¹⁴³ K. J. Ardila-Fierro, J. G. Hernández, *ChemSusChem* **14** (2021) 1–19.
- ¹⁴⁴ D. Tan, T. Friščić, *Eur. J. Org. Chem.* **2018** (2018) 18–33.
- ¹⁴⁵ L. Takacs, *JOM* **52** (2000) 13–13.
- ¹⁴⁶ C. Gomes, C. S. Vinagreiro, L. Damas, G. Aquino, J. Quaresma, C. Chaves, J. Pimenta, J. Campos, M. Pereira, M. Pineiro, *ACS Omega* **5** (2020) 10868–10877.
- ¹⁴⁷ R. Weichert, K. Schönert, *J. Mech. Phys. Solids* **22** (1974) 127–133.
- ¹⁴⁸ F. P. Bowden, A. Yoffe, *The Initiation and Growth of Explosions in Liquids and Solids*, Cambridge University Press, Cambridge, 1952.
- ¹⁴⁹ F. Delogu, G. Cocco, *J. Alloys Compd* **465** (2008) 540–546.
- ¹⁵⁰ K. Užarević, V. Štrukil, C. Mottillo, P. A. Julien, A. Puškarić, T. Friščić, I. Halasz, *Cryst. Growth Des.* **16** (2016) 2342–2347.
- ¹⁵¹ H. Kulla, M. Wilke, F. Fischer, M. Rollig, C. Maierhofer, F. Emmerling, *Chem. Commun.* **53** (2017) 1664–1667.
- ¹⁵² G. Rothenberg, A. P. Downie, C. L. Raston, J. L. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **123** (2001) 8701–8708.
- ¹⁵³ K. Chadwick, R. Davey, W. Cross, *CrystEngComm* **9** (2007) 732–734.
- ¹⁵⁴ T. Friščić, W. Jones, *Cryst. Growth Des.* **9** (2009) 1621–1637.
- ¹⁵⁵ R. Schmidt, C. F. Burmeister, M. Baláž, A. Kwade, A. Stolle, *Org. Process Res. Dev.* **19** (2015) 427–436.
- ¹⁵⁶ R. Takahashi, T. Seo, K. Kubota, H. Ito, *ACS Catal.* **11** (2021) 14803–14810.
- ¹⁵⁷ R. Takahashi, A. Hu, P. Gao, Y. Gao, Y. Pang, T. Seo, J. Jiang, S. Maeda, H. Takaya, K. Kubota, H. Ito, *Nat Commun* **12** (2021) 6691.
- ¹⁵⁸ N. Cindro, M. Tireli, B. Karadeniz, T. Mrla, K. Užarević, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **7** (2019) 16301–16309.
- ¹⁵⁹ J. M. Andersen, H. F. Starbuck, *J. Org. Chem.* **86** (2021) 13983–13989.
- ¹⁶⁰ J. Andersen, H. Starbuck, T. Current, S. Martin, J. Mack, *Green Chem.* **23** (2021) 8501–8509.
- ¹⁶¹ D. Kumar, M. S. Sundaree, G. Patel, V. S. Rao, R. S. Varma, *Tetrahedron Lett.* **47** (2006) 8239–8241.
- ¹⁶² G.-W. Wang, J. Gao, *Green Chem.* **14** (2012) 1125–1131.
- ¹⁶³ Y.-F. Wang, R.-X. Chen, K. Wang, B.-B. Zhang, Z.-B. Li, D.-Q. Xu, *Green Chem.* **14** (2012) 893–895.

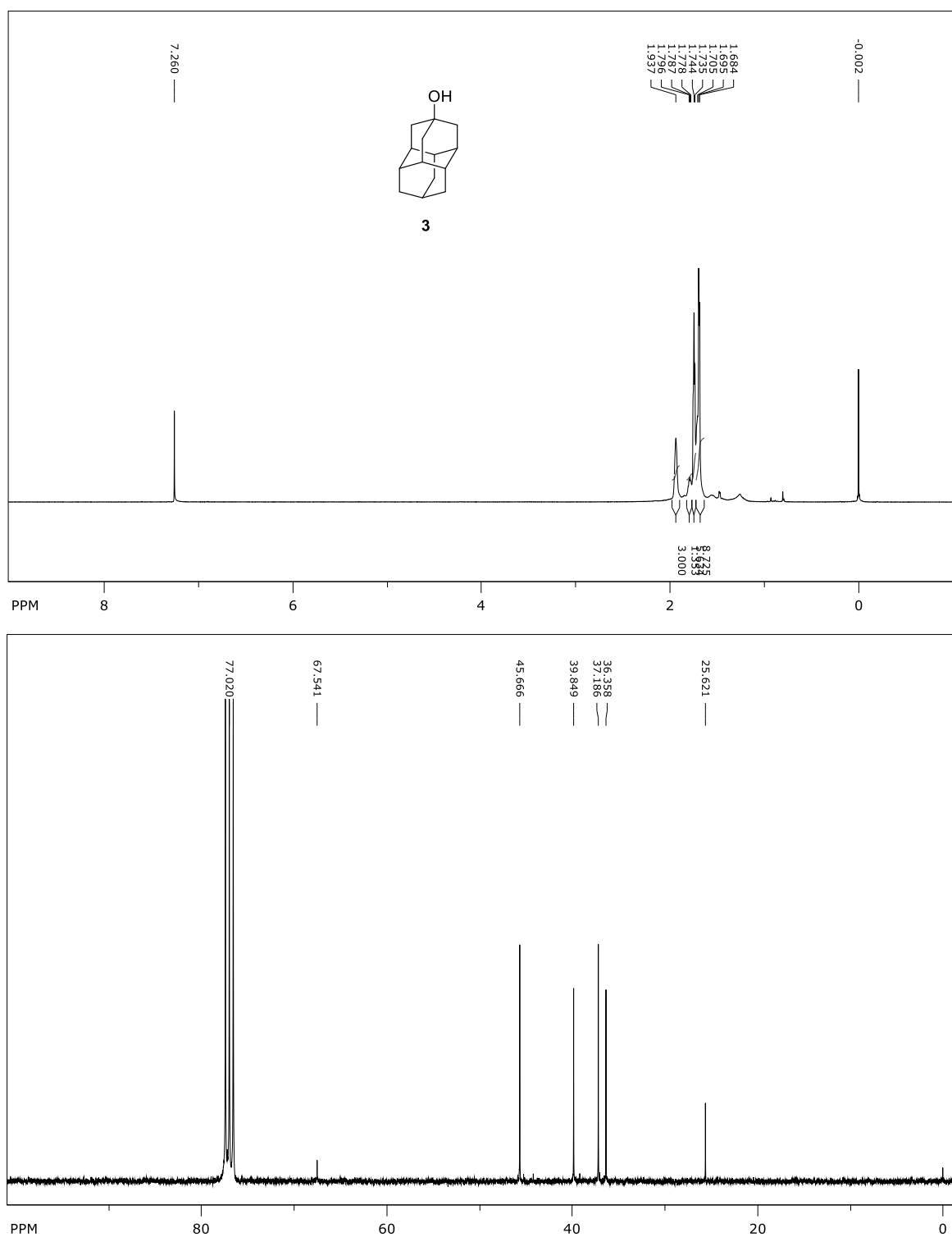
- ¹⁶⁴ J.-B. Yu, Y. Zhang, Z.-J. Jiang, W.-K. Su, *J. Org. Chem.* **81** (2016) 11514–11520.
- ¹⁶⁵ W. Su, J. Yu, Z. Li, Z. Jiang, *J. Org. Chem.* **76** (2011) 9144–9150.
- ¹⁶⁶ S. Min, B. Park, J. Nedsaengtip, S. H. Hong, *Adv. Synth. Catal.* **364** (2022) 1975–1981.
- ¹⁶⁷ X. Lu, Y. Bai, J. Qin, N. Wang, Y. Wu, F. Zhong, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **9** (2021) 1684–1691.
- ¹⁶⁸ J. P. Wagner, P. R. Schreiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **54** (2015) 12274–12296.
- ¹⁶⁹ F. London, *Quantum Chemistry* **8** (2000) 369–399.
- ¹⁷⁰ J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces: Van der Waals Forces*, Third edition, Elsevier Inc., USA, 2011, str. 107–132.
- ¹⁷¹ J. W. Steed and J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, 3rd Ed., Wiley, Chichester, 2009
- ¹⁷² A. A. Fokin, L. V. Chernish, P. A. Gunchenko, E. Yu. Tikhonchuk, H. Hausmann, M. Serafin, J. E. P. Dahl, R. M. K. Carlson, P. R. Schreiner, *J. Am. Chem. Soc.* **134** (2012) 13641–13650.
- ¹⁷³ P. R. Schreiner, L. V. Chernish, P. A. Gunchenko, E. Yu. Tikhonchuk, H. Hausmann, M. Serafin, S. Schlecht, J. E. P. Dahl, R. M. K. Carlson, A. A. Fokin, *Nature* **477** (2011) 308–311.
- ¹⁷⁴ S. Grimme, C. Mück-Lichtenfeld, G. Erker, G. Kehr, H. Wang, H. Beckers, H. Willner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **48** (2009) 2592–2595.
- ¹⁷⁵ T. Suzuki, T. Takeda, H. Kawai, K. Fujiwara, *Pure Appl. Chem.* **80** (2008) 547–553.
- ¹⁷⁶ S. Grimme, P. R. Schreiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50** (2011) 12639–12642.
- ¹⁷⁷ D. Ebeling, M. Šekutor, M. Stieffermann, J. Tschakert, J. E. P. Dahl, R. M. K. Carlson, A. Schirmeisen, P. R. Schreiner, *Nat. Commun.* **9** (2018) 2420.
- ¹⁷⁸ P. A. Held, H. Fuchs, A. Studer, *Chem. Eur. J.* **23** (2017) 5874–5892.
- ¹⁷⁹ L. Pavliček, L. Gross, *Nat. Rev. Chem.* **1** (2017) 0005.
- ¹⁸⁰ Y. Ding, X. Wang, L. Xie, X. Yao, W. Xu, *Chem. Commun.* **54** (2018) 9259–9269.
- ¹⁸¹ Z. Cai, M. Liu, L. She, X. Li, J. Lee, D.-X. Yao, H. Zhang, L. Chi, H. Fuchs, D. Zhong, *Chem. Phys. Chem.* **16** (2015) 1356–1360.
- ¹⁸² B. Schuler, Y. Zhang, S. Collazos, S. Fatayer, G. Meyer, D. Pérez, E. Guitián, M. R. Harper, J. D. Kushnerick, D. Peña, L. Gross, *Chem. Sci.* **8** (2017) 2315–2320.
- ¹⁸³ Y. Fang, M. Cibian, G. S. Hanan, D. F. Perepichka, S. De Feyter, L. A. Cuccia, O. Ivasenko, *Nanoscale* **10** (2018) 14993–15002.
- ¹⁸⁴ J. N. Hohmana, S. A. Claridge, M. Kim, P. S. Weiss, *Mater. Sci. Eng. R.* **70** (2010) 188–208.
- ¹⁸⁵ S. Fujii, U. Akiba, M. Fujihira, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 13629–13635.
- ¹⁸⁶ Y. Y. Lopatina, V. I. Vorobyova, A. A. Fokin, P. R. Schreiner, A. A. Marchenko, T. S. Zhuk, *J. Phys. Chem. C* **123** (2019) 27477–27482.
- ¹⁸⁷ T. M. Willey, J. D. Fabbri, J. R. I. Lee, P. R. Schreiner, A. A. Fokin, B. A. Tkachenko, N. A. Fokina, J. E. P. Dahl, R. M. K. Carlson, A. L. Vance, W. Yang, L. J. Terminello, T. v. Buuren, N. A. Melosh, *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 10536–10544.
- ¹⁸⁸ K. Feng, E. Solel, P. R. Schreiner, H. Fuchs, H.-Y. Gao, *J. Phys. Chem. Lett.* **12** (2021) 3468–3475.
- ¹⁸⁹ F. H. Li, J. D. Fabbri, R. I. Yurchenko, A. N. Mileskin, J. N. Hohman, H. Yan, H. Yuan, I. C. Tran, T. M. Willey, M. Bagge-Hansen, J. E. P. Dahl, R. M. K. Carlson, A. A. Fokin, P. R. Schreiner, Z.-X. Shen, N. A. Melosh, *Langmuir* **29** (2013) 9790–9797.
- ¹⁹⁰ B. Adhikari, S. Meng, M. Fyta, *Nanoscale*, **8** (2016) 8966–8975.
- ¹⁹¹ W. A. Clay, J. R. Maldonado, P. Pianetta, J. E. P. Dahl, R. M. Carlson, P. R. Schreiner, A. A. Fokin, B. A. Tkachenko, N. A. Melosh, Z.-X. Shen, *Appl Phys Lett.* **101** (2012) 241605.
- ¹⁹² H. Yan, K. Narasimha, J. Denlinger, F. Hua Li, S.-K. Mo, J. N. Hohman, J. E. P. Dahl, R. M. K. Carlson, B. A. Tkachenko, A. A. Fokin, P. R. Schreiner, Z. Hussain, Z.-X. Shen, N. A. Melosh, *Nano Lett.* **18** (2018) 1099–1103.
- ¹⁹³ G. C. McIntosh, M. Yoon, S. Berber, D. Tománek, *Phys. Rev. B* **70** (2004) 45401–45410.
- ¹⁹⁴ J. P. Toennies, A. F. Vilesov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43** (2004) 2622–2648.
- ¹⁹⁵ M. Lasserus, M. Schnedlitz, R. Messner, F. Lackner, W. E. Ernst, A. W. Hauser, *Chem. Sci.* **10** (2019) 3473–3480.
- ¹⁹⁶ G. D. Stein, *Surf. Sci.* **156** (1985) 44–56.

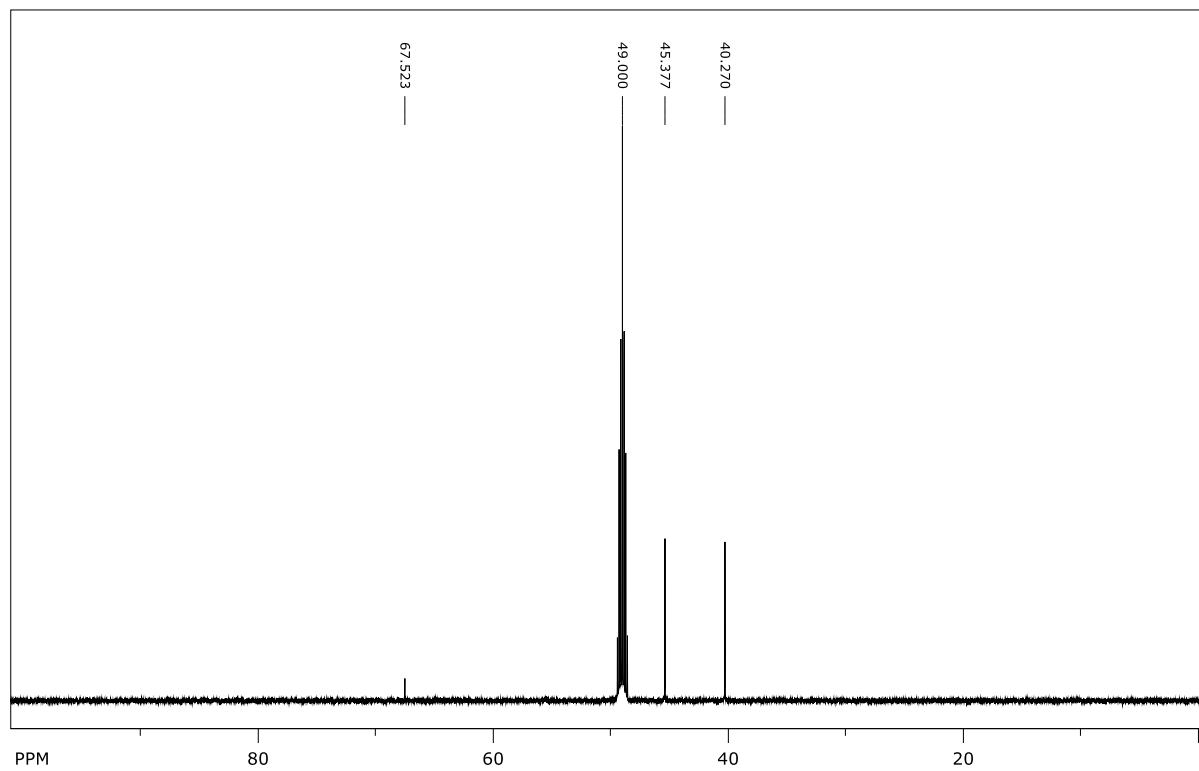
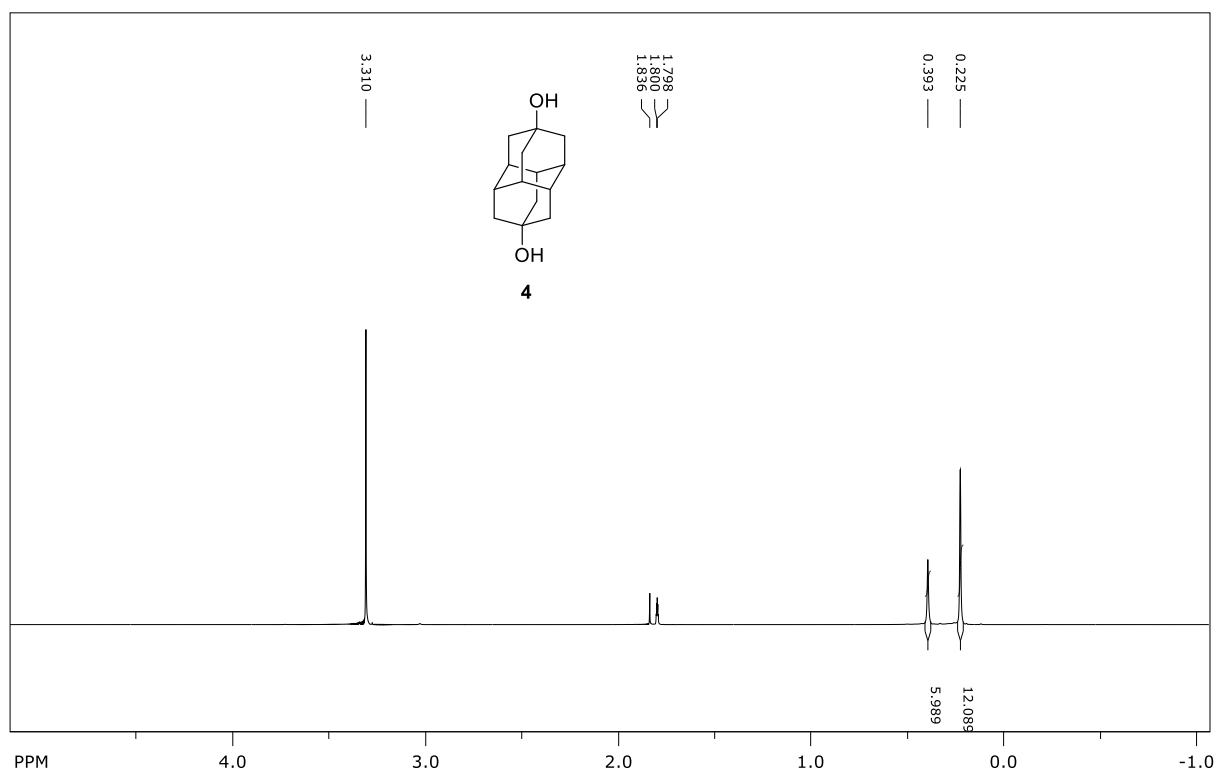
- ¹⁹⁷ K. Szalewicz, *Int. Rev. Phys. Chem.* **27** (2008) 273–316.
- ¹⁹⁸ W. E. Ernst, A. W. Hauser, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23** (2021) 7553–7574.
- ¹⁹⁹ C. Leidlmair, P. Bartl, H. Schobel, S. Denifl, S. Yang, A. M. Ellis, P. Scheier, *Chem. Phys. Chem.* **13** (2012) 469–476.
- ²⁰⁰ L. F. Gomez, R. Sliter, D. Skvortsov, H. Hoshina, G. E. Douberly, A. F. Vilesov, *J. Phys. Chem. A* **117** (2013) 13648–13653.
- ²⁰¹ S. Yang, S. M. Brereton, M. D. Wheeler, A. M. Ellis, *J. Phys. Chem. A* **110** (2006) 1791–1797.
- ²⁰² S. Yang, S. M. Brereton, M. D. Wheeler, A. M. Ellis, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7** (2005) 4082–4088.
- ²⁰³ M. Goulart, M. Kuhn, L. Kranabetter, A. Kaiser, J. Postler, M. Rastogi, A. Aleem, B. Rasul, D. K. Bohme, P. Scheier, *J. Phys. Chem. C* **121** (2017) 10767–10772.
- ²⁰⁴ T. P. Martin, U. Näher, H. Schaber, U. Zimmermann, *Phys. Rev. Lett.* **70** (1993) 3079–3082.
- ²⁰⁵ O. Echt, K. Sattler, E. Recknagel, *Phys. Rev. Lett.* **47** (1981) 1121–1124.
- ²⁰⁶ L. Kranabetter, P. Martini, N. Gitzl, M. Kuhn, F. Saleem, B. Rasul, M. Mahmoodi Darian, E. Jabbour Al Maalouf, I. Sukuba, A. Kaiser, M. Goulart, D. K. Böhme, P. Scheier, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** (2018) 21573–21579.
- ²⁰⁷ R. K. Crossland, K. L. Servis, *J. Org. Chem.* **35** (1970) 3195–3196.
- ²⁰⁸ H. Masada, F. Yamamoto, T. Okuda, *Nippon Kagaku Kaishi* **5** (1996) 508–512.
- ²⁰⁹ V. V. Krishnamurthy, J. G. Shih, G. A. Olah, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 1161–1164.
- ²¹⁰ N. Cindro, M. Tireli, B. Karadeniz, T. Mrla, K. Užarević, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **7** (2019) 16301–16309.
- ²¹¹ F. Neese, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2** (2012) 73–78.
- ²¹² F. Neese, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **8** (2018) e1327.
- ²¹³ S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **132** (2010) 154104.
- ²¹⁴ S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **32** (2011) 1456–1465.
- ²¹⁵ A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 5648–5652.
- ²¹⁶ S. Grimme, C. Bannwarth, P. Shushkov, *J. Chem. Theory Comput.* **13** (2017) 1989–2009.
- ²¹⁷ C. Bannwarth, S. Ehlert, S. Grimme, *J. Chem. Theory Comput.* **15** (2019) 1652–71.
- ²¹⁸ A. Otero-de-la-Roza, M. A. Blanco, A. M. Pendás, V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* **180** (2009) 157–166.
- ²¹⁹ A. Otero-de-la-Roza, E. R. Johnson, V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* **185** (2014) 1007–1018.
- ²²⁰ T. Lu, F. Chen, F. J. J. *Comput. Chem.* **33** (2012) 580–592.
- ²²¹ W. Humphrey, A. Dalke, K. Schulten, *J. Mol. Graphics* **14** (1996) 33–38.
- ²²² G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **A71** (2015) 3–8.
- ²²³ K. Feng, E. Solel, P. R. Schreiner, H. Fuchs, H.-Y. Gao, *J. Phys. Chem. Lett.* **12** (2021) 3468–3475.
- ²²⁴ J. A. Orvik, *J. Org. Chem.* **61** (1996) 4933–4936.
- ²²⁵ A. A. Fokin, O. Lauenstein, P. A. Gunchenko, P. R. Schreiner, *J. Am. Chem. Soc.* **123** (2001) 1842–1847.
- ²²⁶ A. A. Fokin, A. E. Pashenko, V. V. Bakhonsky, T. S. Zhuk, L. V. Chernish, P. A. Gunchenko, A. O. Kushko, J. Becker, R. C. Wende, P. R. Schreiner, *Synthesis* **49** (2017) 2003–2008.
- ²²⁷ S. Tshepelevitsh, A. Kütt, M. Lõkov, I. Kaljurand, J. Saame, A. Heering, P. Plieger, R. Vianello, I. Leito, *Eur. J. Org. Chem.* **2019** (2019) 6735–6748.
- ²²⁸ K. J. Ardila-Fierro, J. G. Hernández, *ChemSusChem* **14** (2021) 2145–2162.
- ²²⁹ P. D. Harvey, D. F. R. Gilson, I. S. Butler, *Can. J. Chem.* **65** (1987) 1757–1760.
- ²³⁰ S. A. T. Redfern, *Rev. Mineral. Geochem.* **39** (2000) 105–133.
- ²³¹ K. V. Aken, L. Strekowski, L. Patiny, *Beilstein J. Org. Chem.* **2** (2006) 1–7.
- ²³² S. De Feyter, A. Gesquière, M. M. Abdel-Mottaleb, P. C. M. Grim, F. C. De Schryver, C. Meiners, M. Sieffert, S. Valiyaveetil, K. Müllen, *Acc. Chem. Res.* **33** (2000) 520–531.
- ²³³ S. De Feyter, F. C. De Schryver, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 4290–4302.
- ²³⁴ H.-Y. Gao, M. Šekutor, L. Liu, A. Timmer, H. Schreyer, H. Mönig, S. Amirjalayer, N. A. Fokina, A. Studer, P. R. Schreiner, H. Fuchs, *J. Am. Chem. Soc.* **141** (2019) 315–322.

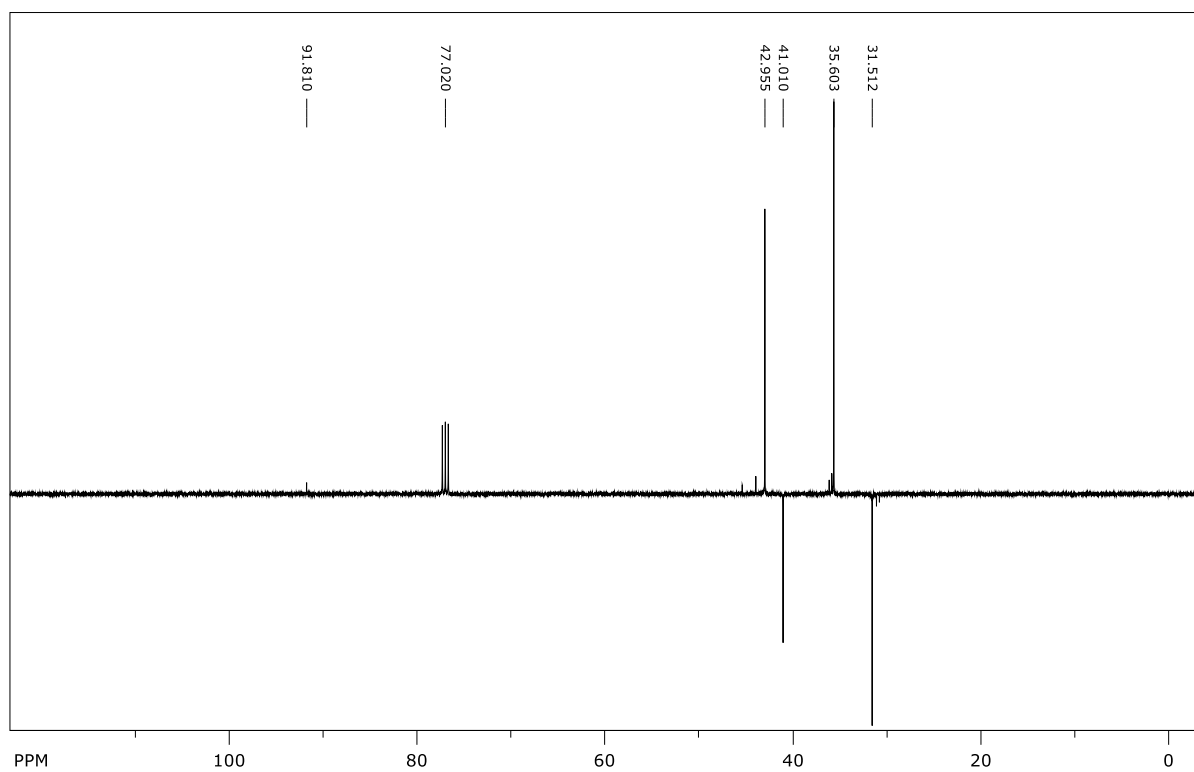
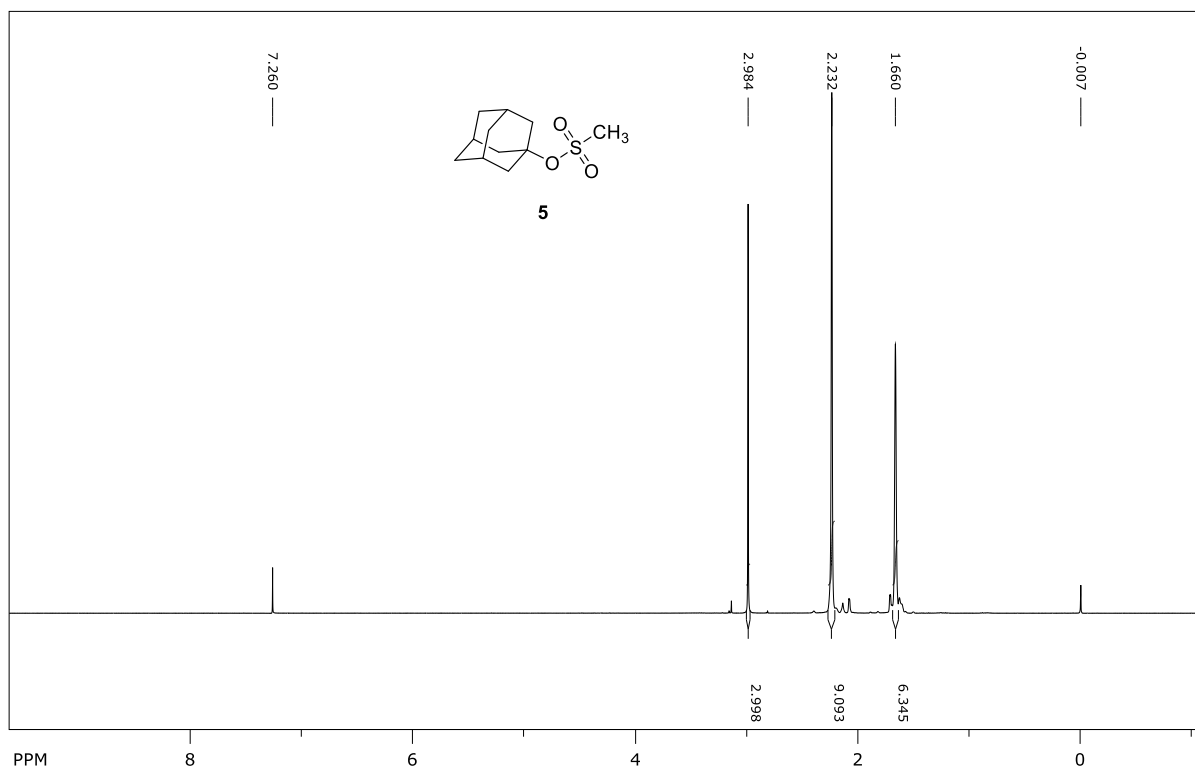
- ²³⁵ B. de Nijs, S. Dussi, F. Smalenburg, J. D. Meeldijk, D. J. Groenendijk, L. Filion, A. Imhof, A. van Blaaderen, M. Dijkstra, *Nat. Mater.* **14** (2015) 56–60.
- ²³⁶ J. Poms, A. W. Hauser, W. E. Ernst, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14** (2012) 15158–15165.
- ²³⁷ J. P. Wagner, P. R. Schreiner, *J. Chem. Theory Comput.* **10** (2014) 1353–1358.
- ²³⁸ H. Takeuchi, M. Fujii, S. Konaka, M. Kimura, *J. Phys. Chem.* **91** (1987) 1015–1019.
- ²³⁹ Y. Miwa, K. Machida, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 7733–7739.
- ²⁴⁰ P. Négrier, M. Barrio, J. L. Tamarit, D. Mondieig, *J. Phys. Chem B* **118** (2014) 9595–9603.
- ²⁴¹ P. Négrier, B. B. Hassine, M. Barrio, M. Romanini, D. Mondieig, J.-L. Tamarit, *CrystEngComm* **22** (2020) 1230–1238.

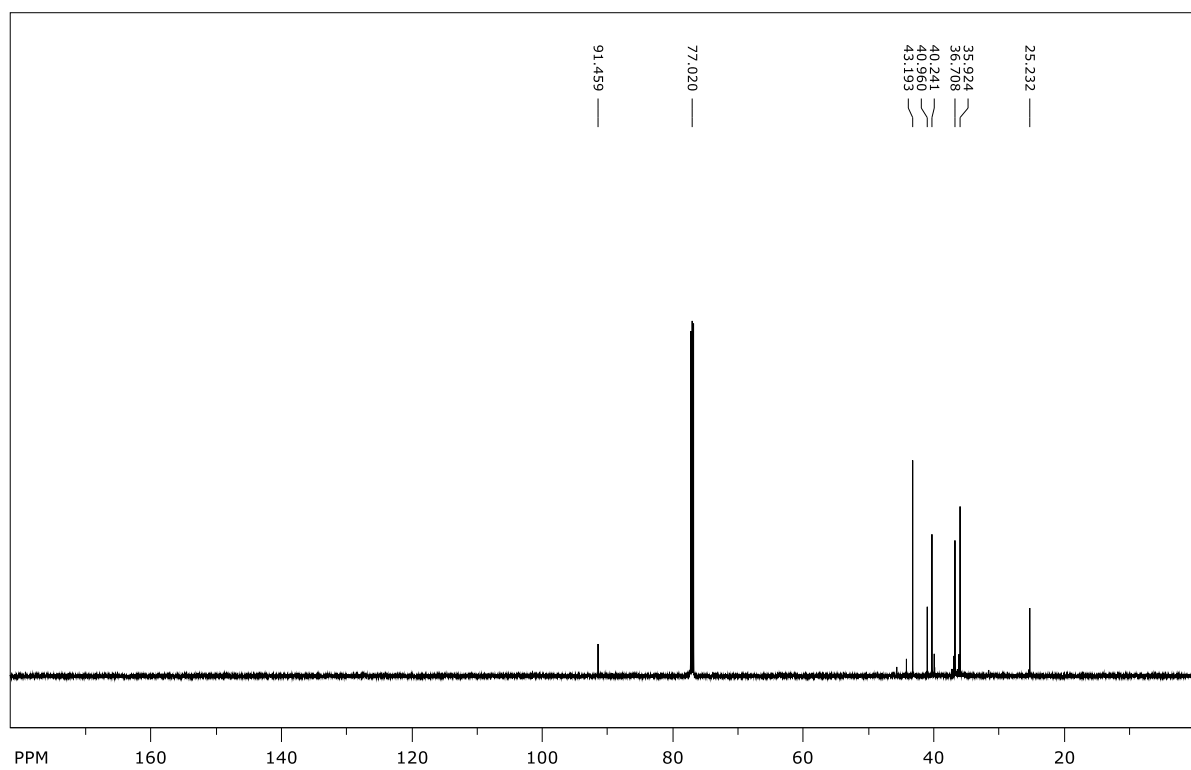
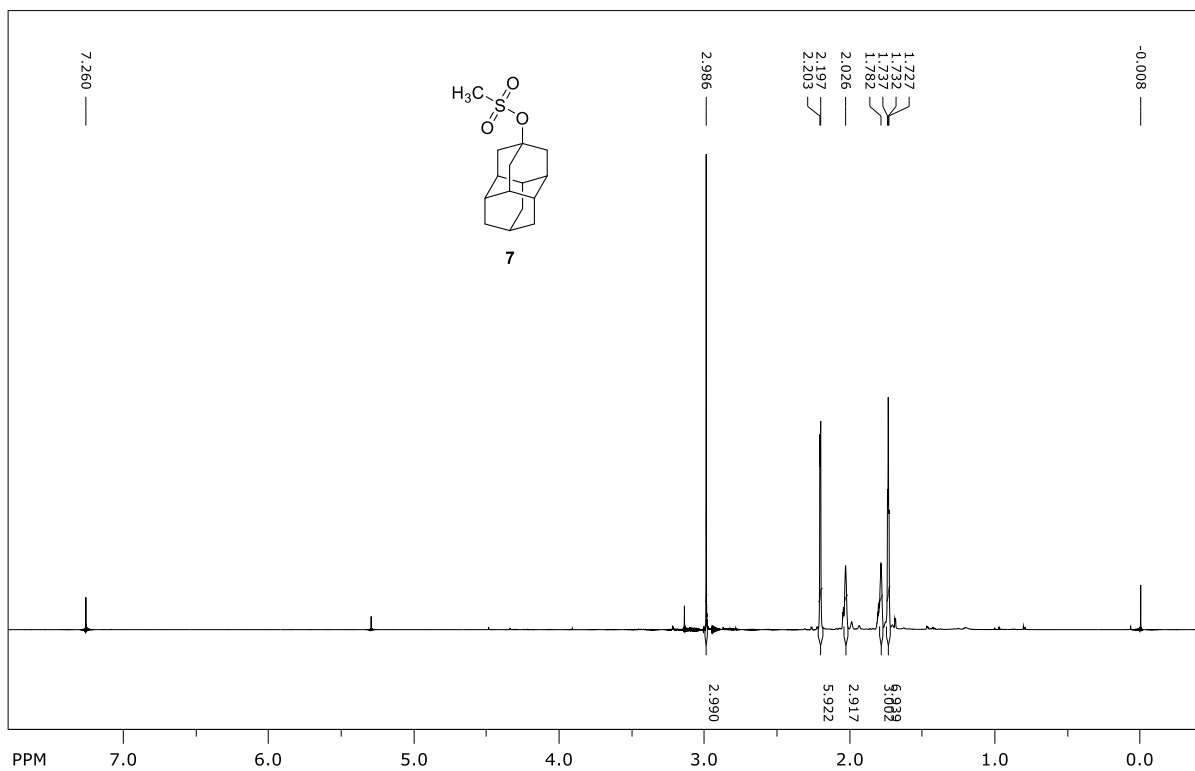
§ 8. DODATAK

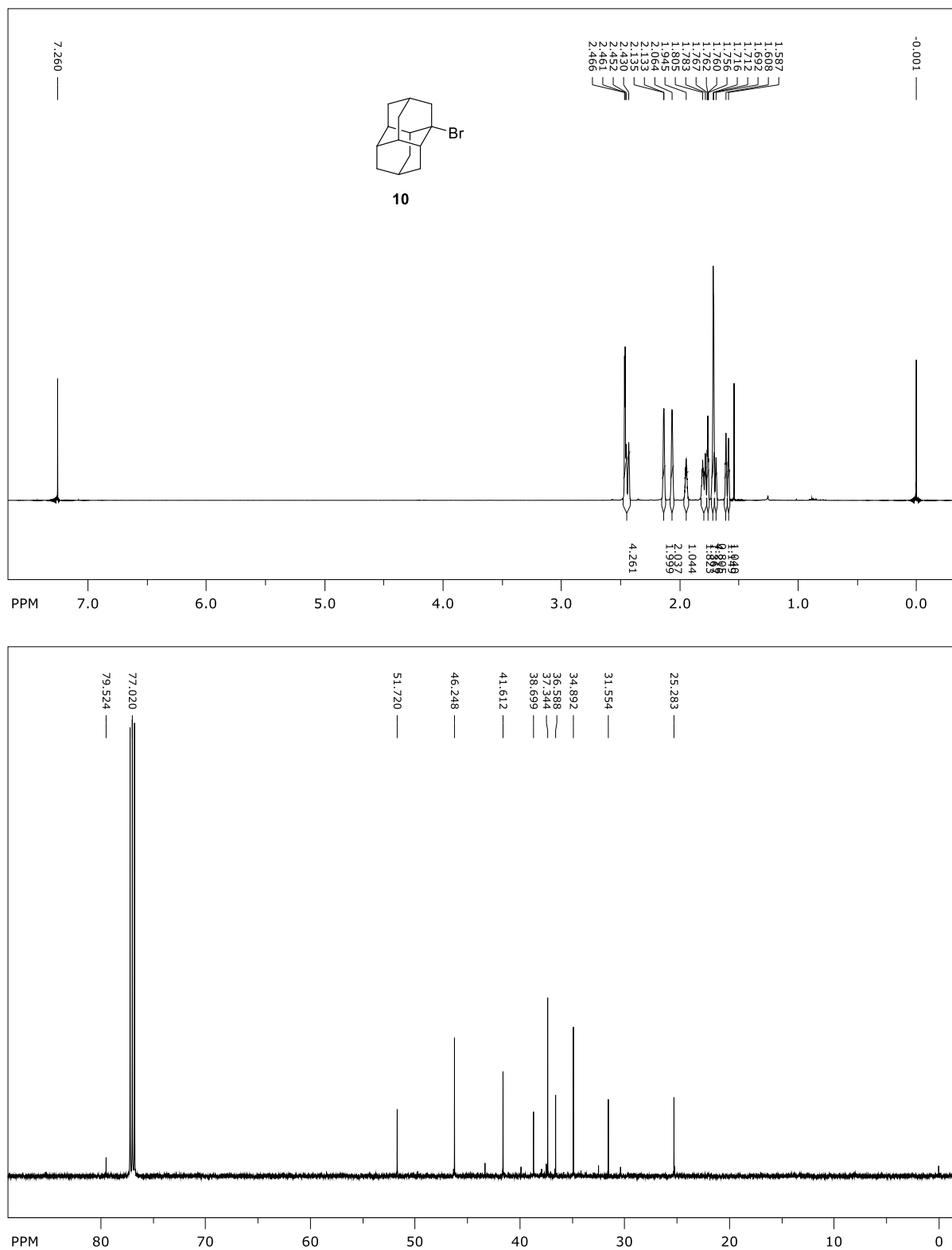
Prilog 1. ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) i ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) NMR spektri spoja 2.

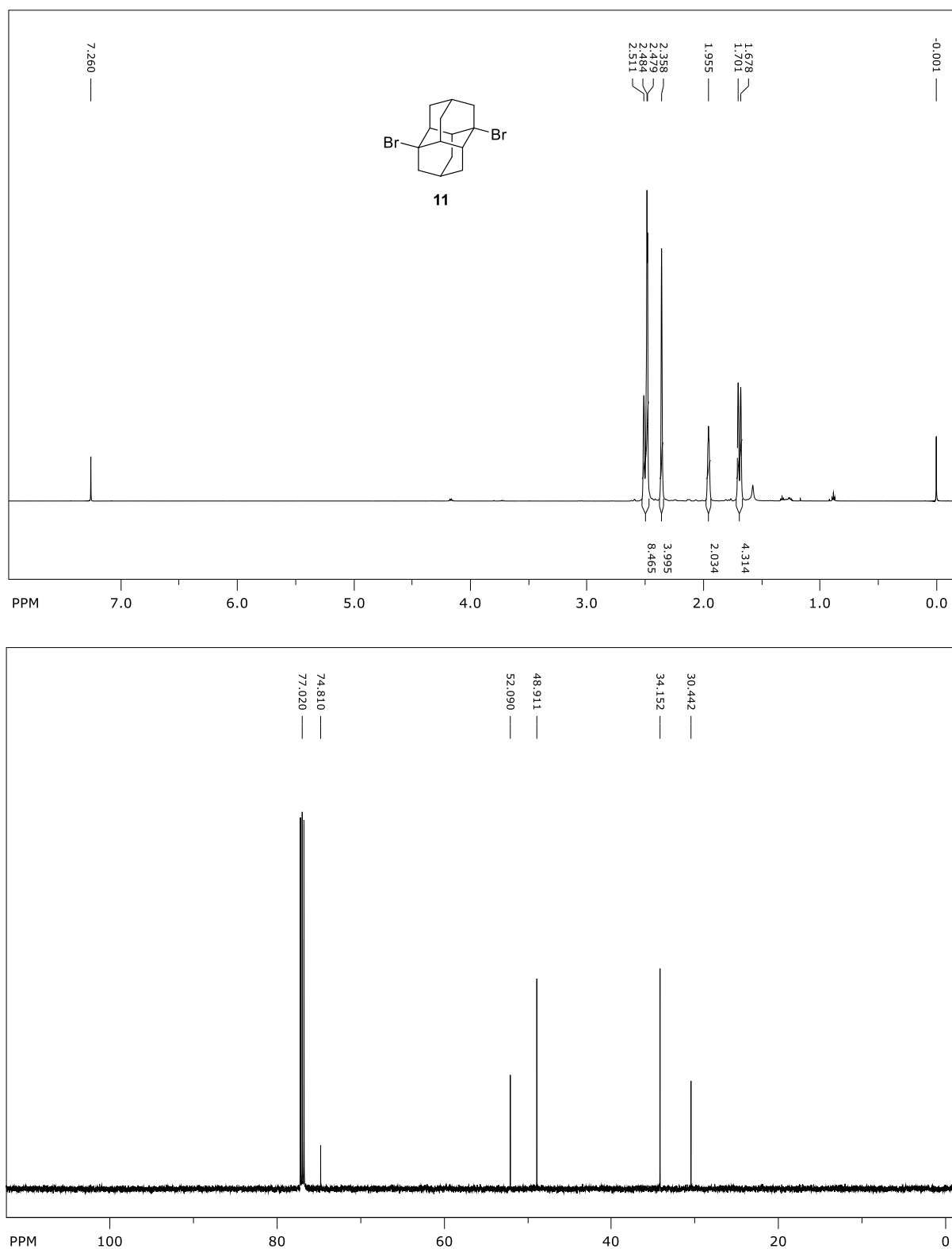
Prilog 2. ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) i ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) NMR spektri spoja 3.

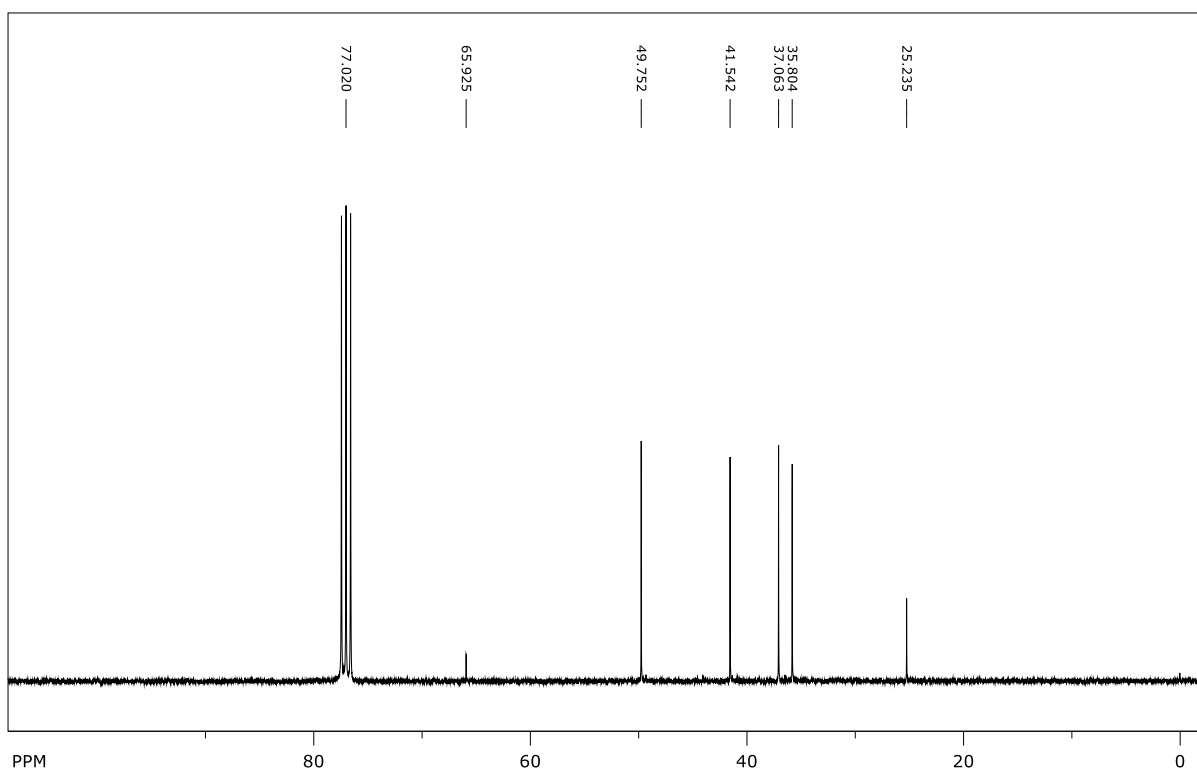
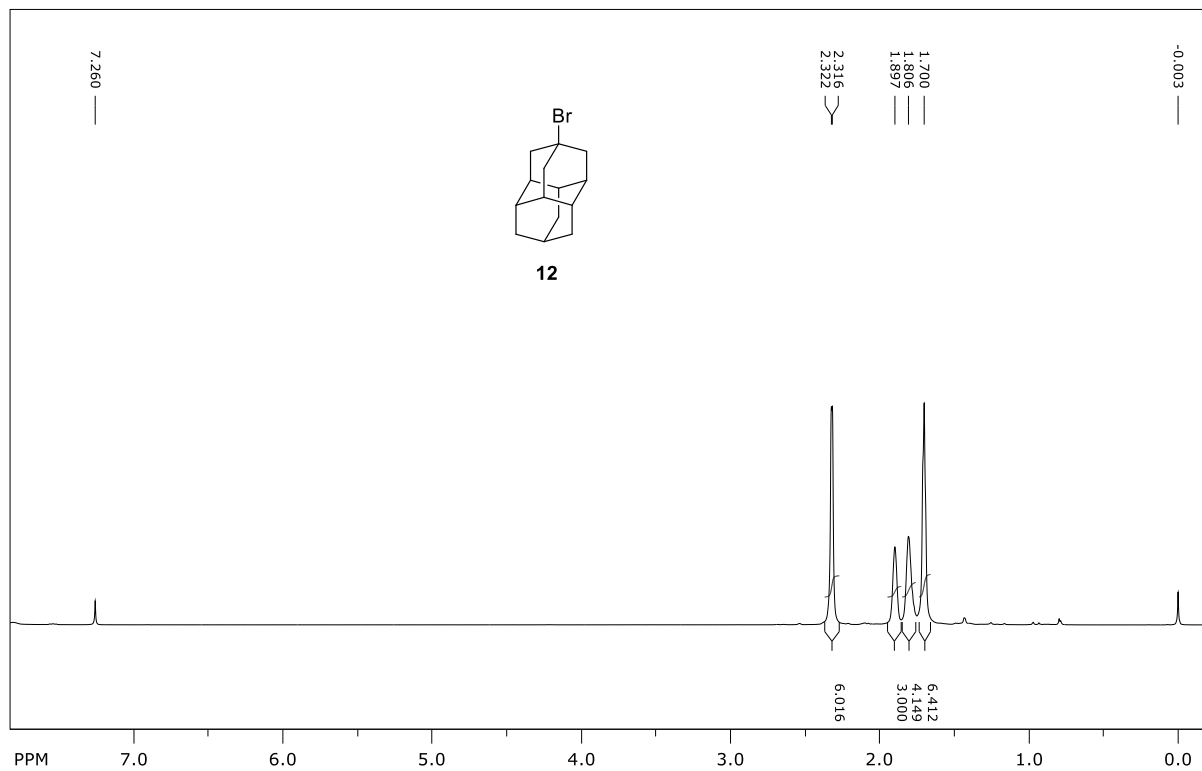
Prilog 3. ^1H (CDCl_3 , 600 MHz) i ^{13}C (CDCl_3 , 150 MHz) NMR spektri spoja 4.

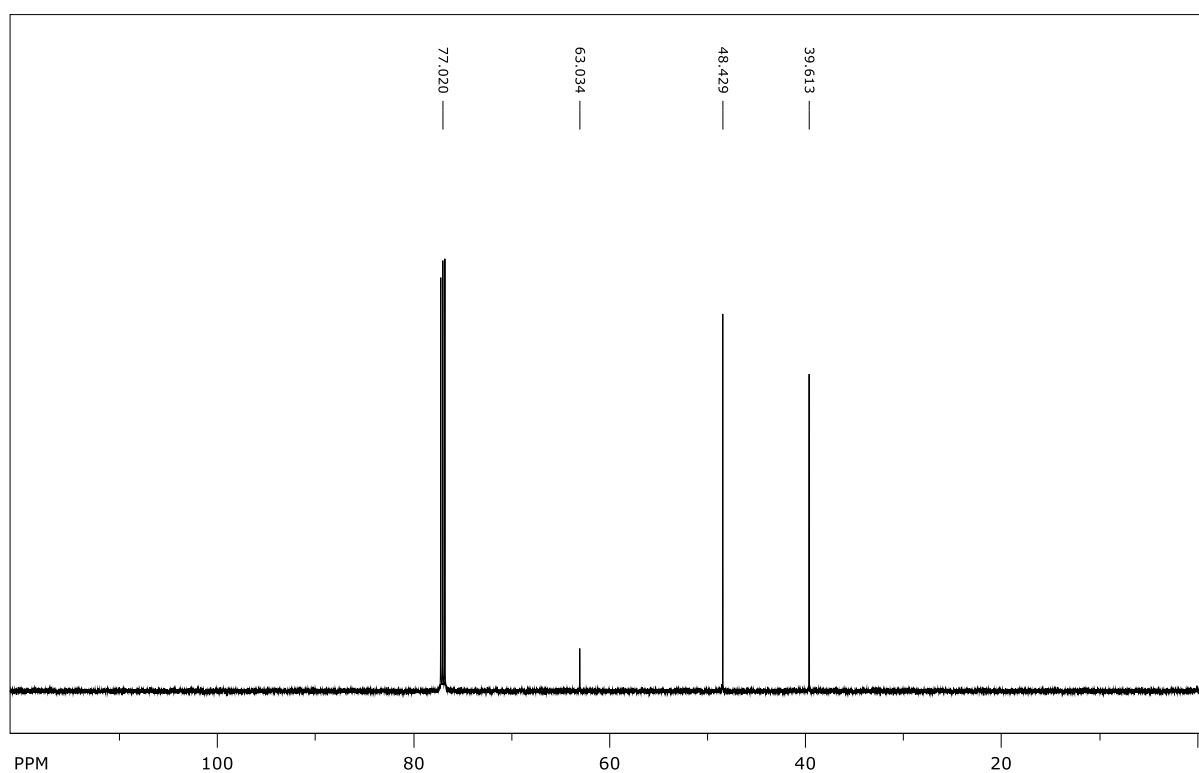
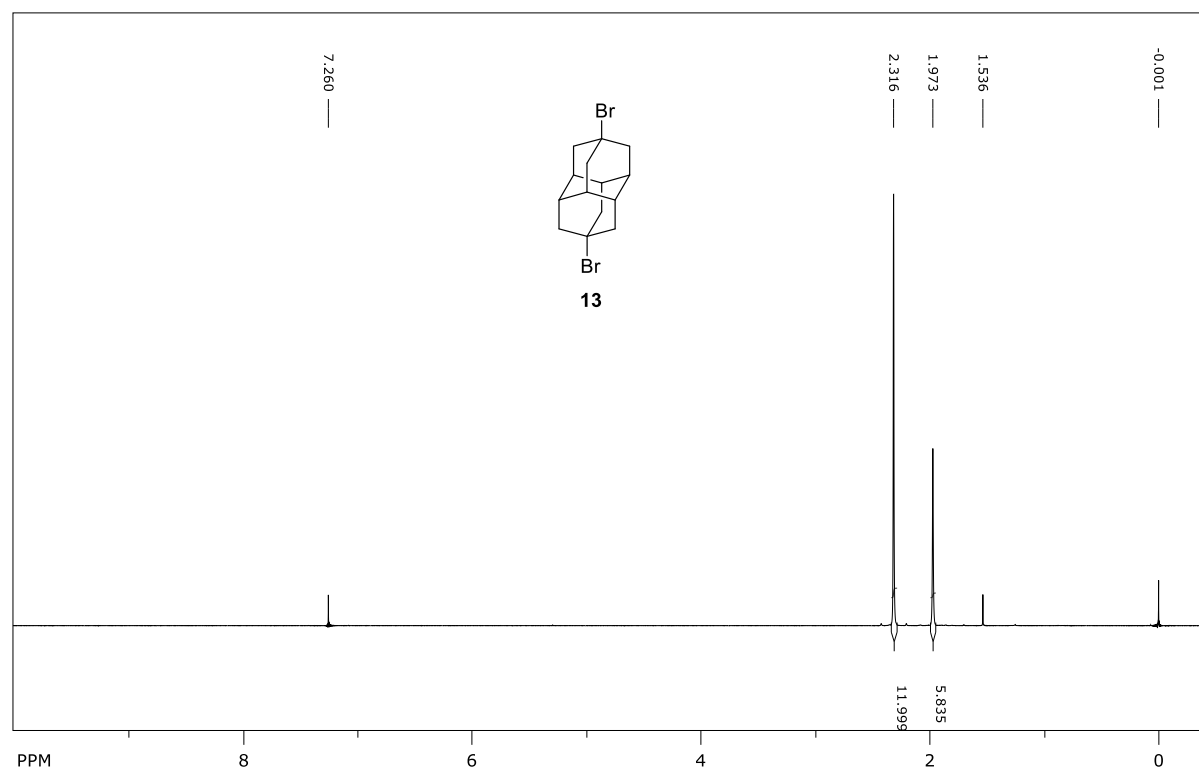
Prilog 4. ^1H (400 MHz, CDCl_3) i ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) spektri spoja **5**.

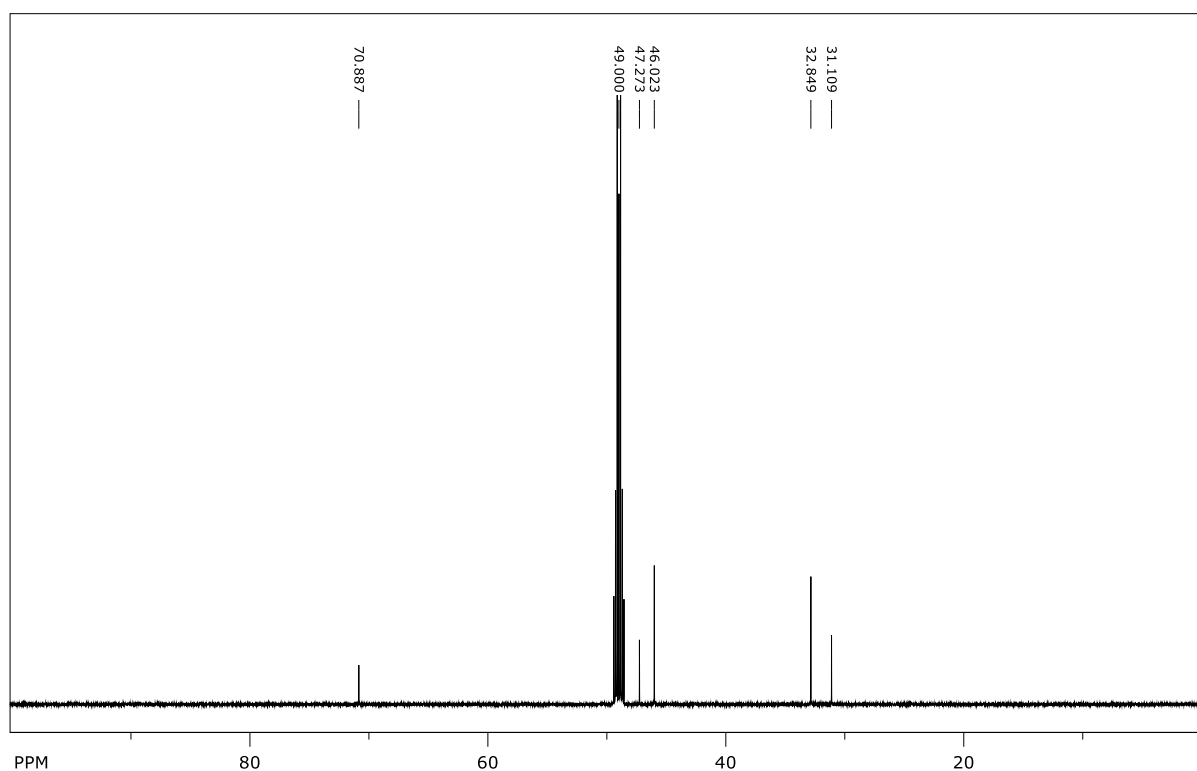
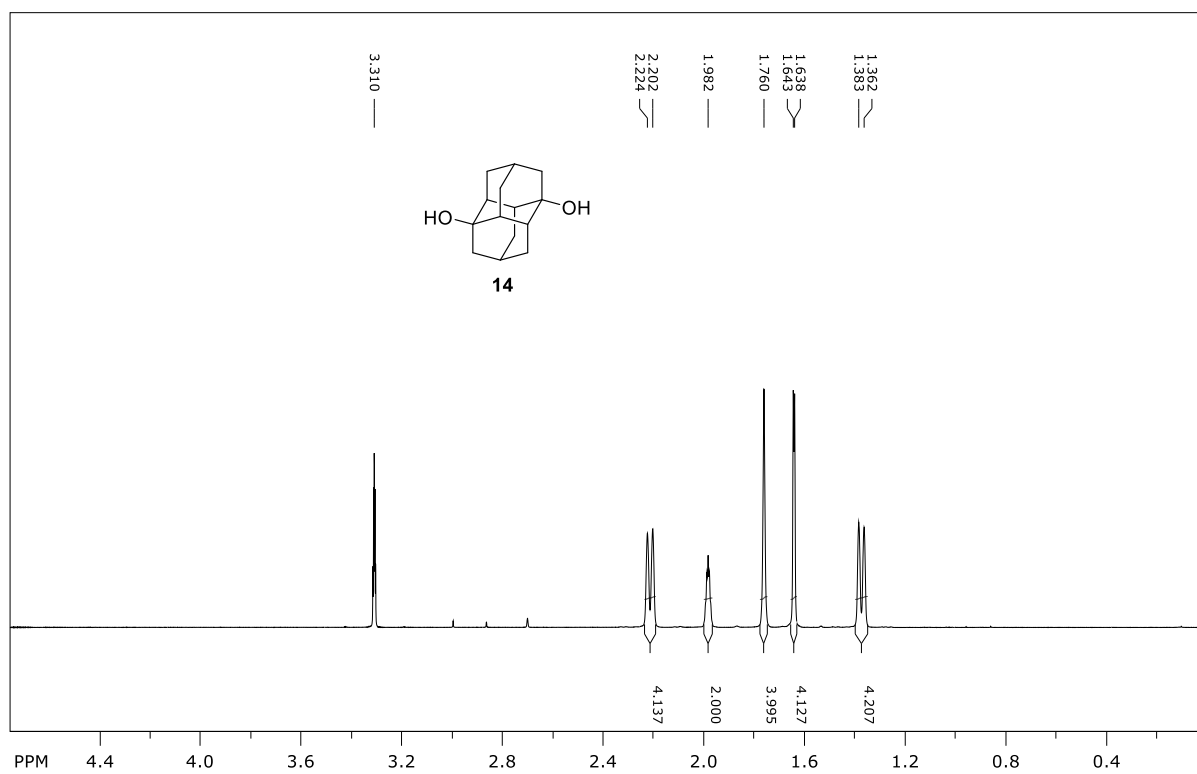
Prilog 5. ^1H (600 MHz, CDCl_3) i ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) spektri spoja 7.

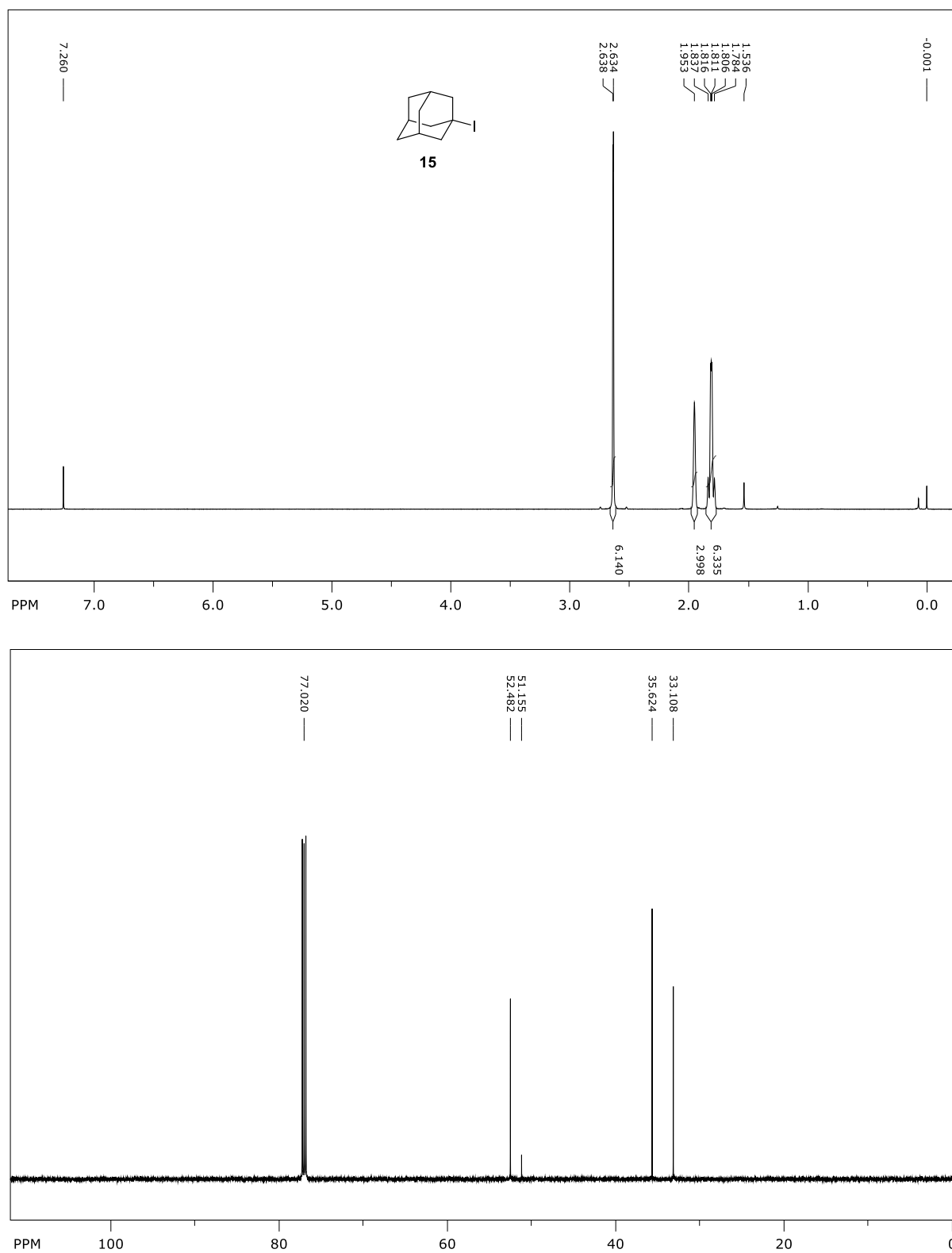
Prilog 6. ^1H (600 MHz, CDCl_3) i ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) spektri spoja **10**.

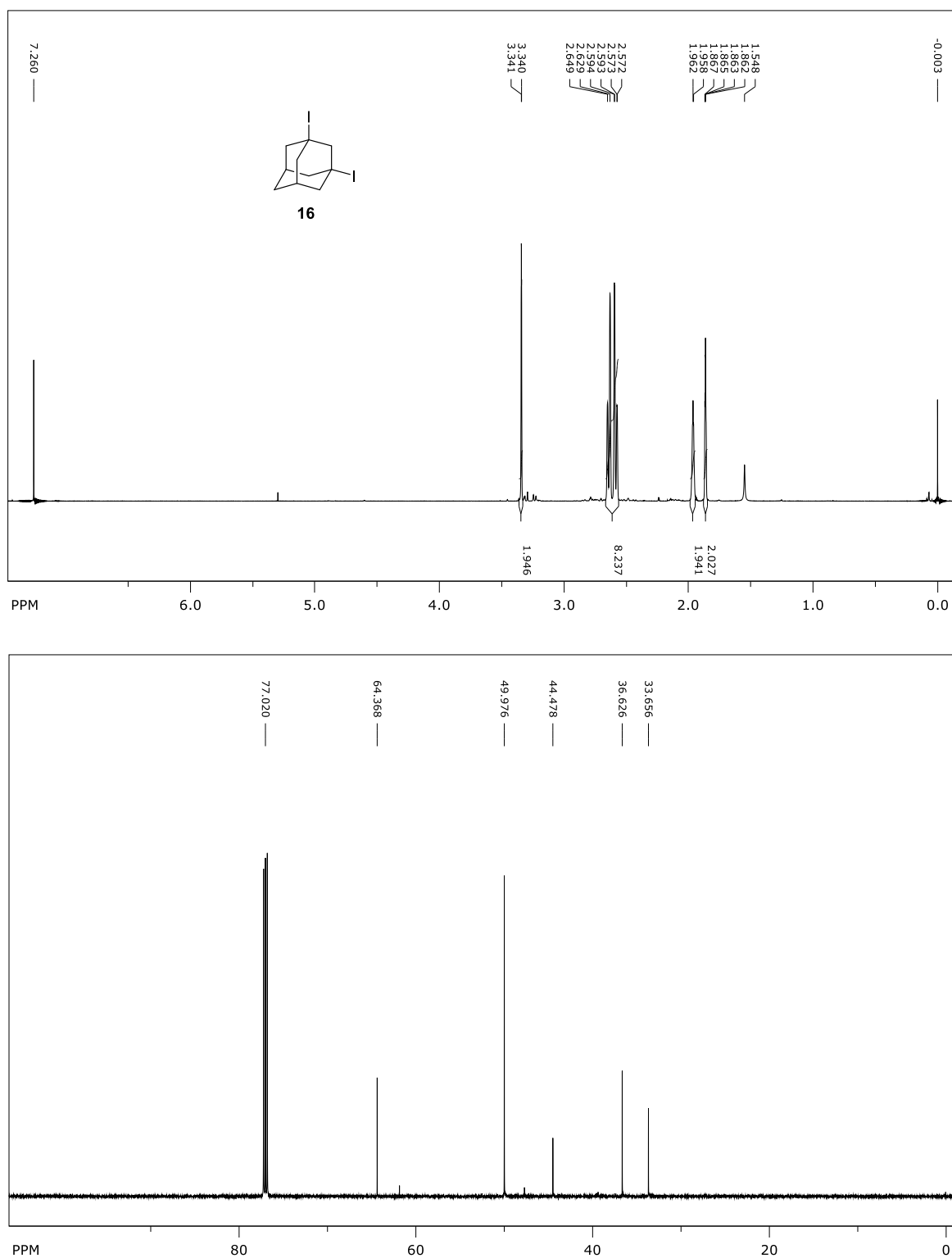
Prilog 7. ^1H (600 MHz, CDCl_3) i ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) spektri spoja **11**.

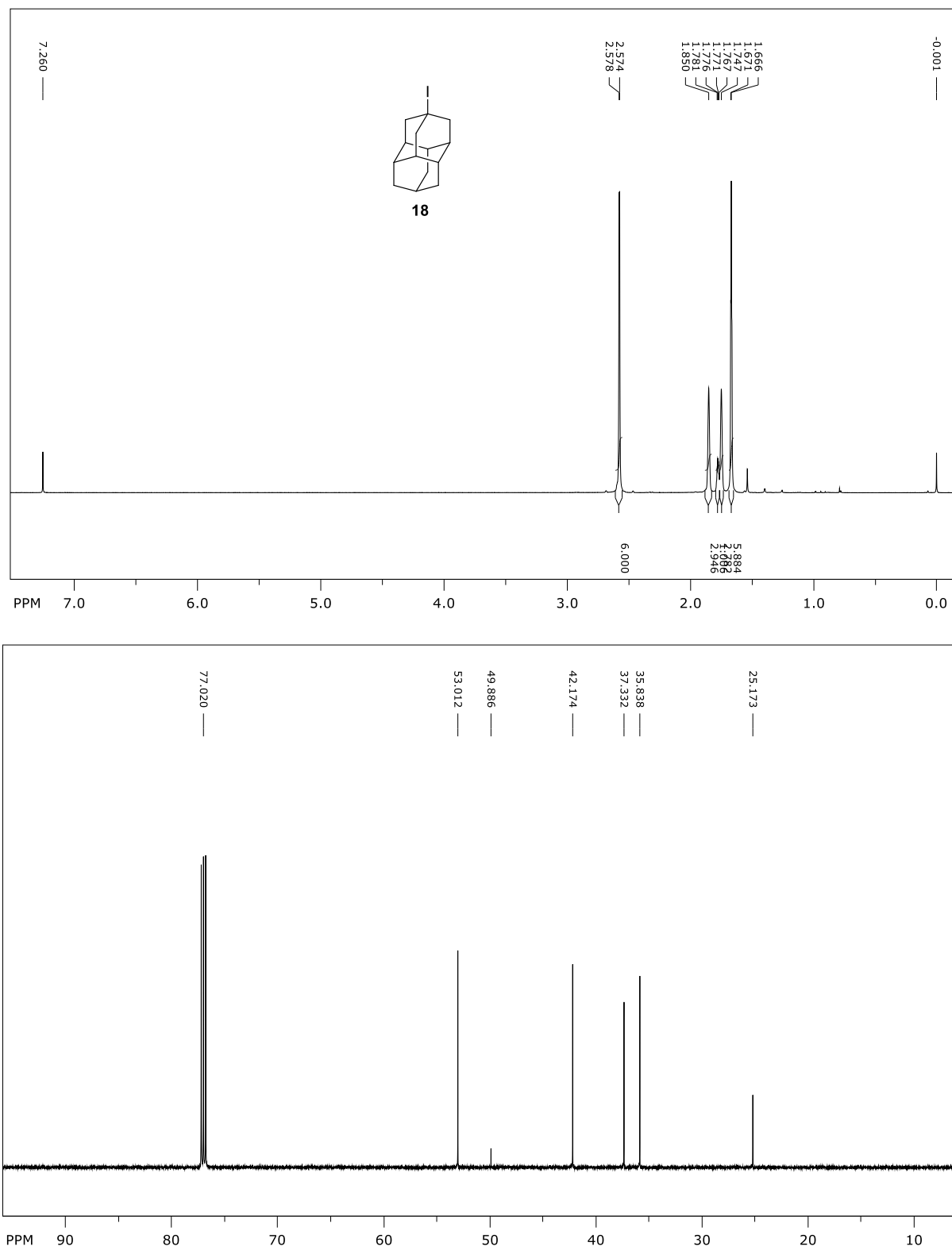
Prilog 8. ^1H (300 MHz, CDCl_3) i ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektri spoja **12**.

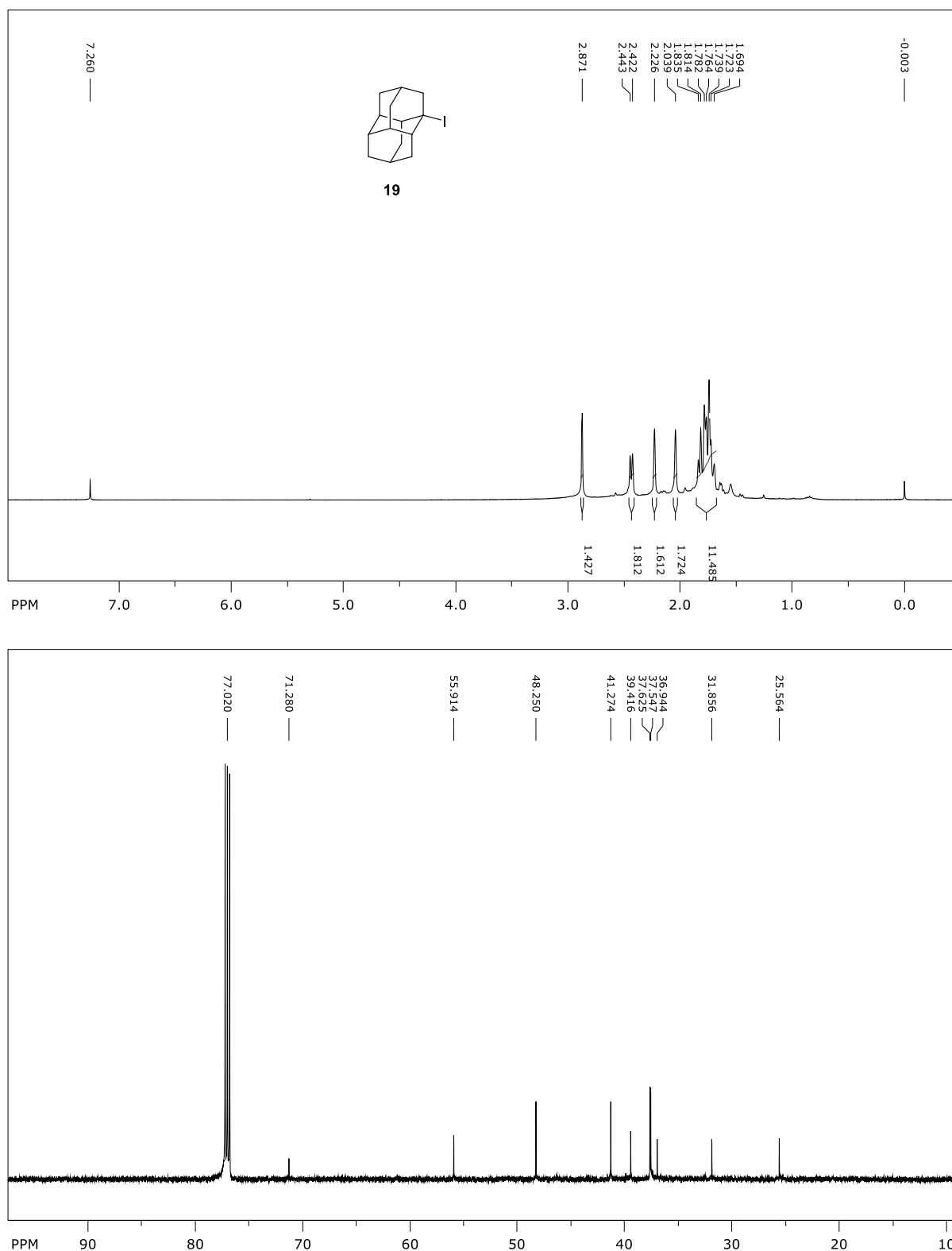
Prilog 9. ^1H (600 MHz, CDCl_3) i ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) spektri spoja **13**.

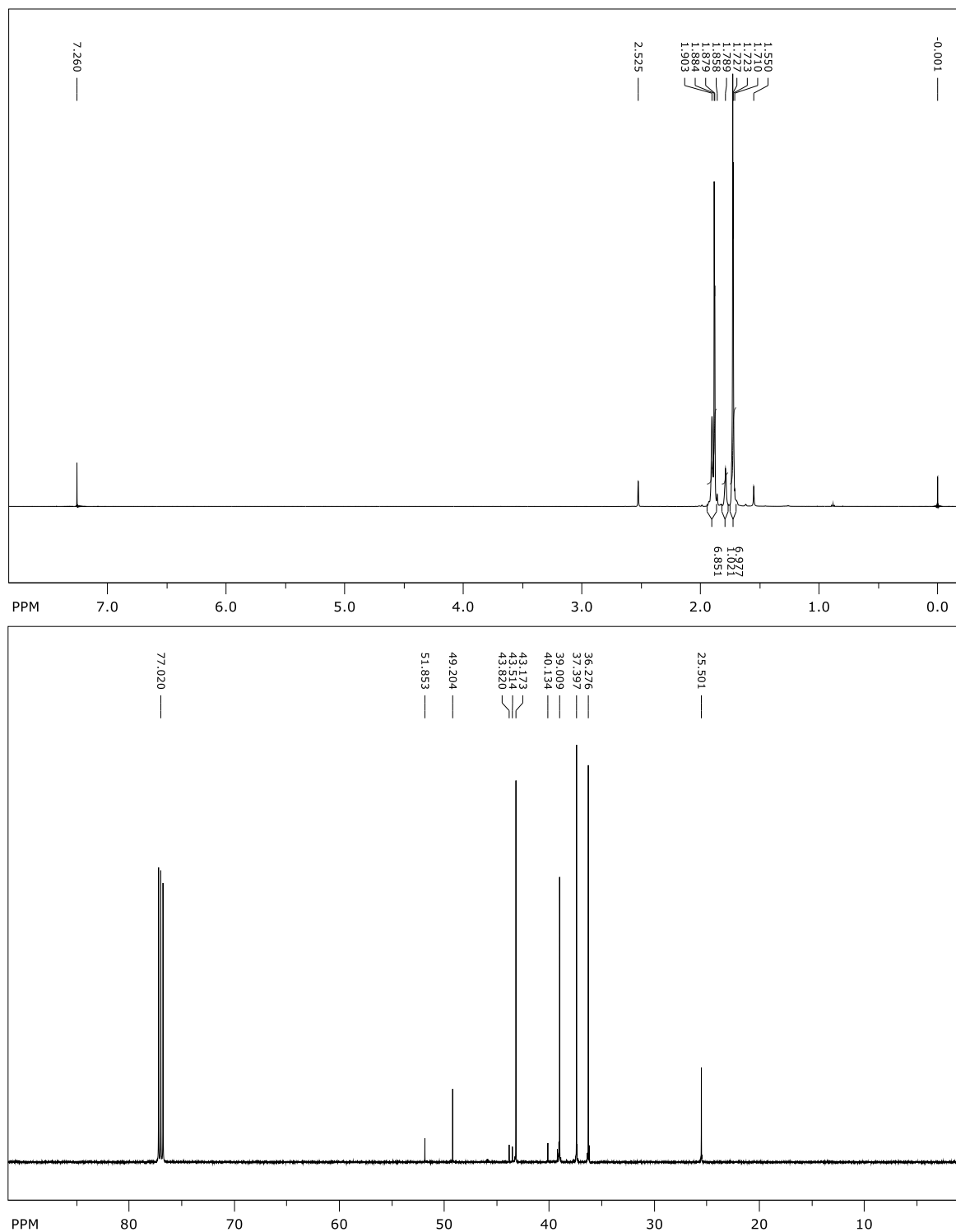
Prilog 10. ^1H (CDCl_3 , 600 MHz) i ^{13}C (CDCl_3 , 150 MHz) NMR spektri spoja **14**.

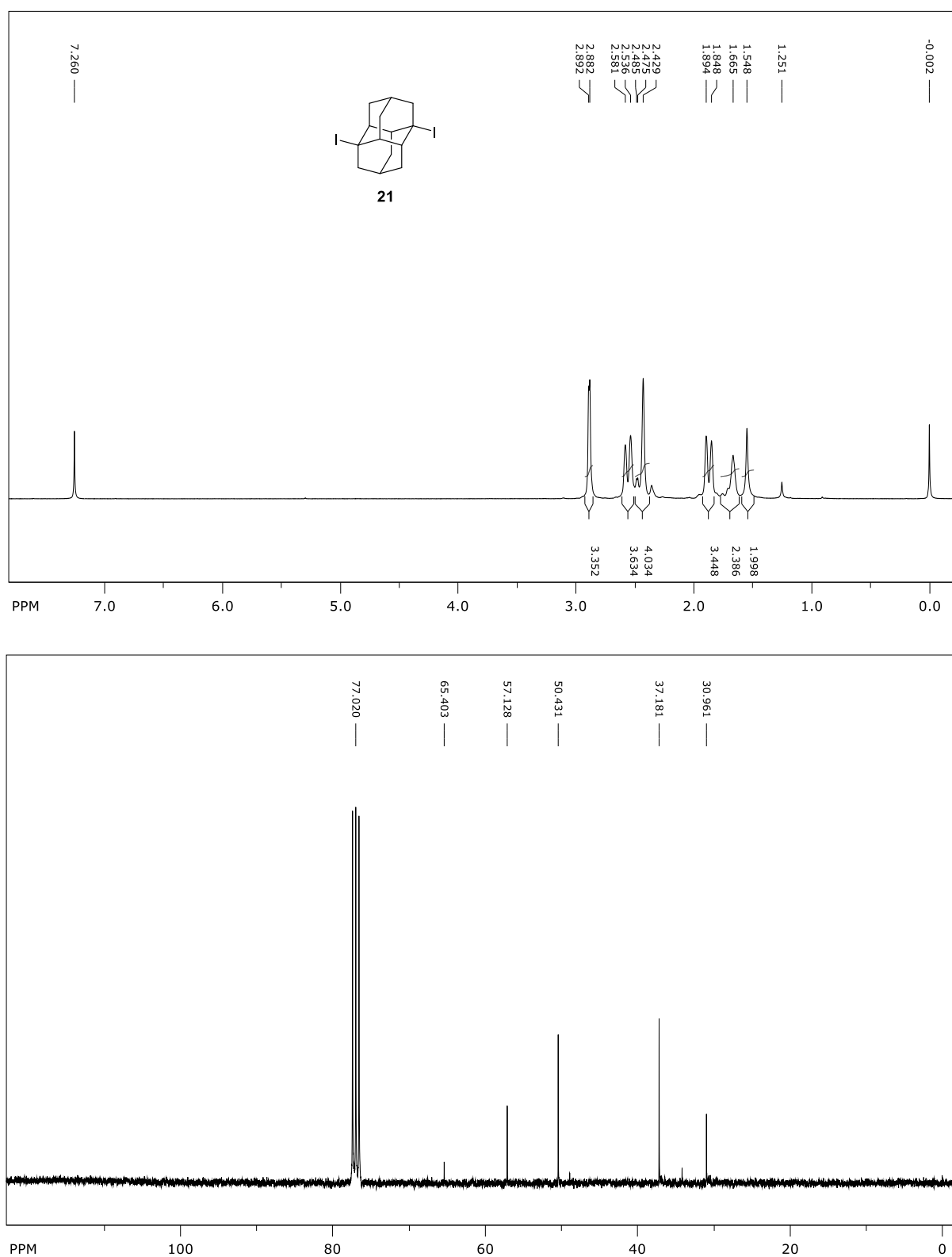
Prilog 11. ^1H (600 MHz, CDCl_3) i ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) spektri spoja **15**.

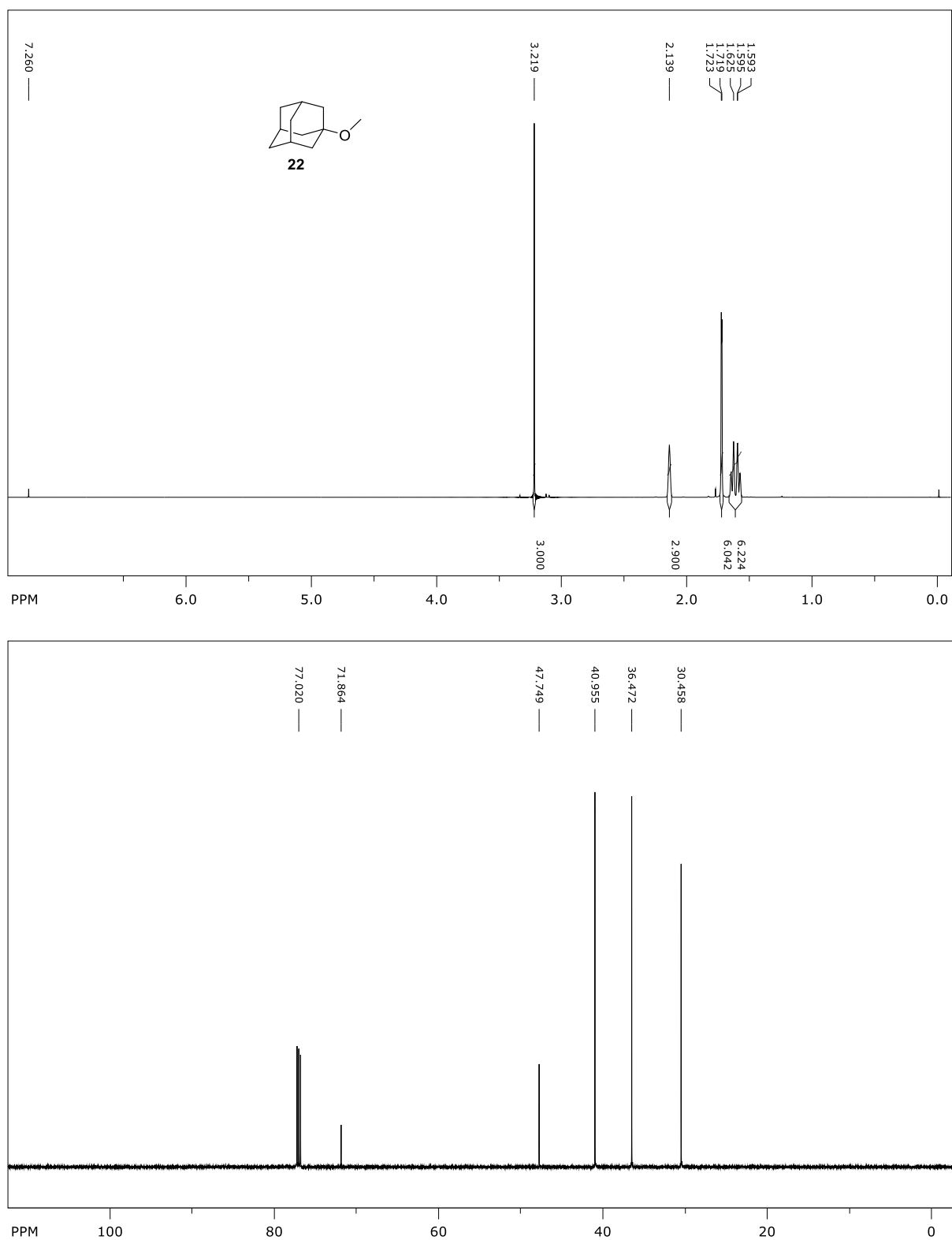
Prilog 12. ^1H (600 MHz, CDCl_3) i ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) spektri spoja **16**

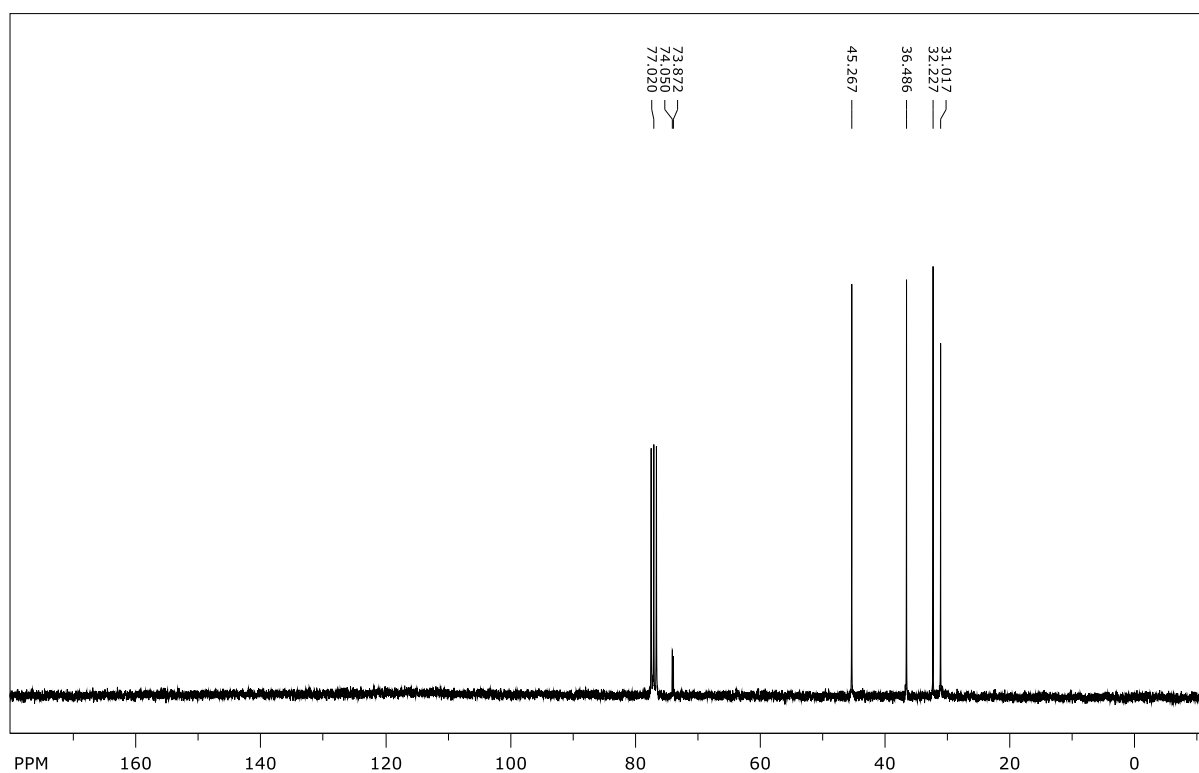
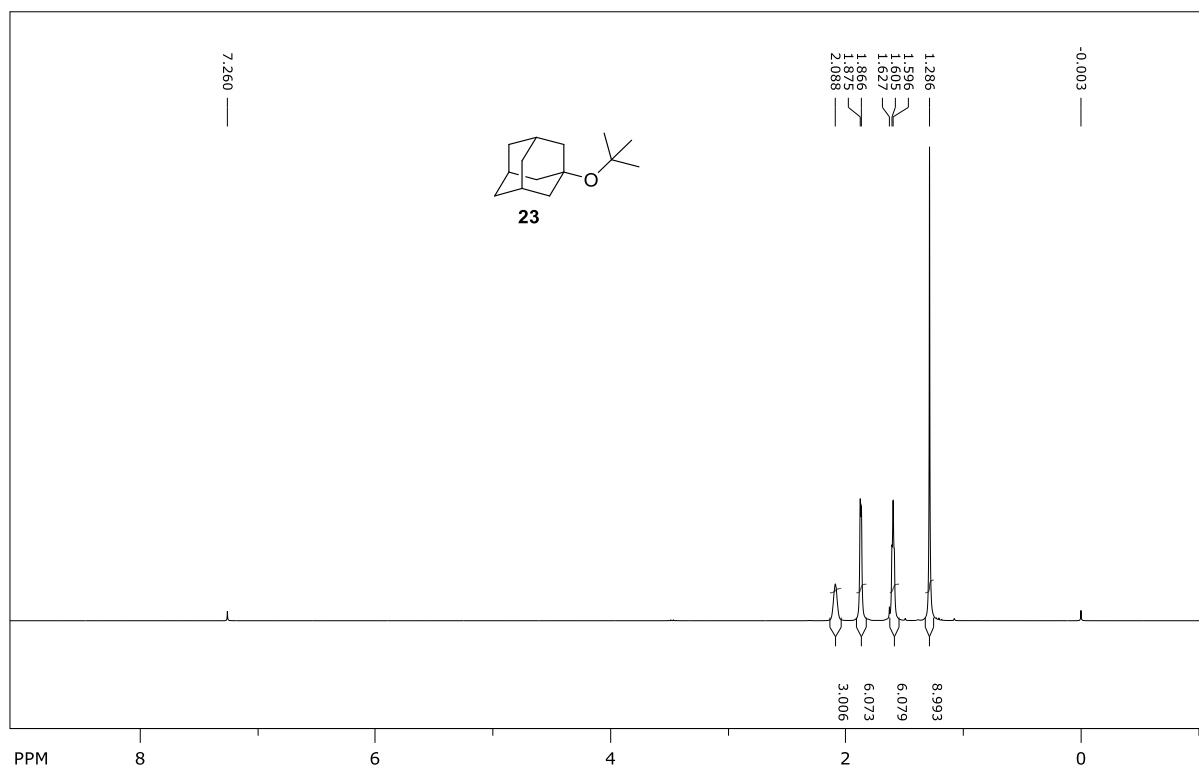
Prilog 13. ^1H (600 MHz, CDCl_3) i ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) spektri spoja **18**.

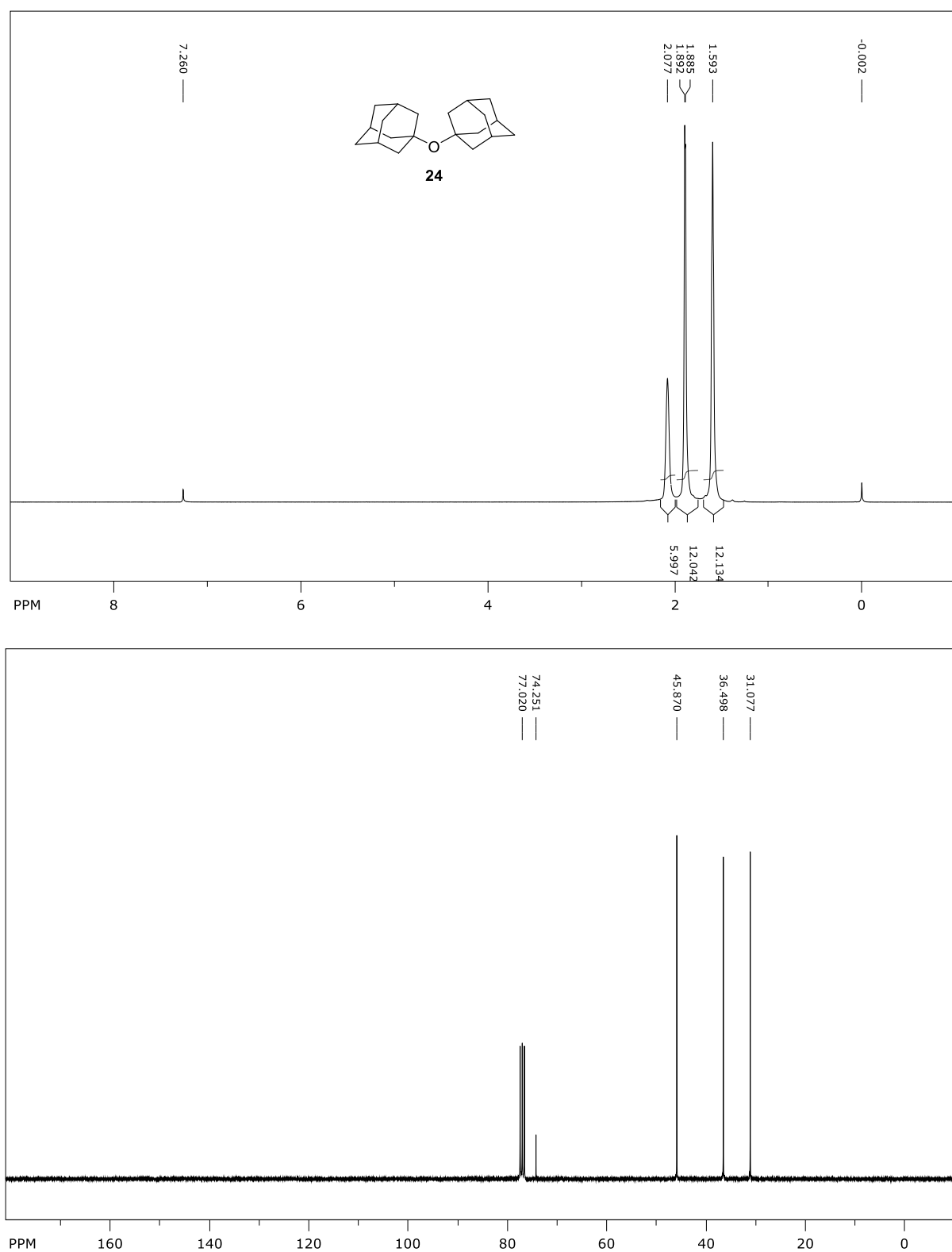
Prilog 14. ^1H (600 MHz, CDCl_3) i ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) spektri spoja **19**.

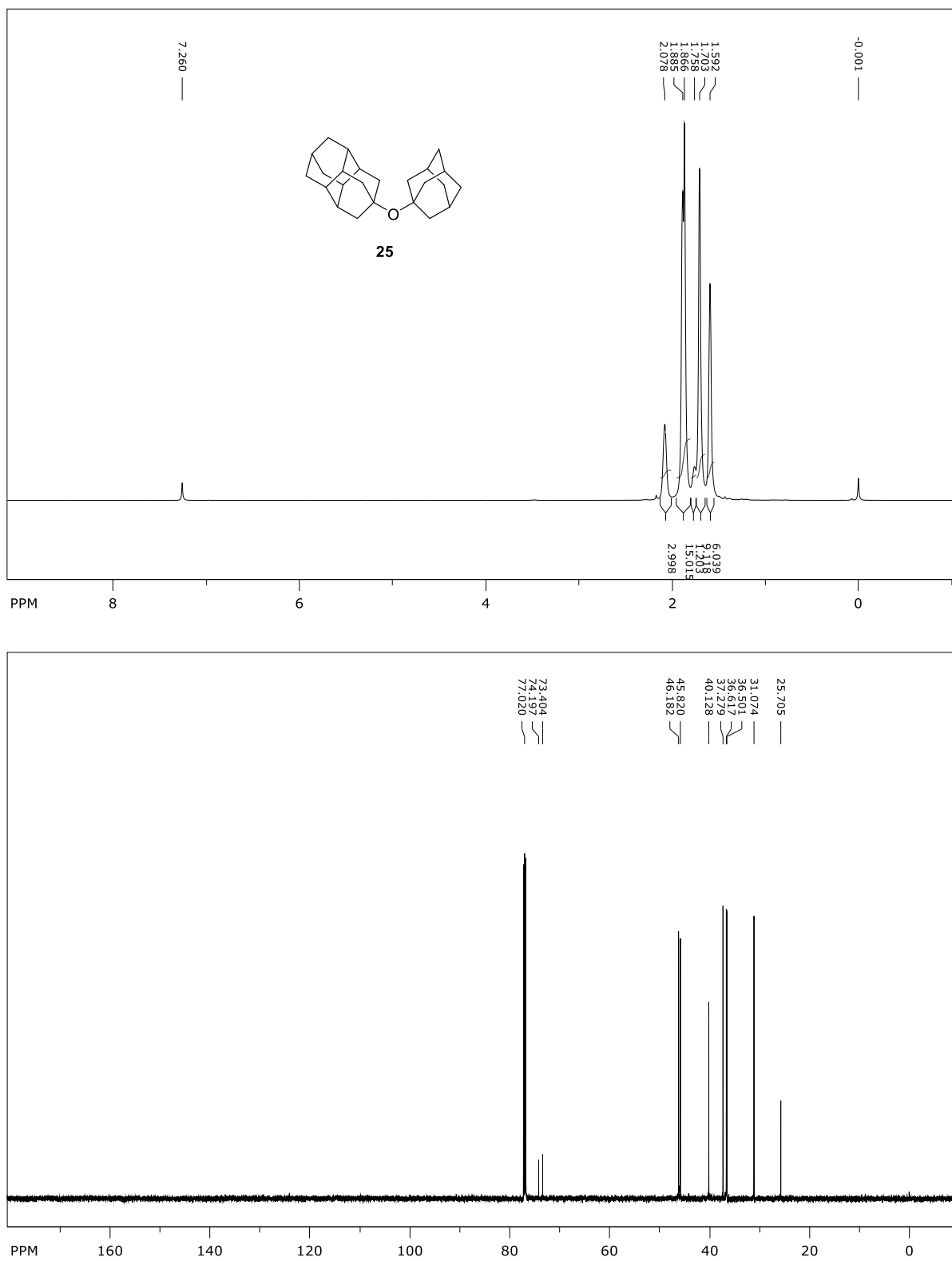
Prilog 15. ^1H (600 MHz, CDCl_3) i ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) spektri spoja **20**.

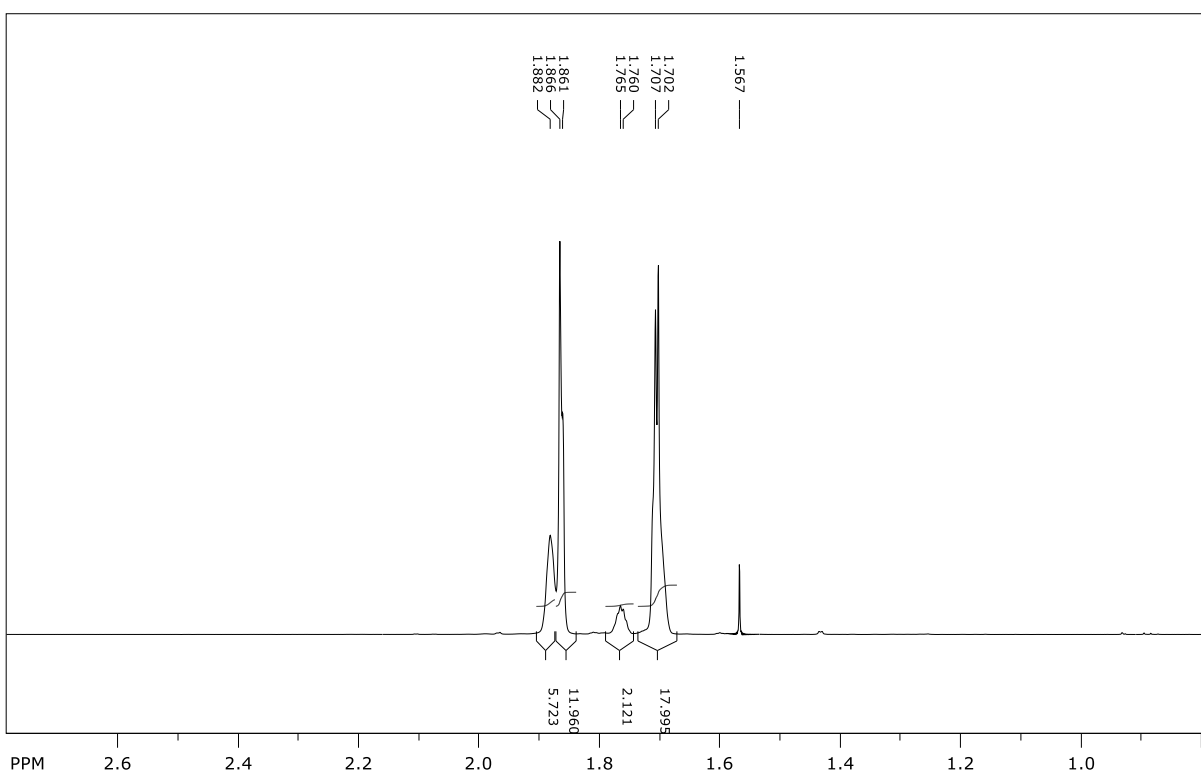
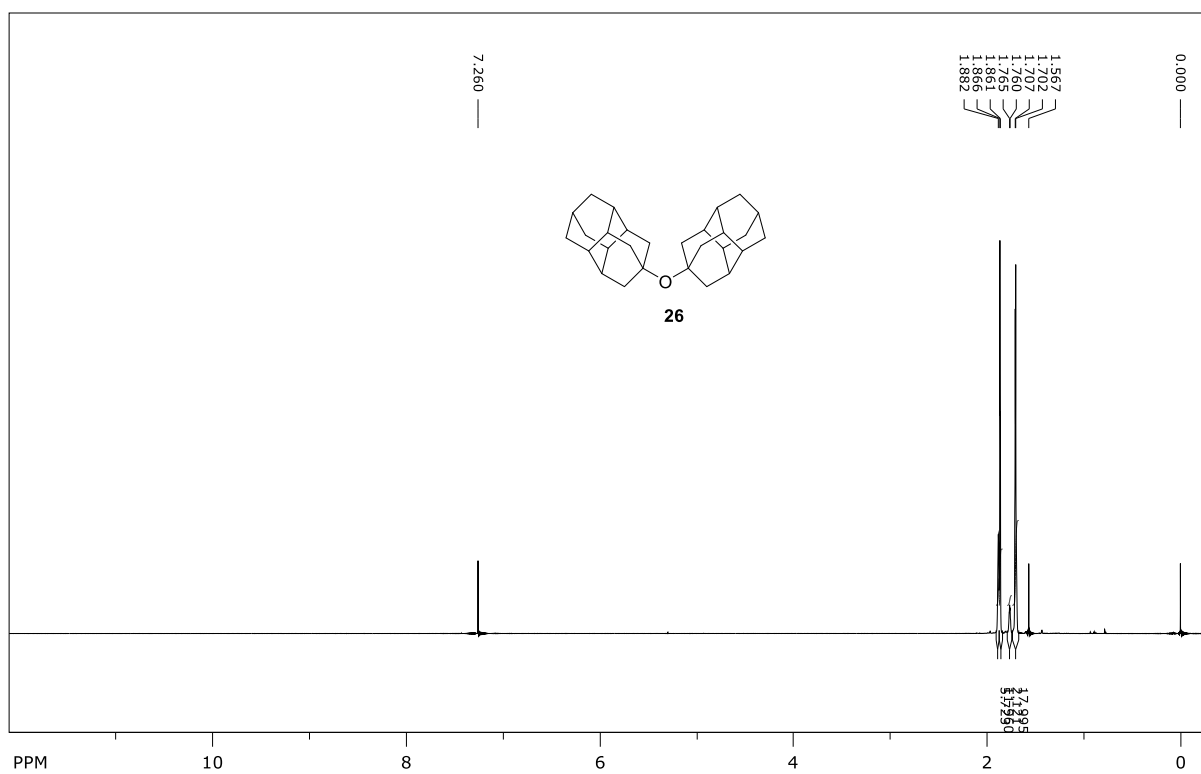
Prilog 16. ^1H (300 MHz, CDCl_3) i ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektri spoja **21**.

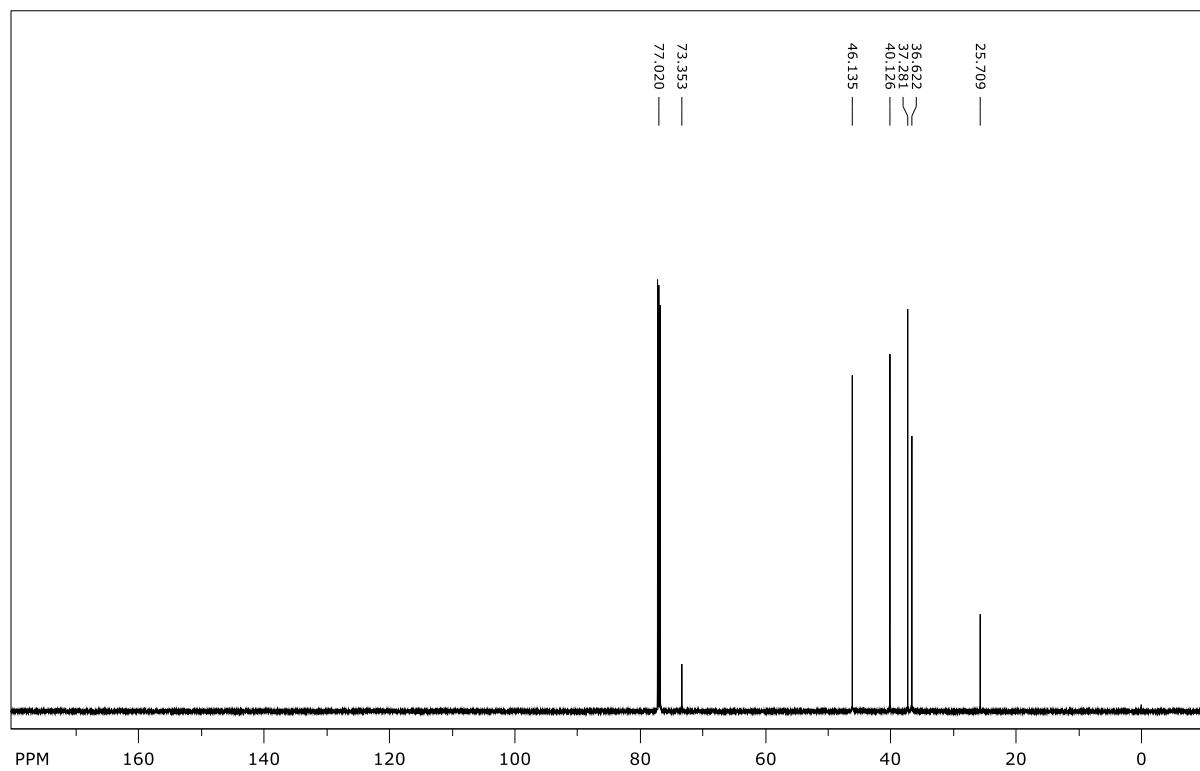
Prilog 17. ^1H (600 MHz, CDCl_3) i ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) spektri spoja **22**.

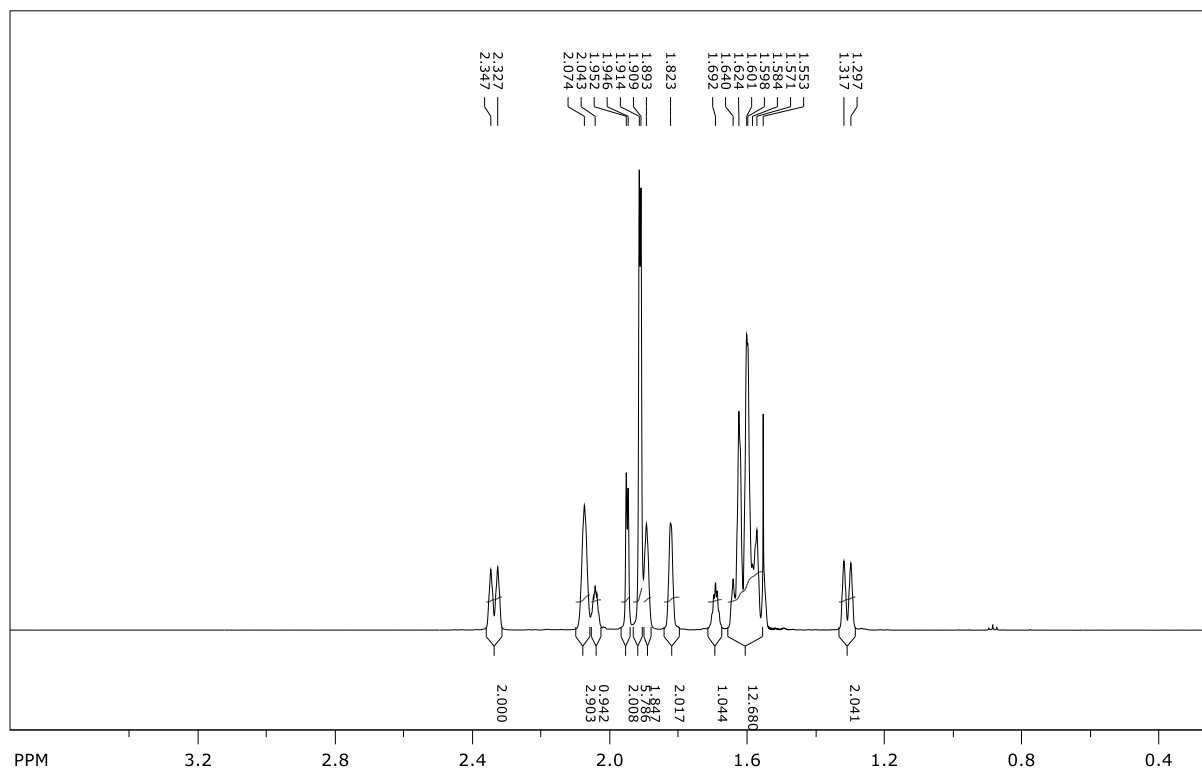
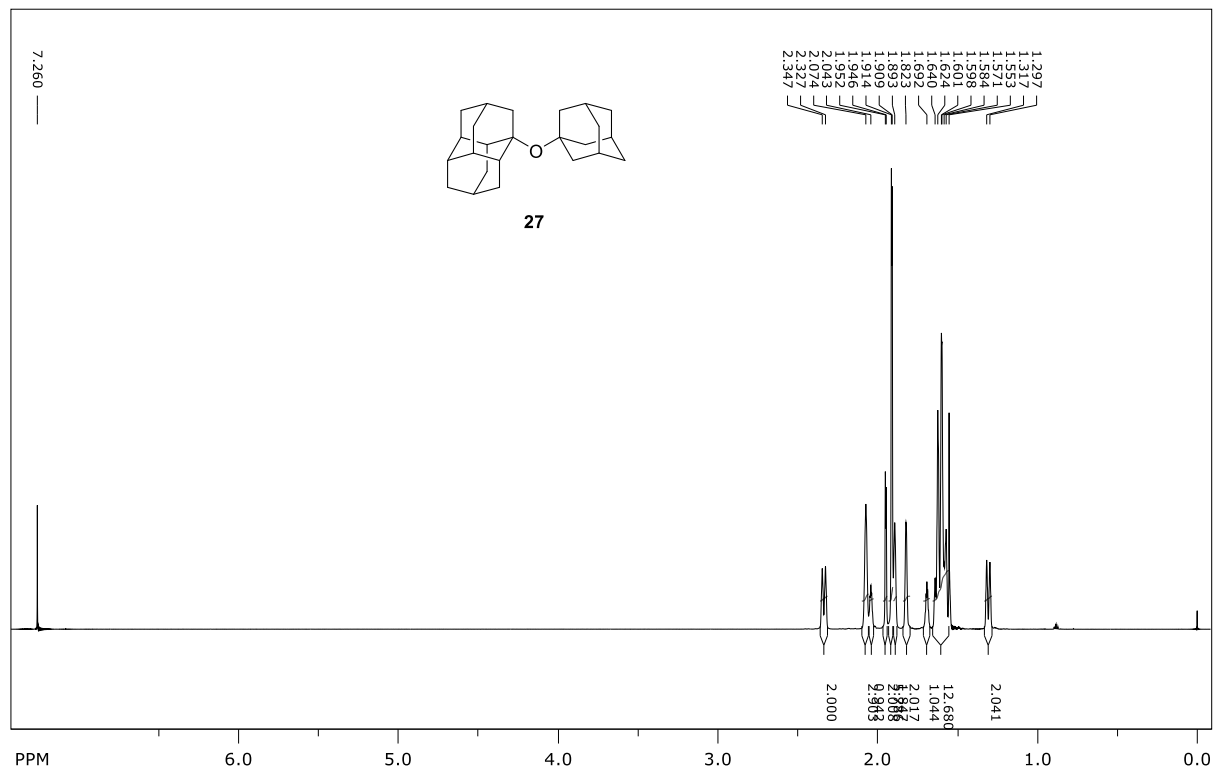
Prilog 18. ^1H (300 MHz, CDCl_3) i ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektri spoja **23**.

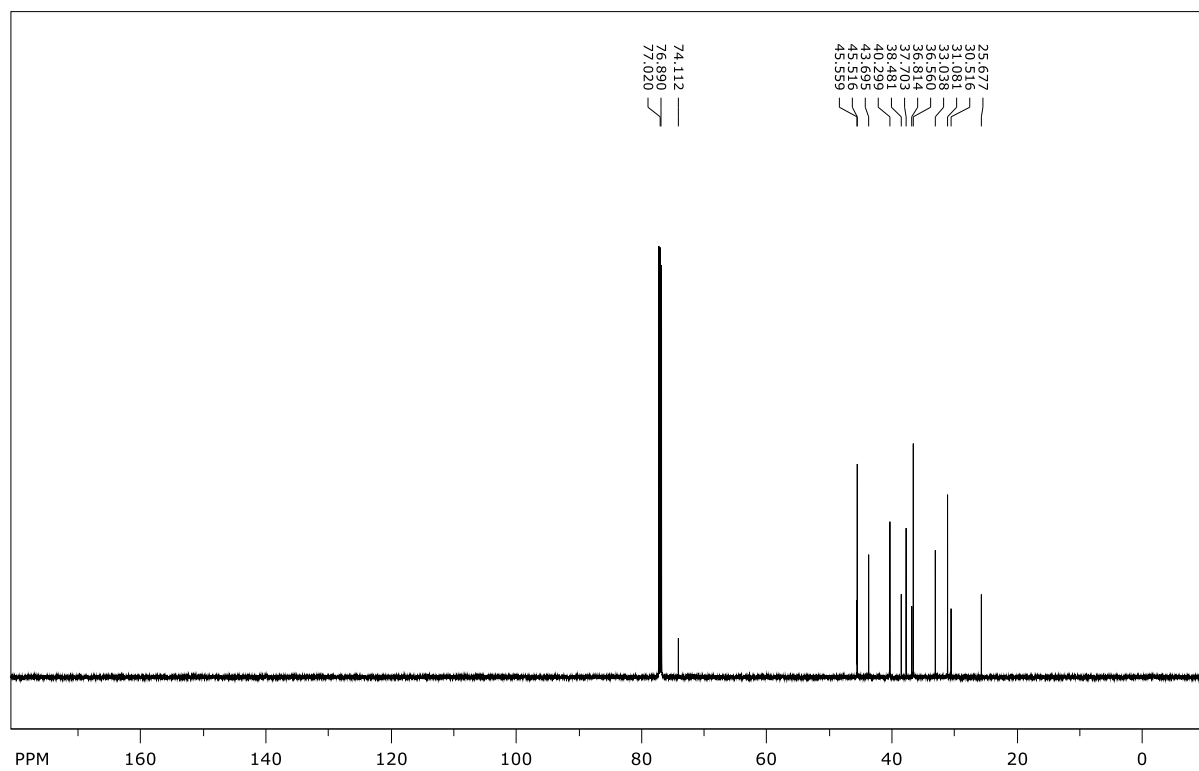
Prilog 19. ^1H (300 MHz, CDCl_3) i ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektri spoja **24**.

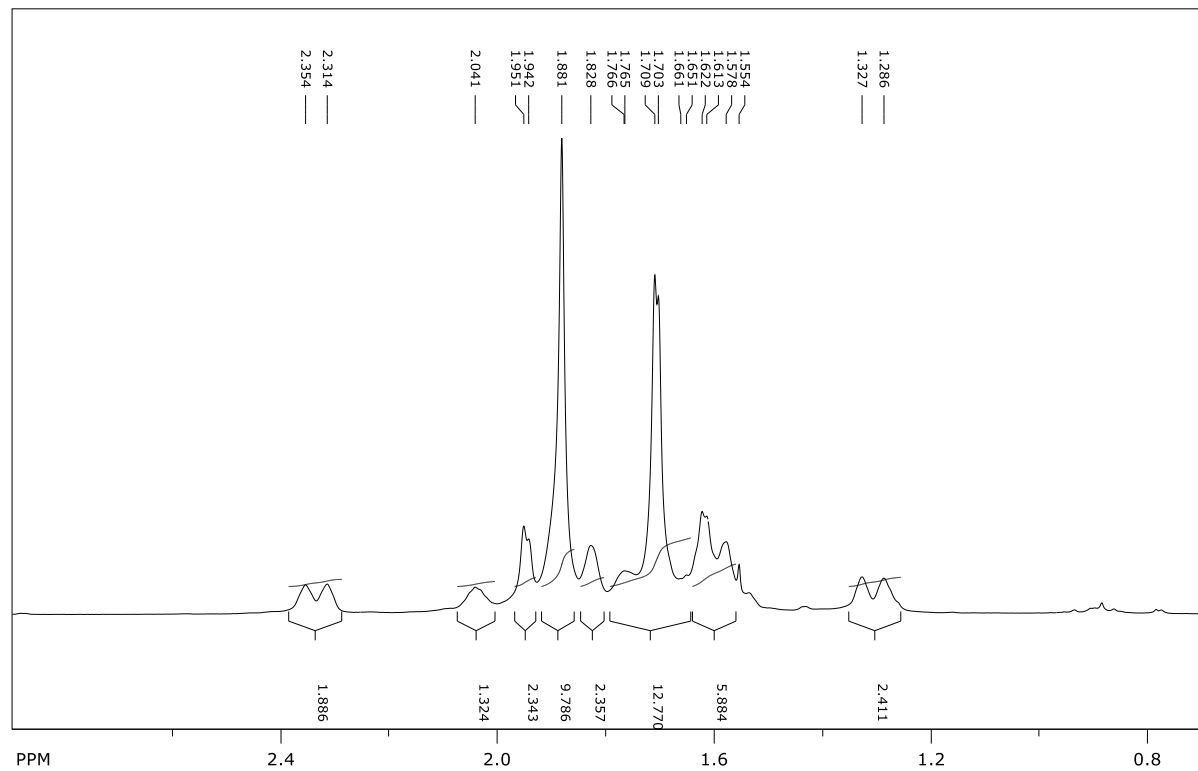
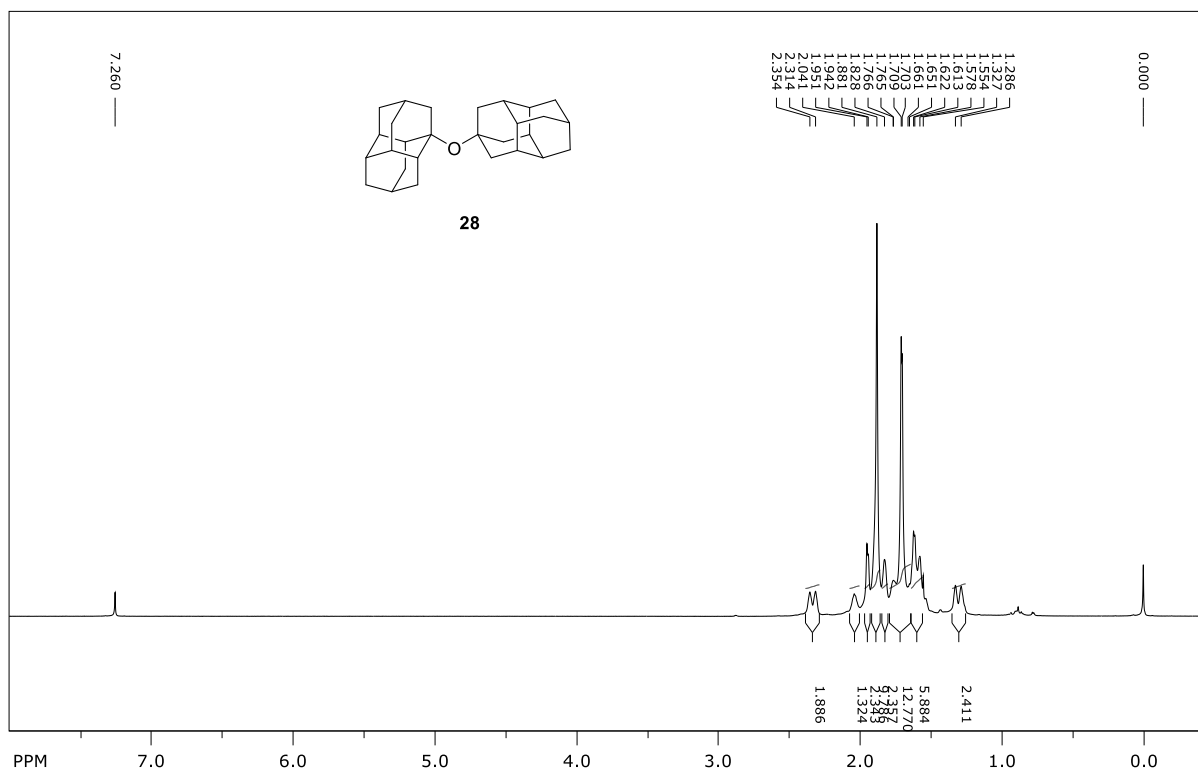
Prilog 20. ^1H (300 MHz, CDCl_3) i ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) spektri spoja **25**.

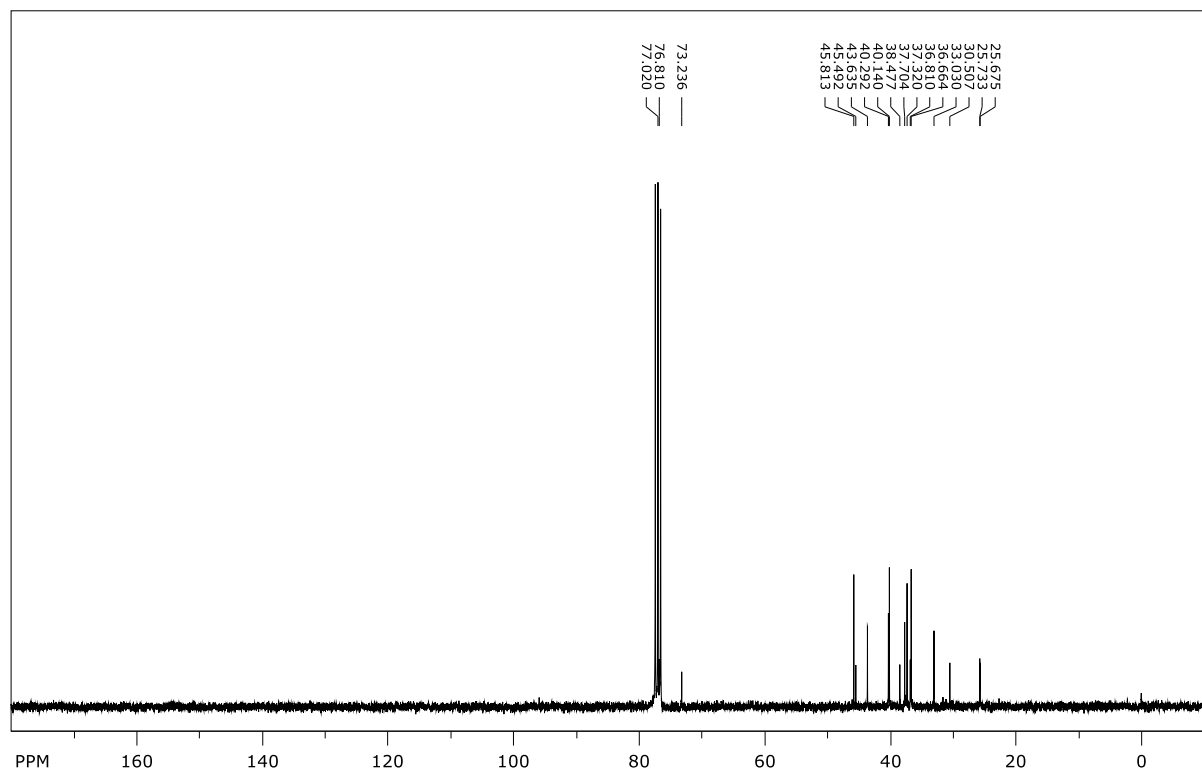
Prilog 21. ^1H (600 MHz, CDCl_3) i ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) spektri spoja **26**.

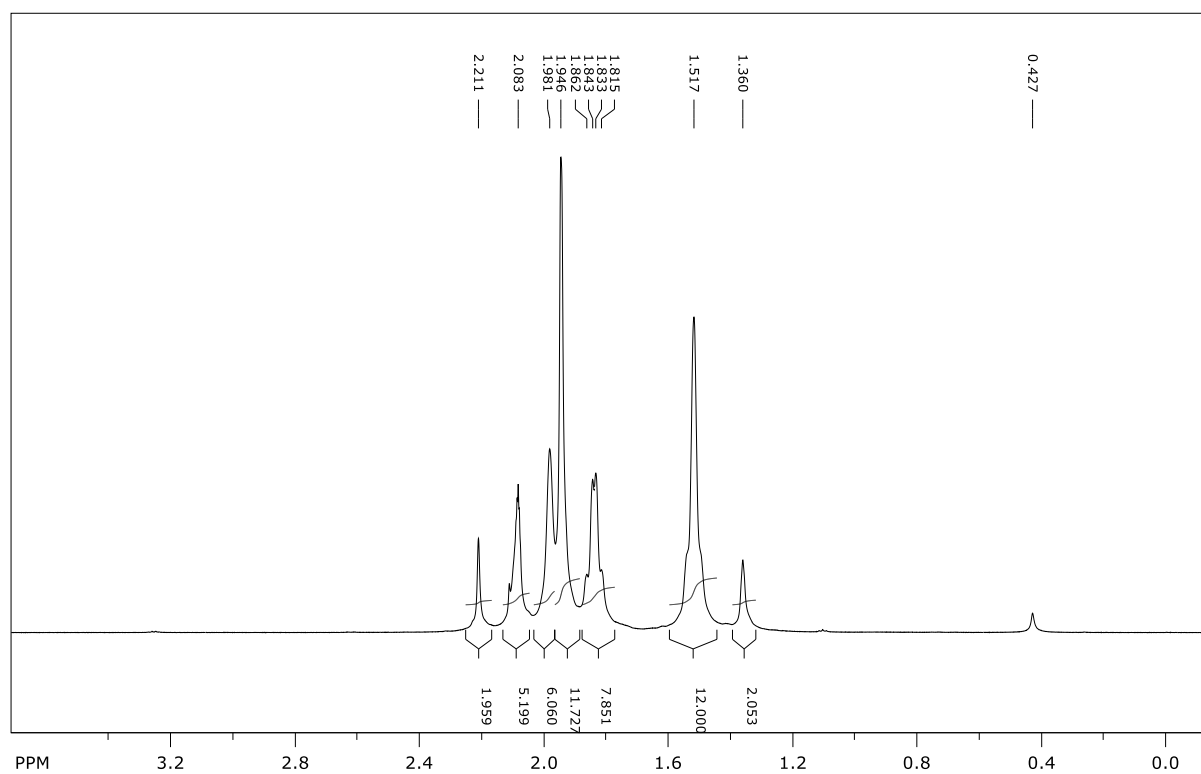
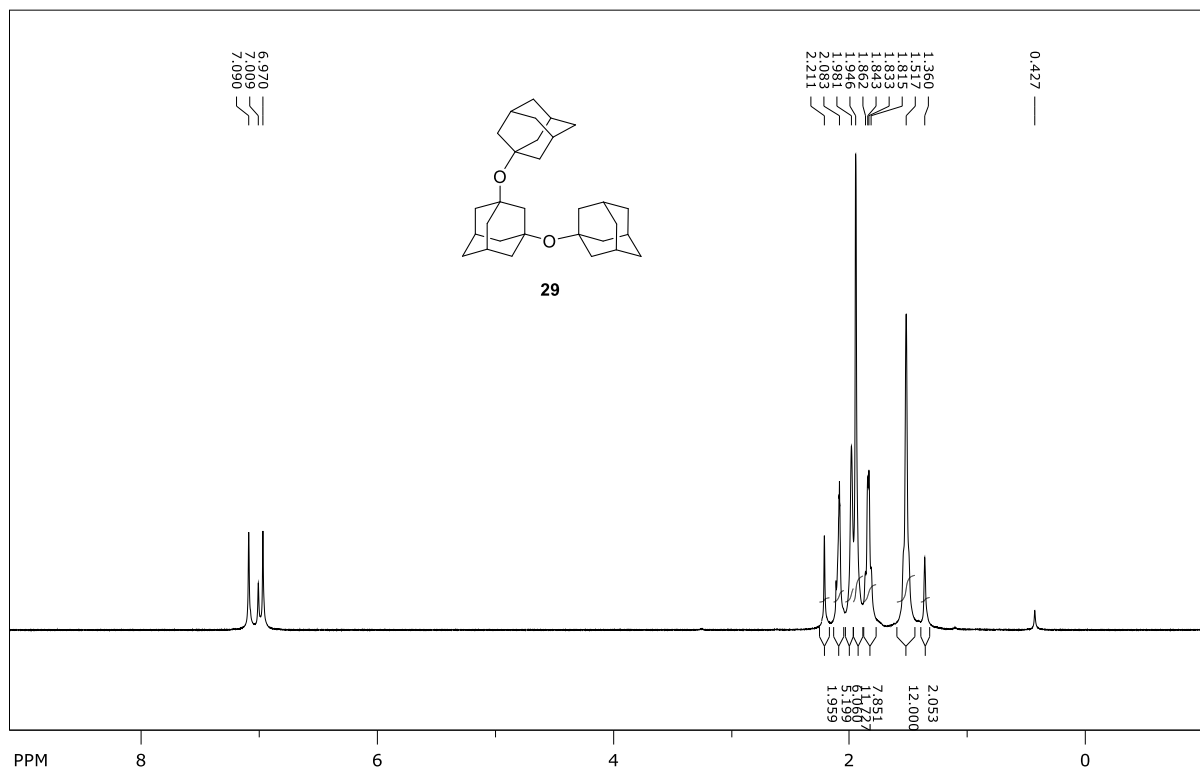


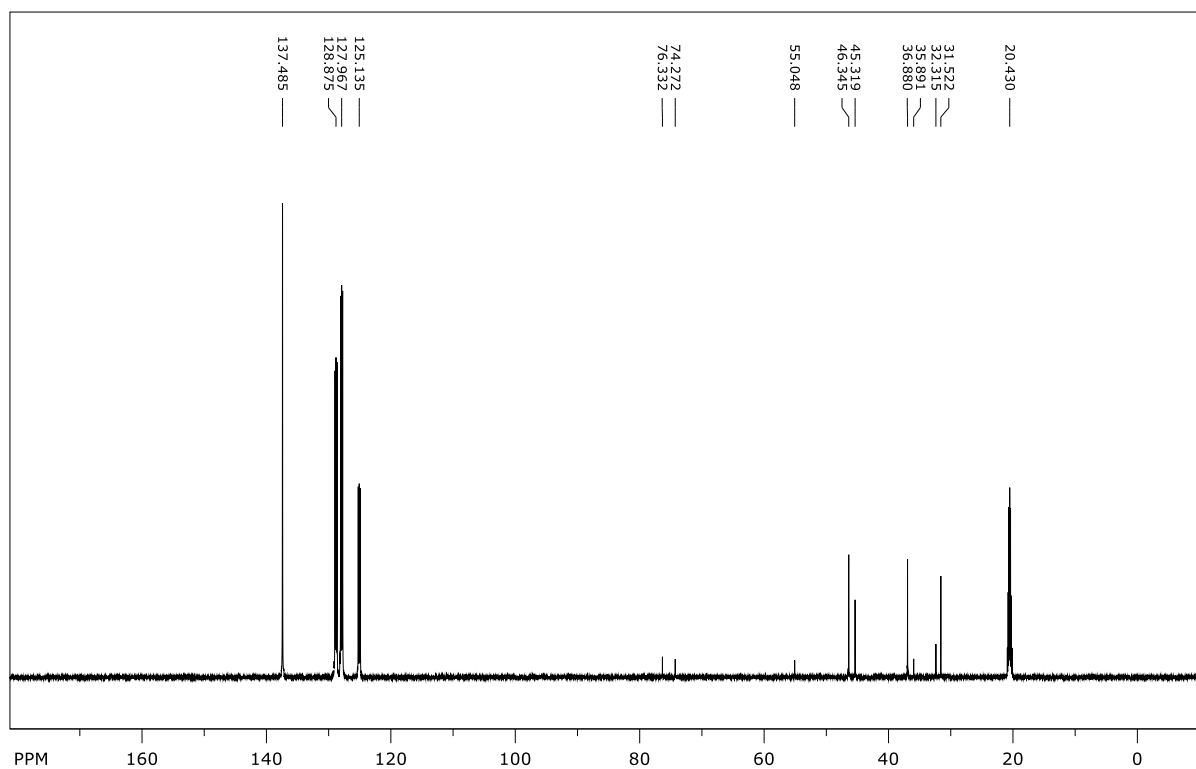
Prilog 22. ^1H (600 MHz, CDCl_3) i ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) spektri spoja **27**.



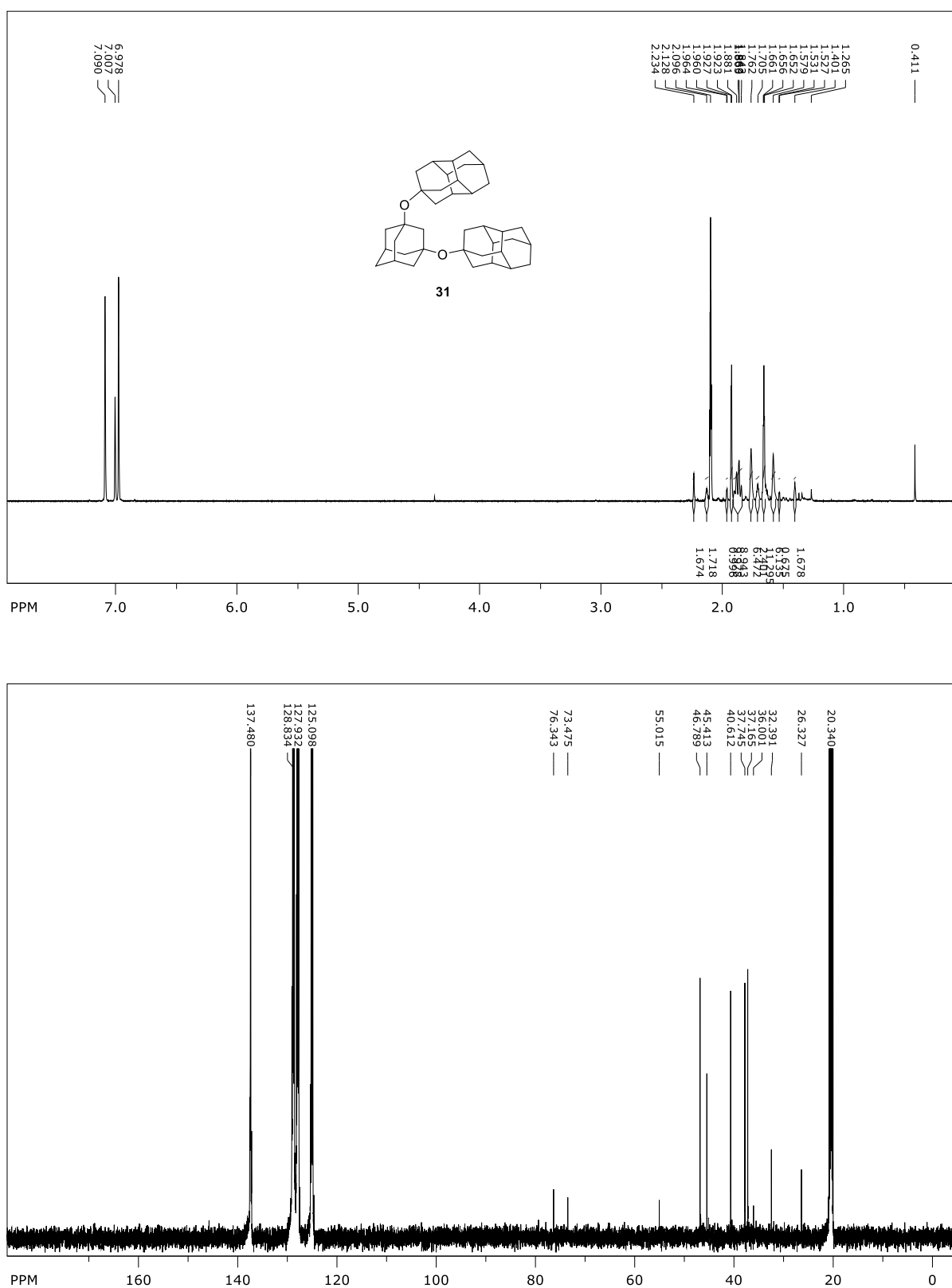
Prilog 23. ^1H (300 MHz, CDCl_3) i ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektri spoja **28**.



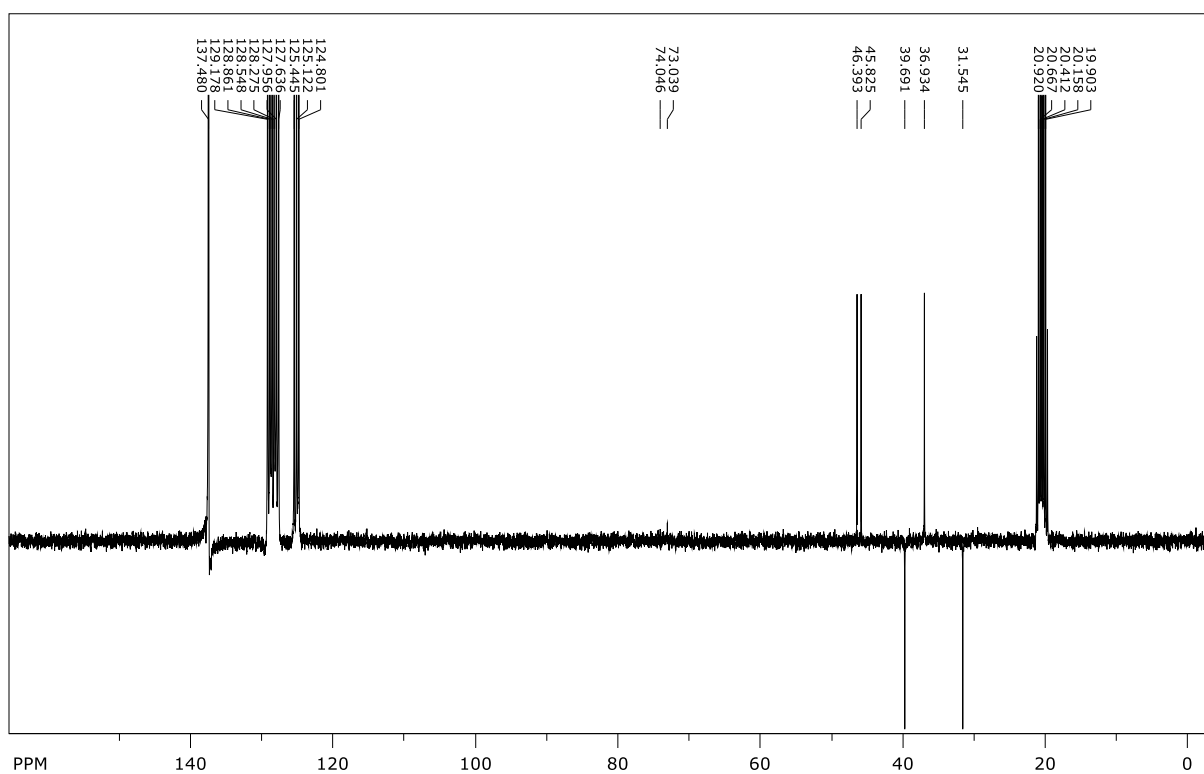
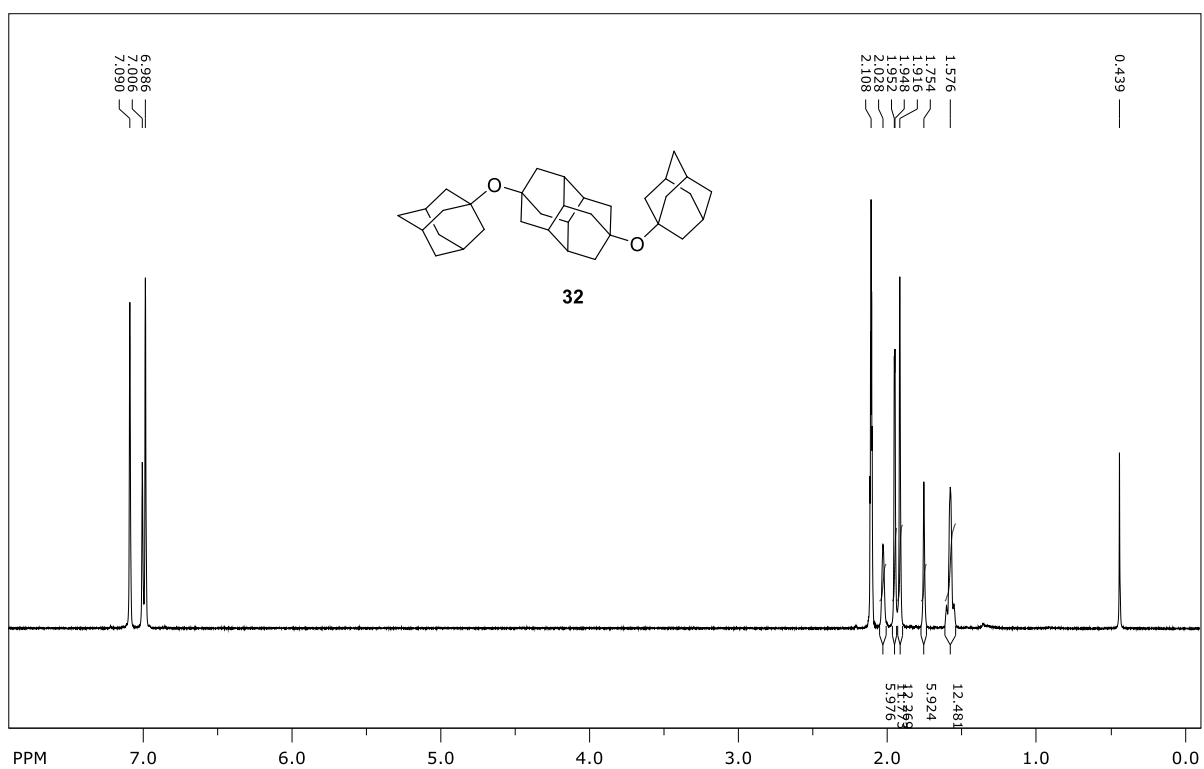
Prilog 24. ^1H (600 MHz, CDCl_3) i ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) spektri spoja 29.

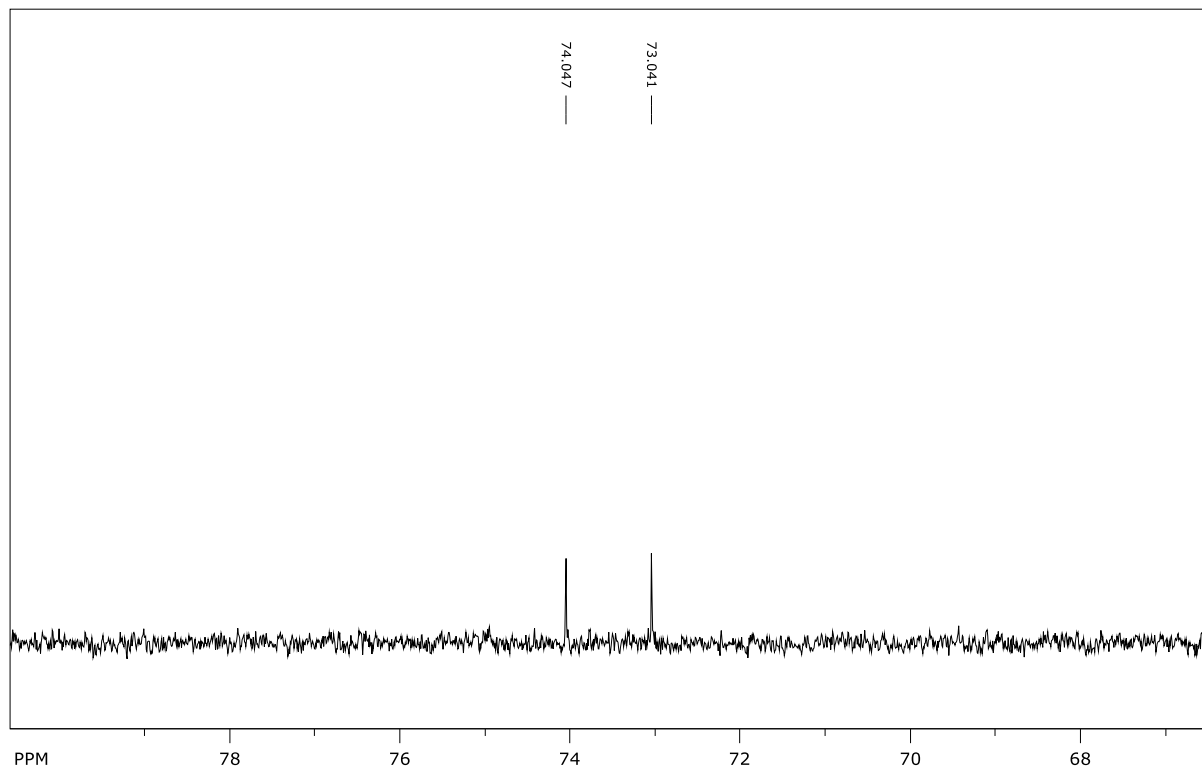


Prilog 25. ^1H (600 MHz, toluen- d_8 , 80 °C) i ^{13}C NMR (150 MHz, toluen- d_8 , 80 °C) spektri spoja **31**.

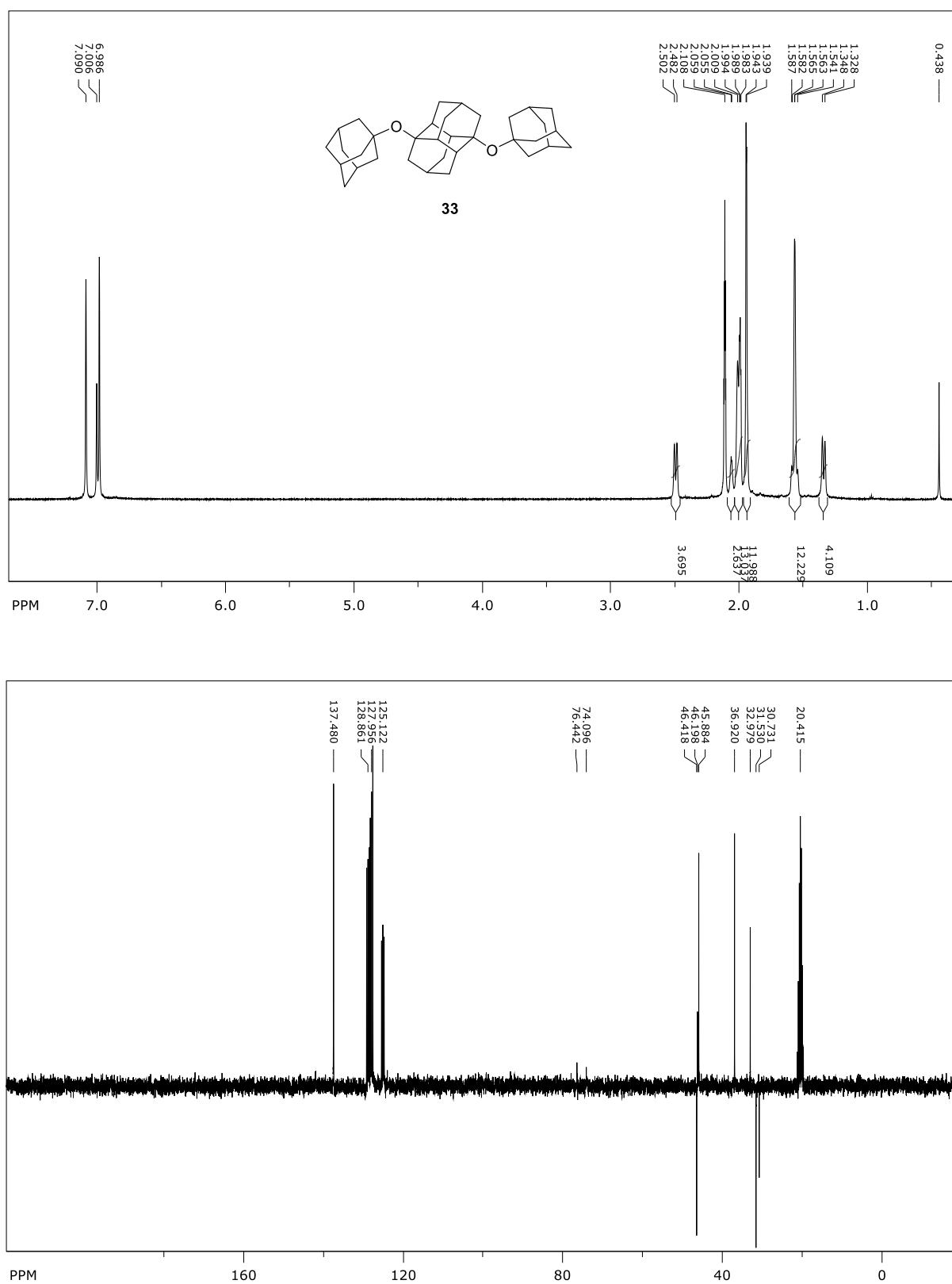


Prilog 26. ^1H (600 MHz, toluene- d_8 , 70 °C) i ^{13}C NMR (75 MHz, toluene- d_8 , 70 °C) spektri spoja **32**.

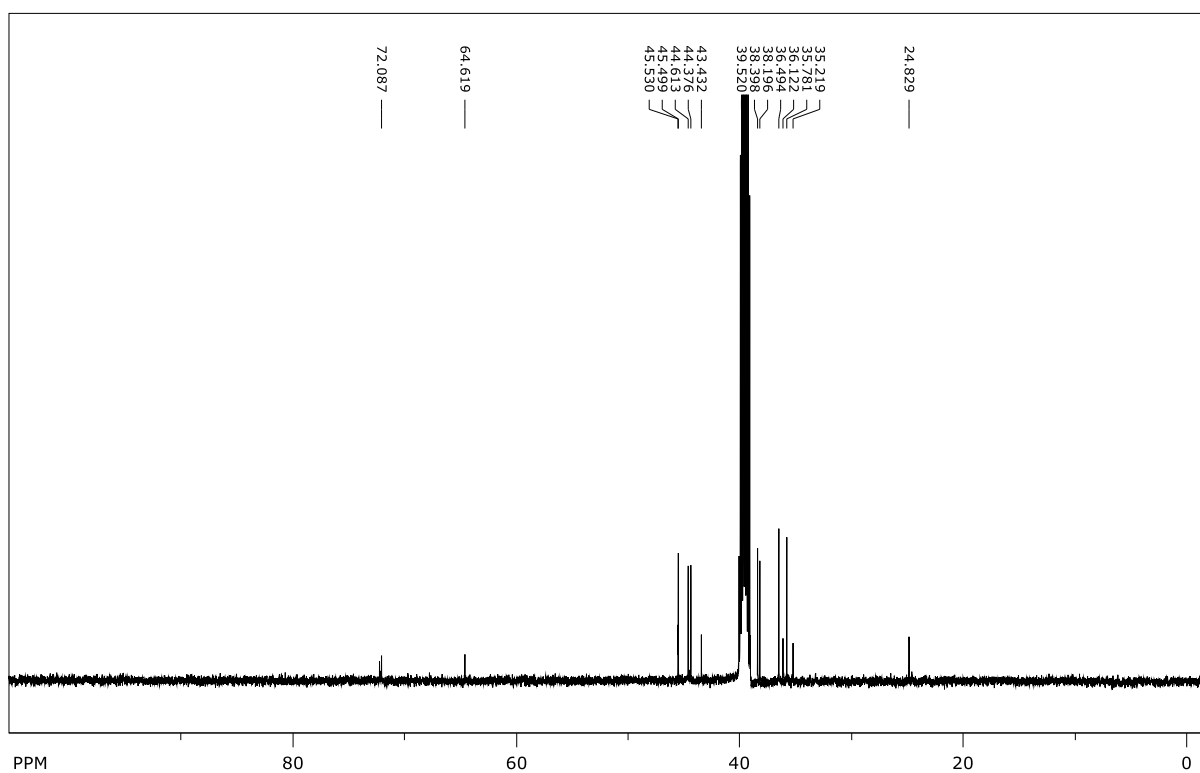
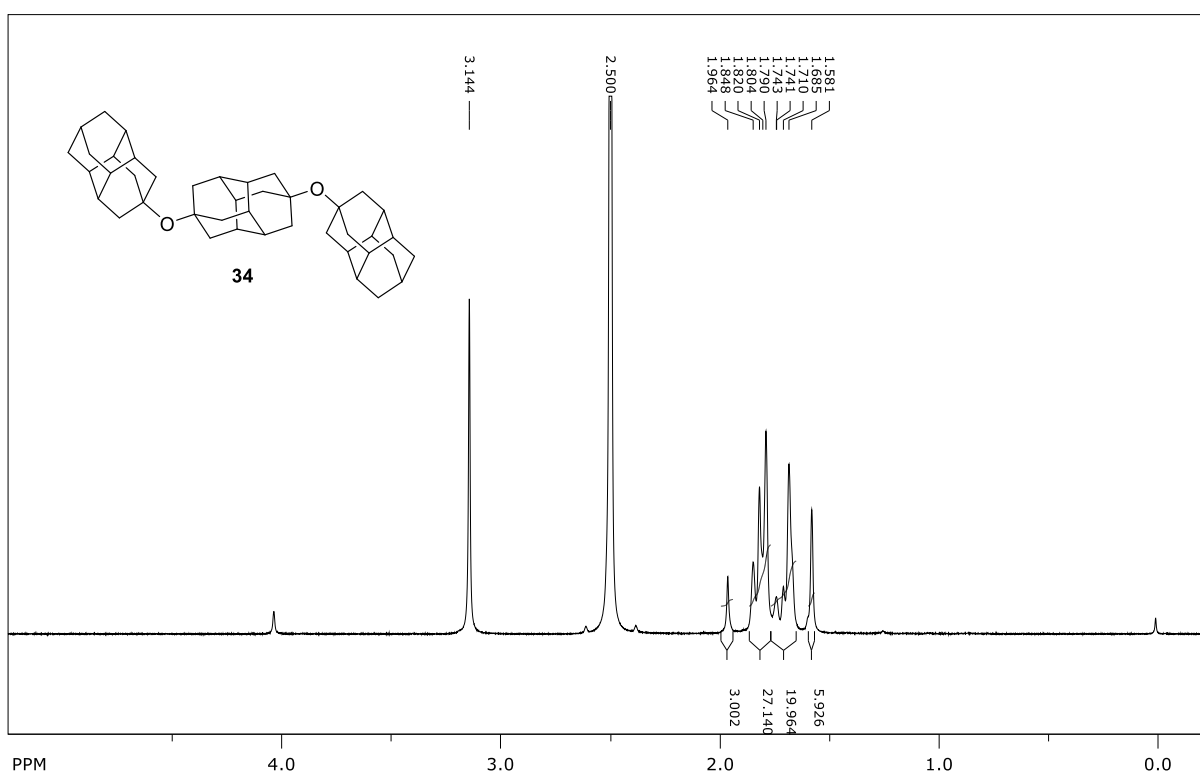


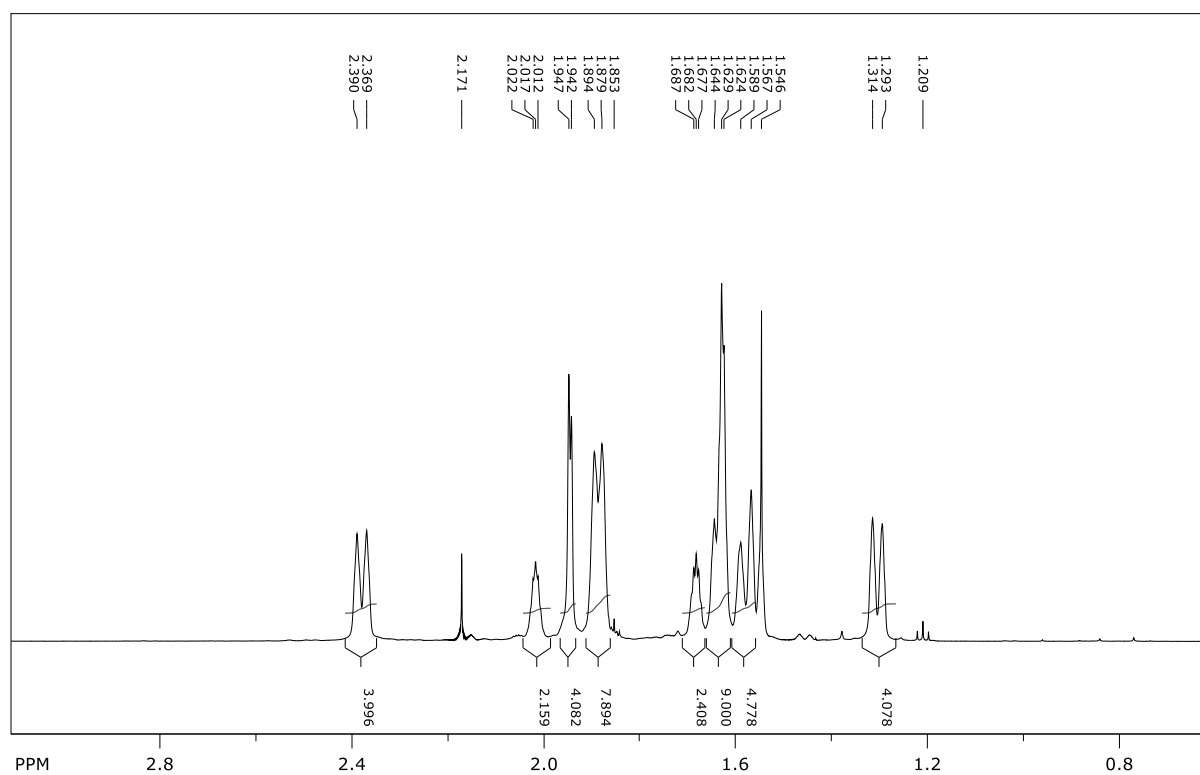
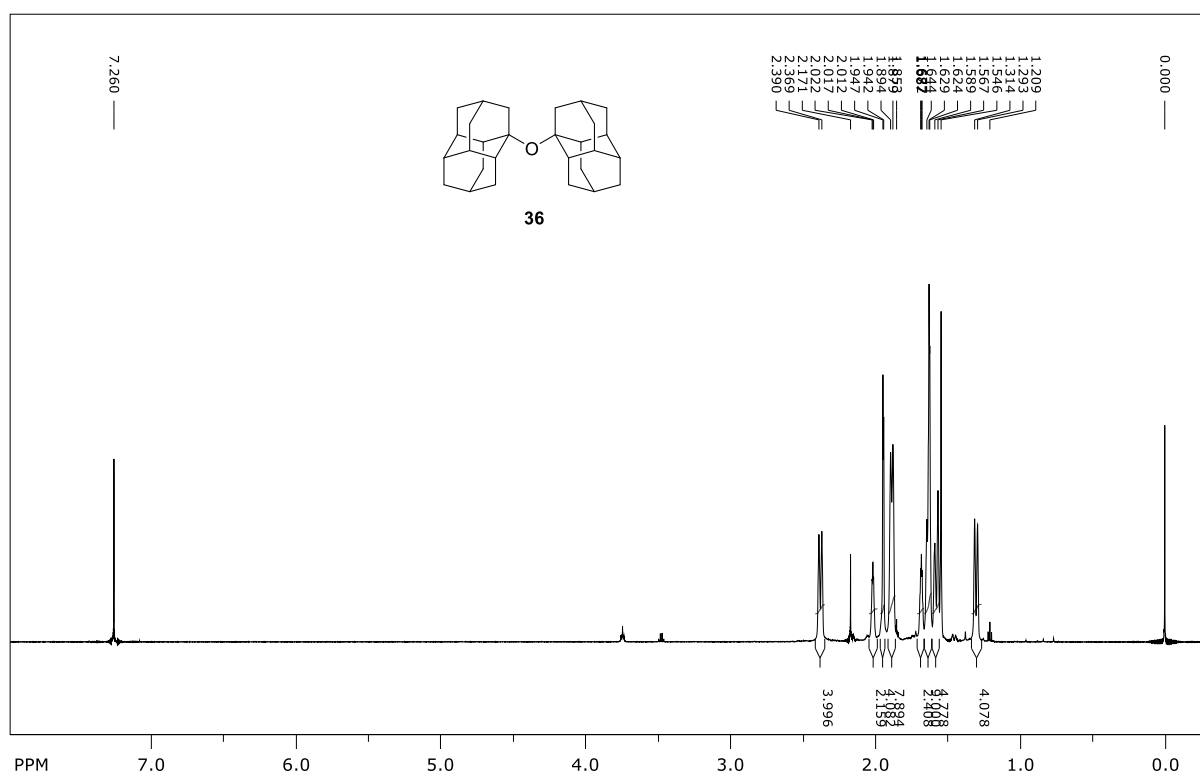


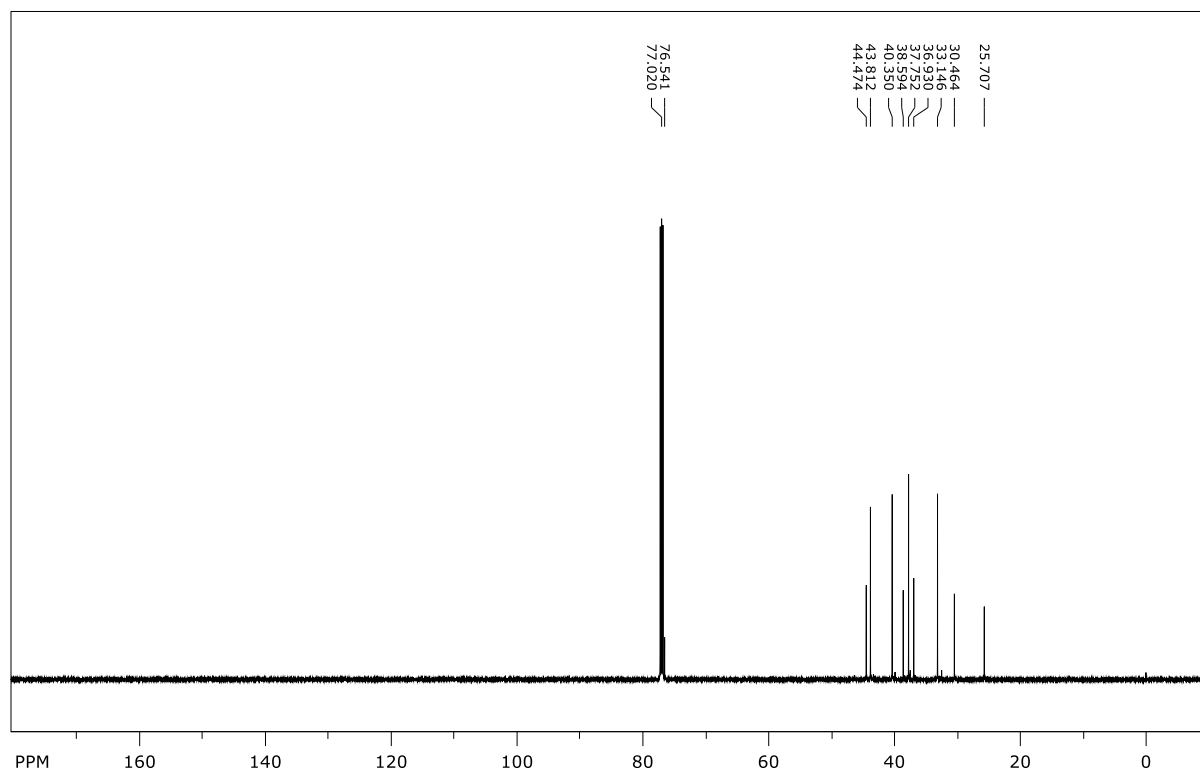
Prilog 27. ^1H (600 MHz, toluene- d_8 , 70 °C) i ^{13}C NMR (75 MHz, toluene- d_8 , 70 °C) spektri spoja **33**.



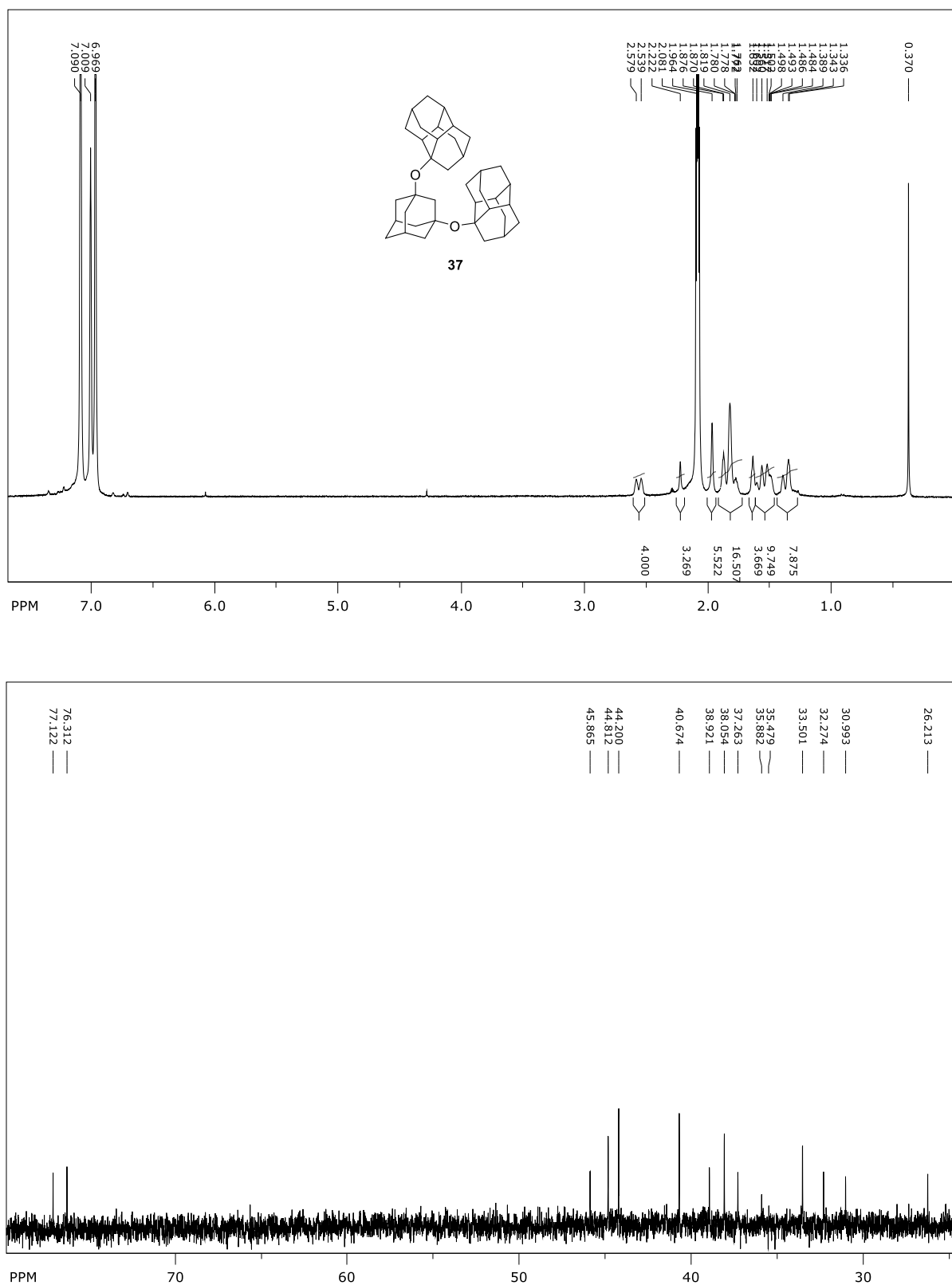
Prilog 28. ^1H (600 MHz, toluene- d_8 , 70 °C) i ^{13}C NMR (150 MHz, tDMSO- d_6 , 70 °C) spektri spoja **34**.

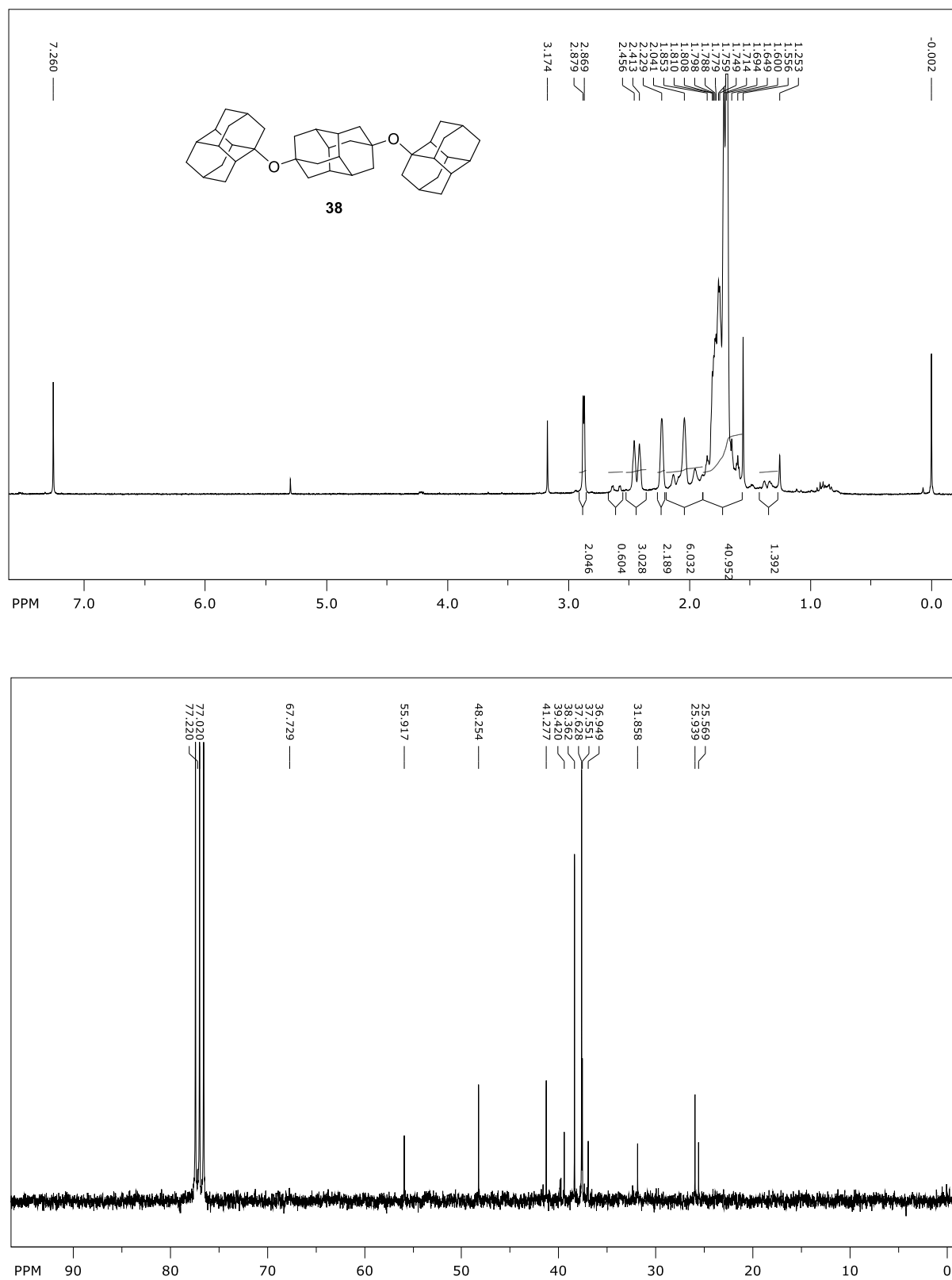


Prilog 29. ^1H (600 MHz, CDCl_3) i ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) spektri spoja **36**.

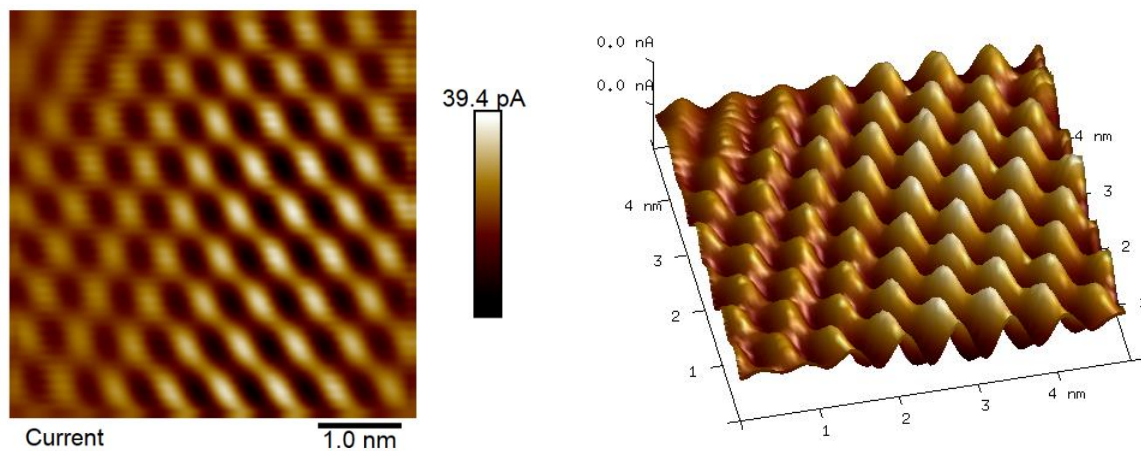


Prilog 30. ^1H (300 MHz, toluen- d_8 , 80 °C) i ^{13}C NMR (75 MHz, toluen- d_8 , 80 °C) spektri spoja **37**.

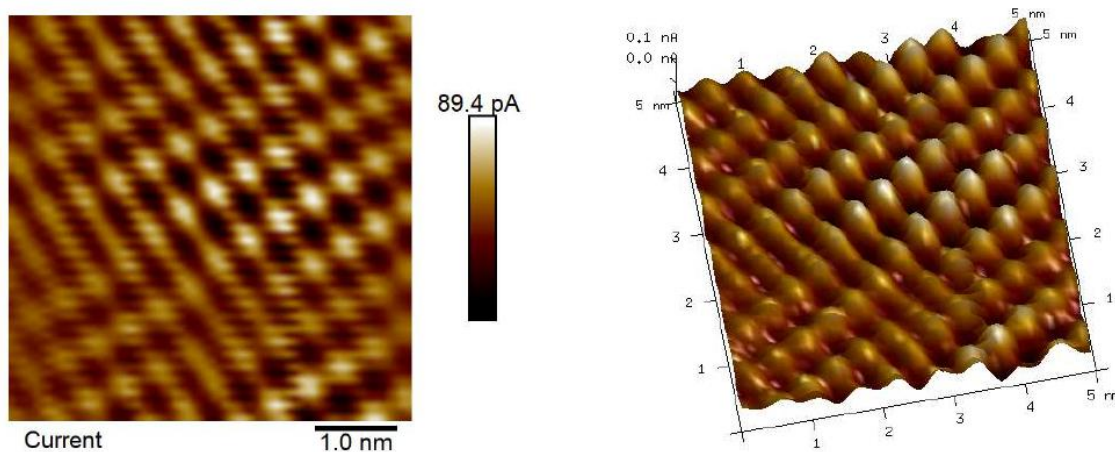


Prilog 31. ^1H (300 MHz, CDCl_3) i ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektri spoja **38**.

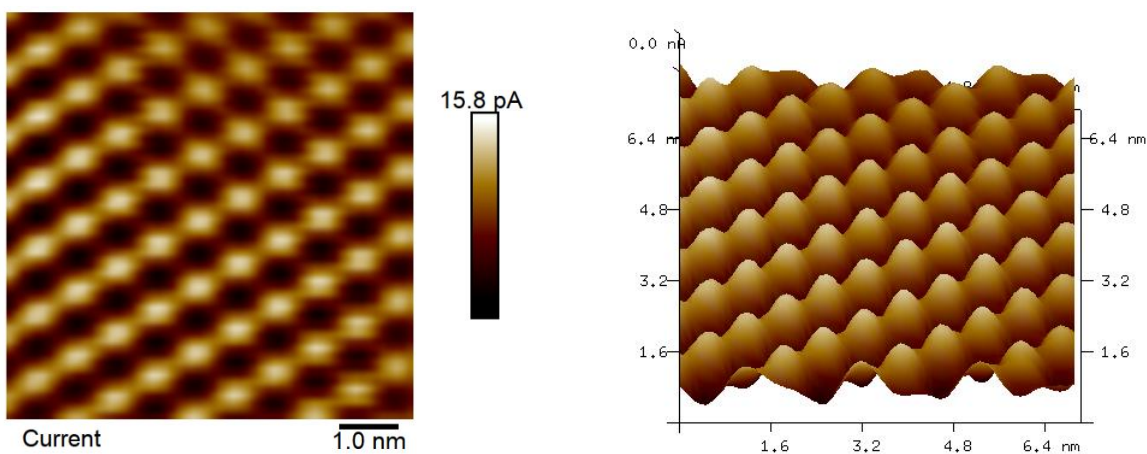
Prilog 33. 2D i 3D STM slike etera **23** na HOPG površini (površina uvećanja iznosi 5 nm x 5 nm).



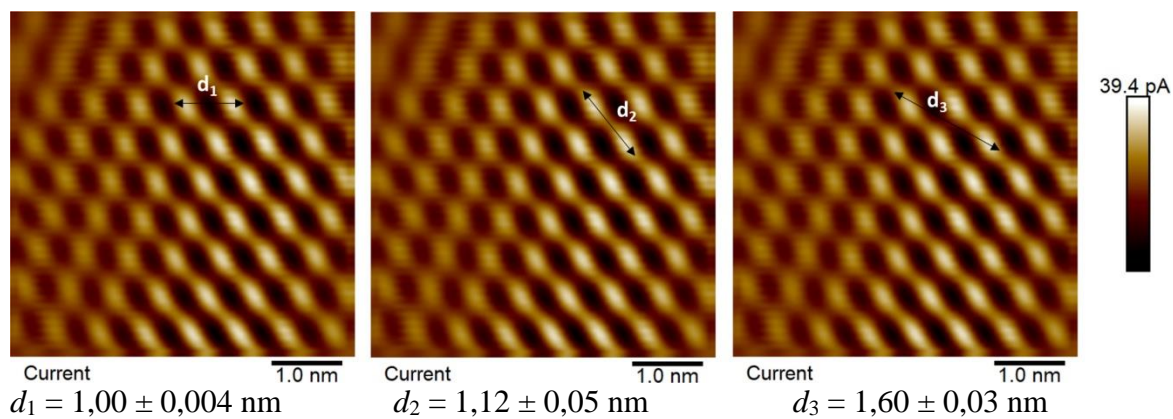
Prilog 34. 2D i 3D STM slike etera **24** na HOPG površini (površina uvećanja iznosi 5 nm x 5 nm).



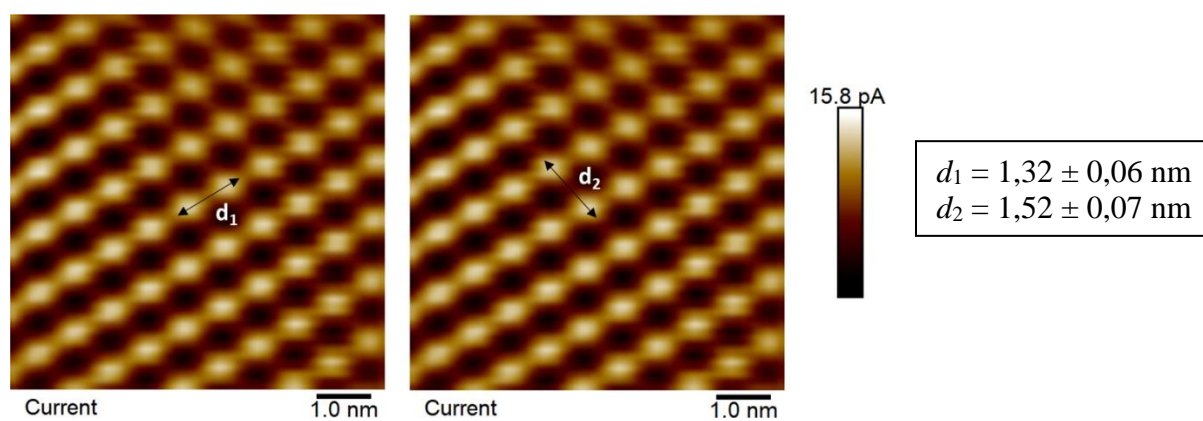
Prilog 35. 2D i 3D STM slike etera **25** na HOPG površini (površina uvećanja iznosi 5 nm x 5 nm).



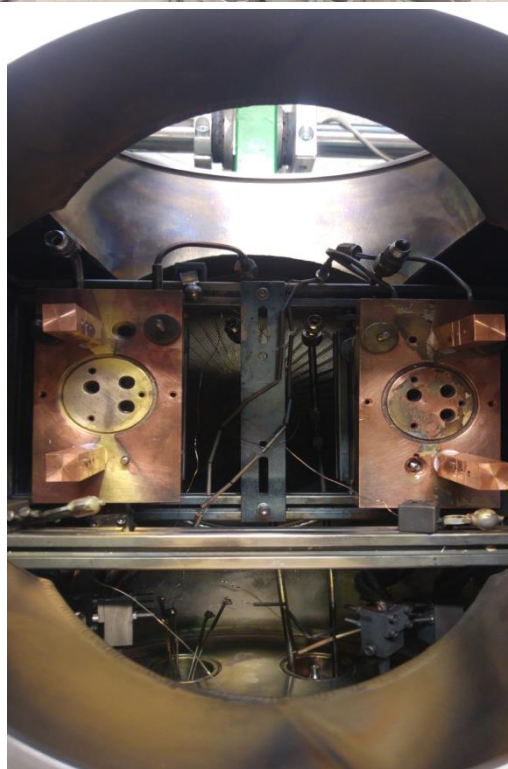
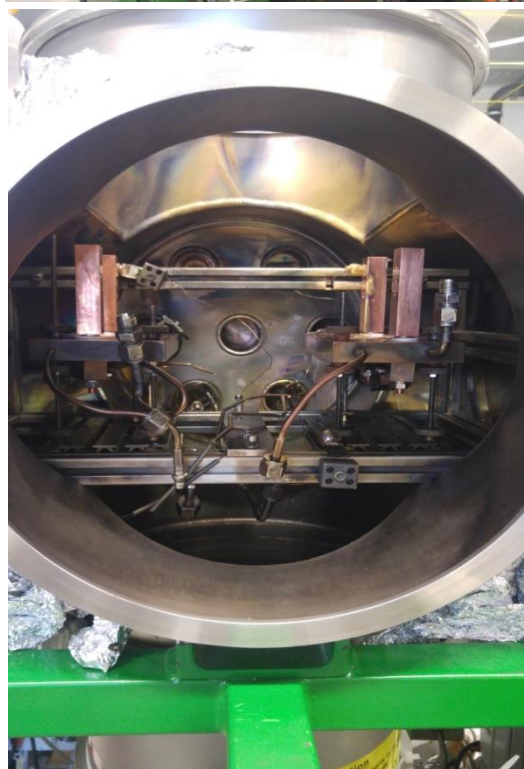
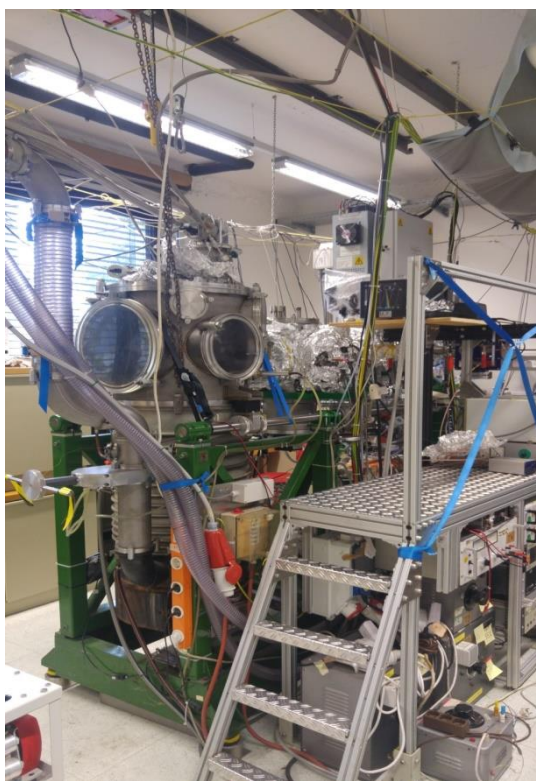
Prilog 36. STM slike etera **23** na HOPG površini s izmjerenim udaljenostima između dviju susjednih molekula (površina uvećanja iznosi 5 nm x 5 nm).



Prilog 37. STM slike etera **25** na HOPG površini s izmjerenim udaljenostima između dviju susjednih molekula (površina uvećanja iznosi 5 nm x 5 nm).



Prilog 38. Aparatura i unutrašnjost glavne komore za proizvodnju helijevih nanokapljica na Institutu za eksperimentalnu fiziku, Graz University of Technology.



Prilog 39. Prikupljeni i utočnjeni kristalografski podatci za etere **23**, **24**, **25** i **27**.

Spoj	23 (CCDC: 2156485)	24 (CCDC: 2156453)	25 (CCDC: 2156514)	27 (CCDC: 2156490)
Empirijska formula	C ₁₄ H ₂₄ O	C ₂₀ H ₃₀ O	C ₂₄ H ₃₄ O	C ₂₄ H ₃₄ O
Molekulska masa	208.33	286.44	338.51	338.51
Kristalni sustav	triklinski	monoklinski	triklinski	monoklinski
Prostorna grupa	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> 1	<i>P</i> 2/ <i>n</i>
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> / Å	6.4844(5) 9.3269(8) 9.9631(8)	10.9027(4) 7.0459(2) 20.6378(8)	6.5485(6) 6.6640(5) 11.8258(9)	13.9017(2) 7.7950(1) 16.7943(2)
α , β , γ / °	96.546(7) 90.195(6) 91.210(6)	90 97.582(4) 90	84.238(6) 81.394(7) 65.005(8)	90 95.096(1) 90
<i>V</i> / Å ³	598.49(8)	1571.52(10)	462.07(7)	1812.70(4)
<i>Z</i>	2	4	1	4
<i>D</i> _{izrač} / g cm ⁻³	1.156	1.211	1.217	1.240
μ (CuK α) / mm ⁻¹	0.527	0.540	0.538	0.548
<i>F</i> (000)	232	632	186	744
Veličina kristala / mm	0.10 x 0.20 x 0.20	0.05 x 0.20 x 0.30	0.20 x 0.20 x 0.40	0.20 x 0.30 x 0.40
<i>T</i> / K	160	293	293	293
Zračenja CuK α	1.541	1.541	1.541	1.54184
θ raspon / °	6.8, 79.9	4.1, 75.9	3.8, 79.2	4.0, 75.8
Raspon <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-6: 8 ; -11: 11 ; -12: 11	-10: 13 ; -8: 8 ; -25: 20	-8: 8 ; -8: 8 ; -14: 15	-17: 17 ; -9: 5 ; -21: 17
<i>R</i> _{int}	5577, 2181, 0.057	7733, 3234, 0.025	5290, 2496, 0.032	8937, 3725, 0.019
Uočeni refleksi (<i>I</i> ≥ 0,0 σ)	1881	2820	2327	3361
<i>N</i> _{ref} , <i>N</i> _{par}	2181, 139	3234, 190	2496, 535	3725, 226
<i>R</i> , <i>wR</i> ² , <i>S</i>	0.0571, 0.1784, 1.21	0.0462, 0.1373, 1.06	0.0503, 0.1625, 1.14	0.0404, 0.1146, 1.07
Max. i prosj. greška pomaka	0.00, 0.00	0.00, 0.00	0.76, 0.03	0.00, 0.00
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}$ (eÅ ⁻³)	-0.27, 0.26	-0.20, 0.25	-0.19, 0.19	-0.15, 0.25

Prilog 40. Prikupljeni i utočnjeni kristalografski podatci za etere 26, 28, 29 i 36.

	26 (CCDC: 2192585)	28 (CCDC: 2192586)	29 (CCDC:2192587)	36 (CCDC:2192733)
Empirijska formula	C ₂₈ H ₃₈ O	C ₂₈ H ₃₈ O	C ₃₀ H ₄₄ O ₂	C ₂₈ H ₃₈ O
Molekulska masa / g mol ⁻¹	390.58	390.58	436.65	390.58
Kristalni sustav	triklinski	rompski	triklinski	monoklinski
Dimenzije kristala / mm	0.3 x 0.2 x 0.3	0.3 x 0.2 x 0.1	0.3 x 0.1 x 0.2	0.5 x 0.4 x 0.3
Prostorna grupa	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> / Å	6.6448(4) 11.1501(7) 14.0596(7)	6.49749(12) 14.2886(2) 22.4264(4)	6.60800(10) 12.2318(3) 15.4208(7)	14.2233(2) 11.2219(2) 13.2180(2)
α , β , γ / °	99.231(5) 93.605(5) 94.802(5)	90 90 90	101.711(3) 101.205(3) 101.953(2)	90 103.922(2) 90
<i>V</i> / Å ³	1021.49(10)	2082.06(6)	1157.10(7)	2047.78(6)
<i>Z</i>	2	4	2	4
<i>D</i> _{izrač} / g cm ⁻³	1.270	1.246	1.253	1.267
μ (CuK α) / mm ⁻¹	0.557	0.547	0.576	0.556
λ / Å	1.54184 (CuK α)	1.54184 (CuK α)	1.54184 (CuK α)	1.54184 (CuK α)
θ raspon / °	3.194–73.124	3.668–79.191	3.819–79.661	5.079–77.322
<i>T</i> / K	100	297	232	100
Tip difraktometra	XtaLAB Synergy	XtaLAB Synergy	XtaLAB Synergy	XtaLAB Synergy
Raspon <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-8 < <i>h</i> < 7; -13 < <i>k</i> < 13; -15 < <i>l</i> < 17	-6 < <i>h</i> < 7; -12 < <i>k</i> < 18; -28 < <i>l</i> < 28	-6 < <i>h</i> < 8; -15 < <i>k</i> < 15; -19 < <i>l</i> < 28	-17 < <i>h</i> < 17; -14 < <i>k</i> < 11; -16 < <i>l</i> < 16
Broj prikupljenih refleksa	10295	8320	13203	15316
Neovisni refleksa	3853	3783	4257	4148
Uočeni refleksa (<i>I</i> ≥ 2 σ)	3099	3483	3653	3658
Absorpcijska korekcija	Multi-sken	Multi-sken	Multi-sken	Multi-sken
<i>T</i> _{min} , <i>T</i> _{max}	0.64579; 1.0000	0.97424; 1.0000	0.62134; 1.0000	0.42586; 1.0000
<i>R</i> _{int}	0.0325	0.0227	0.1342	0.0317
<i>R</i> (<i>F</i>)	0.0635	0.0352	0.0832	0.0755
<i>R</i> _w (<i>F</i> ²)	0.1824	0.1005	0.2968	0.2143
GOF	1.144	1.049	1.088	1.079
Tretiranje H atoma	constr	constr	constr	constr
<i>N</i> _{par}	262	263	289	262
Broj ograničenja	0	0	0	0
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}$ (eÅ ⁻³)	0.496; -0.255	0.158; -0.135	0.496; -0.462	0.917; -0.343

§ 9. ŽIVOTOPIS

Mjesto i datum rođenja: Split, 16. 06. 1992.

RADNO ISKUSTVO

- 02/2018–danas **Asistent** – Laboratorij za sintetsku organsku kemiju, Institut Ruđer Bošković, Zagreb
- 10/2017–02/2022 **Vanjski suradnik u nastavi** – Zavod za organsku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu
- 02/2017–08/2017 **Stručni suradnik** – Zavod za fizikalnu kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

ŠKOLOVANJE

- 2018–danas Doktorski studij kemije, smjer organska kemija – Kemijski Odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu
- 10/2014–10/2016 Magistar inženjer kemijskog inženjerstva – Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu
- 09/2011–09/2014 Prvostupnik kemijskog inženjerstva – Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

ISTRAŽIVAČKI BORAVCI

- 10/2019–11/2019 Gostujući istraživač – Institut za eksperimentalnu fiziku, TU Graz, Graz (Austrija)
- 07/2018–08/2018 Gostujući istraživač – Institut za organsku kemiju, Justus-Liebig-Universität Giessen, Giessen (Njemačka)
- 02/2016–07/2016 Erasmus projekt – Fakultet za farmaceutске znanosti, Rega institut za medicinska istraživanja, KU Leuven, Leuven (Belgija)

ZNANSTVENI RADOVI U ČASOPISIMA (BAZA WoS, ‡ = prvi autor)

- 5) J. Alić, T. Stolar, Z. Štefanić, K. Užarević, M. Šekutor, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **11** (2023) 617–624.
- 4) T. Stolar, J. Alić[‡], I. Lončarić, M. Etter, D. Jung, O. K. Farha, I. Đilović, E. Meštrović, K. Užarević, *CrystEngComm* **24** (2022) 6505–6511.

- 3) **J. Alić**, I. Biljan, Z. Štefanić, M. Šekutor, *Nanotechnology* **33** (2022) 355603–355614.
- 2) **J. Alić**, R. Messner, F. Lackner, W. E. Ernst, M. Šekutor, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23** (2021) 21833–21839.
- 1) N. Perin, **J. Alić**, S. Liekens, A. V. Aerschot, P. Vervaeke, B. Gadakh, M. Hranjec, *New J. Chem.* **42** (2018) 7096–7104.

PROJEKTI

- 1) **2022** CERIC-ERIC projekt 20222189 – 240 sati snimanja na 600 MHz solid-state NMR spektrometru MAGIC, slovenski NMR centar, Ljubljana, Slovenija (Glavni istraživač: **J. Alić**).

NAGRADE I STIPENDIJE

- 1) **2022.** – IUCr Stipendija od \$1000 za predstavljanje rada na *25th International Conference on the Chemistry of the Organic Solid State (ICCOSS XXV)*, Ohrid, Makedonija.
- 2) **2021.** – nagrada za najbolje postersko priopćenje, *3rd Solid-State Science & Research Meeting*.
- 3) **2019.** – stipendija Instituta Ruđer Bošković od 1500 EUR za jednomjesečni istraživački boravak na Institutu za eksperimentalnu fiziku, TU Graz, Graz (Austrija).
- 4) **2015/2016.** – jednogodišnja stipendija za izvrsnost od grada Supetra za vrijeme diplomskog studija.

PRIOPĆENJA SA ZNANSTVENIH SKUPOVA

- 1) **J. Alić Stolar**, T. Stolar, Z. Štefanić, K. Užarević, M. Šekutor, Sustainable solution for synthesis of diamondoid ethers, Solutions in Chemistry 2022, 08-11. 11. 2022., Sveti Martin na Muri, Hrvatska – **postersko priopćenje**.
- 2) **J. Alić**, I. Biljan, Z. Štefanić, M. Šekutor, Characterization of diamondoid ether self-assemblies on a HOPG surface, Computational Chemistry Day 2022, 24. 09. 2022., Institut Ruđer Bošković, Zagreb, Hrvatska – **postersko priopćenje**.
- 3) **J. Alić**, T. Stolar, Z. Štefanić, K. Užarević, M. Šekutor, Sustainable mechanochemical synthesis of diamondoid ethers, 25th International Conference on the Chemistry of the Organic Solid State (ICCOSS XXV), 03-08. 07. 2022., Ohrid, Makedonija – **postersko priopćenje**.
- 4) **J. Alić**, I. Biljan, Z. Štefanić, M. Šekutor, Self-assembly of diamondoid ethers on graphite, 3rd Solid-State Science & Research Meeting, 10-11. 06. 2021 – **nagrada za najbolje postersko priopćenje**.
- 5) **J. Alić**, M. Šekutor: Characterization of diamantane clusters in helium nanodroplets, 4. simpozij studenata doktorskih studija PMF-a, 28. 02. 2020., Prirodoslovno matematički fakultet, Zagreb – **usmeno predavanje**.
- 6) M. Šekutor, N. Burić, **J. Alić**: Chemistry and application of diamondoid derivatives, 15th EYCN Delegate Assembly, 29. 01. 2020., Sitges, Španjolska – **postersko priopćenje**.
- 7) **J. Alić**, N. Burić, M. Šekutor: Diamondoids in supramolecular chemistry and nanotechnology, Science and Education Challenges Facing Europe in the Next Decade, Humboldt-College Conference, 10-11. 10. 2019., HAZU, Zagreb – **postersko priopćenje**.