

سنتز و شناسایی مشتق سولفونامید جدید بر پایه کالیکس[۴]آرن به عنوان میزبان مولکولی

سعید تقوایی گنجلی^{۱*} و شیما مظفری^۲

۱- دانشیار شیمی آلی، دانشکده شیمی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران
۲- کارشناس ارشد شیمی آلی، دانشکده شیمی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

دریافت: تیر ۱۳۹۲، بازنگری: مرداد ۱۳۹۲، پذیرش: مرداد ۱۳۹۲

چکیده: در این پژوهش از مشتقات سولفونامیدی کالیکس آرن‌ها به عنوان میزبان‌های مولکولی کارآمد استفاده شده است. ابتدا واکنش کلروسولفوناسیون بر روی پارا ترشیو بوتیل کالیکس[۴]آرن انجام شد و پس از آن فراورده به دست آمده با پارا آمینو فینیل آزو بنزن وارد واکنش شدند و مشتق آزو-سولفونامید-کالیکس آرن تهیه شد. این ترکیب به وسیله روش‌های طیف سنجی زیرقرمز، ¹³CNMR، ¹HNMR و TOF-MASS مورد بررسی و شناسایی قرار گرفت. نتیجه‌ها نشان می‌دهد ساختار این ترکیب دارای صورت‌بندی پایدار و انعطاف ناپذیر Cone است. بررسی‌ها نشان می‌دهد کالیکس آرن‌هایی با حفره‌های بزرگ و صورت‌بندی پایدار Cone می‌توانند میزبان‌های مناسبی در برهم کنش‌های میزبان-مهمان با مهمان‌های مولکولی باشند.

واژه‌های کلیدی: کلروسولفونیل کالیکس [۴] آرن، سولفونامید کالیکس آرن، ایپسوکلروسولفوناسیون، مشتق آزو-سولفونامید کالیکس آرن

مقدمه

ابرمولکولی، پیش طراحی و معماری مولکول‌های میزبان پیش از سنتز، از اهمیت خاصی برخوردار است و می‌توان با افزودن گروه‌های عاملی قطبی سطح برهم کنش میزبان با مهمان را افزایش داد [۴ تا ۶].

نشاندن گروه عاملی فعال و واکنش‌پذیر کلروسولفونیل بر روی کالیکس [n] آرن‌ها می‌تواند دسته‌ی جدیدی از کالیکس آرن‌های واکنش‌پذیر را به وجود آورد که به عنوان یک الکترون‌دوست آماده‌ی واکنش با انواع هسته‌دوست‌هایی مانند آمین‌ها، الکل‌ها و سایر هسته‌دوست‌هاست. این مشتقات می‌توانند دارای کاربردهای متعددی در زمینه‌های گوناگون از قبیل میزبان‌های زیستی، حسگرها، کاتالیست و ... باشند [۲۱ تا ۷].
در این کار کالیکس آرن‌ها به سبب داشتن مزایای اشاره شده به

امروزه کالیکس آرن‌ها به عنوان دسته‌ی جدیدی از ماکروسیکل‌ها به واسطه‌ی حفره‌ی داخل ساختارشان می‌توانند گیرنده‌های سنتزی مناسبی جهت درگیر کردن یون‌های متفاوت و مولکول‌های خنثی باشند [۱]. اندازه حفره می‌تواند تعیین‌کننده نوع مهمان باشد [۲]. به طوری که پارا ترشیو بوتیل کالیکس [۴] آرن (کالیکس آرن مادر) قادر است مهمان‌های یونی کوچک را به دام بیندازد [۳]، اما کالیکس آرن‌هایی که با گروه‌های عاملی متفاوت، افزایش اندازه پیدا کرده‌اند، قادر به برهم‌کنش با مهمان‌های مولکولی نیز هستند. امروزه کالیکس آرن‌هایی که دارای گروه‌های عاملی خاص هستند در شیمی ابرمولکولی بسیار حائز اهمیت هستند و به‌عنوان میزبان‌های ویژه مورد بررسی قرار می‌گیرند. در شیمی

استات، متانول، دی کلرومتان، سود و فرمالدهید از شرکت دکتر مجللی تهیه شدند. تمامی حلال ها پیش از استفاده، تقطیر و خشک شدند. به علت حساس بودن واکنش ها، تمامی لوازم شیشه ای پیش از استفاده، با استفاده از شعله خشک شد و پس از سردسازی در دسیکاتور، گاز نیتروژن از داخل آن ها عبور داده شد.

تهیه ۵، ۱۱، ۱۷، ۲۳- تتراترشیوبوتیل- کالیکس [۴]/آرن (کالیکس [۴]/آرن مادر) (۱)

۱۰۰ گرم (۰.۶۶۶ مول) گرانول پاراترشیوبوتیل فنل در داخل بالن سه دهانه دو لیتری مجهز به همزن مکانیکی، مبرد بازروانی و دماسنج ریخته شد. در ظرف جداگانه ای ۳.۳۳ گرم سود را با ۱۰۰ میلی لیتر محلول فرمالدهید ۳۷٪ مخلوط کرده و محتویات این ظرف را به بالن اولیه منتقل و در دمای محیط به مدت ۴۰ دقیقه هم زده شد. پس از آن دمای بالن در یک حمام پارافین تا ۱۳۰ درجه سانتی گراد بالا برده شد و تا زمانی که رنگ محلول از زرد روشن به توده ویسکوز زرد تیره (حدود ۲ ساعت) تبدیل شود حرارت داده شد. در این مرحله محتویات داخل بالن، کف آلود شده و حجم آن تا چند برابر افزایش یافت. پس از خنک شدن مخلوط، مقدار ۱۰۰۰ میلی لیتر حلال دی فنیل اتر گرم به مخلوط داخل بالن افزوده شد و ظرف واکنش تا ۱۲۰ °C درحالی که گاز نیتروژن از محلول عبور می کرد به مدت ۲ تا ۳ ساعت گرم شد. در طول این مدت رنگ محلول از زرد به خاکستری تغییر کرد. پس

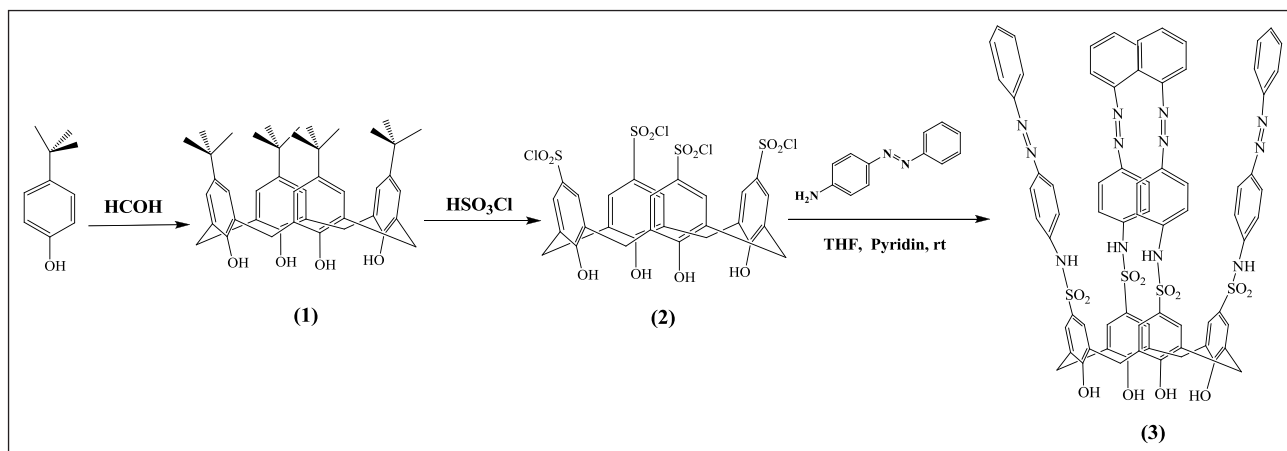
عنوان میزبان انتخاب شدند و سعی شد با یک معماری و طراحی مولکولی مناسب، میزبانی سنتز شود که با داشتن گروه های عاملی قطبی همچون گروه آمینی و سولفونامیدی قادر باشد با مهمان های زیستی به خوبی برهم کنش ایجاد کند. همچنین یکی از نکته های مهم در طراحی مولکول میزبان، افزایش اندازه حفره ی کالیکس آن بود که این کار با افزودن گروه های عاملی در موقعیت UpperRim محقق شد. به طور کلی جهت رسیدن به این هدف در این کار پژوهشی، در زمان طراحی مولکولی موارد زیر در نظر گرفته شد: افزایش اندازه حفره ی کالیکس آن، قرار دادن گروه های عاملی مناسب جهت ایجاد برهم کنش های مناسب با مهمان های قطبی، افزایش حلالیت در حلال های قطبی، حفظ صورت بندی پایدار و انعطاف ناپذیر Cone.

در این پژوهش پس از سنتز کالیکس آن مادر، واکنش ایپسوکروسولفوناسیون انجام و پس از آن سولفونامید کالیکس آن سنتز شد (شکل ۱). پس از شناسایی های اولیه، ساختار شیمیایی این ترکیب به وسیله فن های رزونانس مغناطیسی هسته، طیف سنجی زیر قرمز و طیف سنجی جرمی مورد شناسایی و بررسی قرار گرفت.

بخش تجربی

مواد و روش ها

پاراترشیو بوتیل فنل، کلروسولفونیک اسید، پارا آمینو آزو بنزن، تتراهیدروفوران، دی اتیل اتر و پیریدین از شرکت مرک، استون، اتیل



شکل ۱ شماتیک واکنش سنتز سولفونامید کالیکس آن

و کرم تغییر رنگ دهد. پس از یک روز رسوب‌های بسیار ریزی که در ته ظرف جمع شده بود با قیف غشایی با تخلخل ۳ آنگستروم جدا شد و با دی اتیل اتر خشک شسته شد. ترکیب ۲ به صورت پودر سفید بسیار ریز با بازده ۸۶٪ به دست آمد.

mp>250 dec; ¹HNMR: (500 MHz, DMSO-d₆, TMS), δ(ppm), 3.87 (8H, s, ArCH₂Ar), 7.37 (8H, s, Ar-H) and 9.84 (4H, s, 8OH); ¹³CNMR: (125 MHz, DMSO-d₆), δ(ppm), 151.4 (Ar-OH), 138.3 (Ar-SO₂), 127.3 (Ar-H), 126.4 (Ar-H), 30.4 (ArCH₂Ar); FAB-MS: m/z = 817.0 [(M+H)⁺, calcd 817.5]., IR, ν(cm⁻¹) 1163, 1356 (SO₂Cl) cm⁻¹.

سنتر ۵، ۱۱، ۱۷ و ۲۳- تترا فنیل آزوبنزن سولفونامید کالیکس [۴] آرن (۳)

در یک بالن ۵۰ میلی‌لیتری یک دهانه ۰٫۶ گرم (۰٫۷۳ میلی‌مول) ترکیب (۲) در ۲۵ میلی‌لیتر تترا هیدرو فوران خشک ریخته شد. پس از آن ۰٫۵ گرم (۲٫۵۳ میلی‌مول) پارا آمینو آزوبنزن که در ۱۰ میلی‌لیتر تترا هیدرو فوران خشک حل شده بود به مخلوط بالن افزوده شد. پس از ۵ دقیقه، ۰٫۵ میلی‌لیتر پیریدین به عنوان باز به صورت قطره قطره به محلول افزوده شد. مخلوط فوق پنج ساعت در دمای محیط به هم زده شد. واکنش در جو گاز بی‌اثر نیتروژن انجام شد. در پایان محتویات بالن صاف شده و محلول رنگی باقی‌مانده تحت خلاء در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد تغلیظ شد و مایع ویسکوز زرشکی رنگی به دست آمد. فرآورده با ستون کروماتوگرافی با حلال‌های دی کلرومتان / اتیل استات به نسبت ۵۰/۵۰ جداسازی و خالص شد. ترکیب (۳) با بازده ۱۰٪ به صورت رسوب‌های قرمز تیره به دست آمد.

mp>250 dec; ¹HNMR (500 MHz, DMSO) δ 3.33 (s, 4H, Ar-CH₂-Ar), 4.19 (s, 4H, Ar-CH₂-Ar), 7.28 (d, 8H, Ar-H, J=4.9 Hz), 7.49-7.58 (20H, Ar-H), 7.81 (d, 16H, Ar-H, J=5Hz), 10.46 (s, 4H, OH), 12.9 (s, 4H, NH); ¹³CNMR (125 MHz, DMSO) δ 160.2, 152.8,

از آن محتویات بالن با یک منتل حرارتی به مدت چهار ساعت در دمای حدود ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد بازروانی شد. پس از آن، ۱۵۰۰ میلی‌لیتر اتیل استات به بالن افزوده و نیم ساعت مخلوط به هم زده شد و مخلوط به مدت ۲ روز ساکن نگه داشته شد تا رسوب‌های سفید رنگی به دست آمد. مراحل خالص‌سازی به وسیله حلال انجام شد و در پایان بلورهای سفید و درخشان پارا ترشیو بوتیل کالیکس [۴] آرن با بازده ۵۸٪ به دست آمد.

mp=342-344 °C. ¹HNMR (500 MHz, CDCl₃, TMS) δ(ppm), 1.21 (s, 36 H, CH(CH₃)₃), 3.51 (d, 4H, ArCH₂Ar, J=12.8 Hz), 4.24 (d, 4H, ArCH₂Ar, J=12.8 Hz), 7.05(s, 8H, Ar-H), 10.34 (s, 4H, 4OH); ¹³CNMR (125 MHz, CDCl₃) δ(ppm) 30.5, 32.4, 34.0, 126.1, 128.2, 144.5, 146.8 ; IR, ν(cm⁻¹) = 3155.

تهیه ۵، ۱۱، ۱۷ و ۲۳- تترا کلروسولفونیل کالیکس [۴] آرن (۲)
در بالن ۵۰۰ میلی‌لیتری سه دهانه مجهز به قیف افزایشنده و مبرد بازروانی و ورودی گاز نیتروژن، ۴ گرم (۶٫۱۶ میلی‌مول) ترکیب (۱) در ۱۶۰ میلی‌لیتر دی کلرومتان خشک، به مدت ۲۰ دقیقه هم زده شد تا سوسپانسیون یکنواختی به دست آید. سپس با احتیاط مقدار ۴۰ میلی‌لیتر (۳۴۴٫۸ میلی‌مول) کلروسولفونیک اسید داخل قیف افزایشنده ریخته شد. دمای بالن واکنش توسط حمام یخ و نمک NaCl به دمای ۱۰- تا ۵- رسید و پس از آن با کنترل دمای حمام در همین گستره، با استفاده از قیف افزایشنده افزودن کلروسولفونیک اسید به صورت قطره قطره طی مدت ۲ ساعت انجام شد. پس از این که افزودن اسید به پایان رسید مخلوط داخل بالن که رنگ قرمز قهوه‌ای داشت یک ساعت دیگر تا رسیدن به دمای محیط هم زده شد و ۳۰ دقیقه هم در دمای محیط هم زده شد. پس از آن محتویات بالن به مدت ۲۰ دقیقه بازروانی شد. پس از پایان واکنش، مخلوط تا دمای محیط خنک شد و داخل یک بالن ۱۰۰۰ میلی‌لیتر ریخته شد و بالن در حمام یخ قرار داده شد. مقدار ۷۰۰ میلی‌لیتر دی اتیل اتر طی مدت ۱ ساعت آرام آرام به مخلوط اضافه شد تا رنگ مخلوط به تدریج از قهوه‌ای به آلبالویی

از کلروسولفونیل دار شدن هر چهار گروه موقعیت UpperRim چند دقیقه بازروانی نیز انجام شد. زمان بازروانی نباید زیاد طولانی شود زیرا در این صورت واکنش‌های جانبی مانند آب‌کافت و پلیمریزاسیون صورت گرفته و مخلوط واکنش سیاه شده و کاهش شدید بازده وجود خواهد داشت.

بالاترین بازده گزارش شده در مقالات، واکنش دو مرحله‌ای جانشینی ساده (جانشین شدن گروه کلروسولفونیل به جای هیدروژن) است که با بازده ۷۵٪ گزارش شده است. اما در این پژوهش پس از تغییر برخی شرایط از جمله زمان افزودن اسید و همچنین مرحله جداسازی، بازده واکنش تک مرحله‌ای ایپسوکلروسولفونیل دار کردن (جانشینی گروه کلروسولفونیل به جای گروه ترشیو بوتیل) به ۸۶٪ رسید.

طیف $^1\text{HNMR}$ ترکیب ۲ (شکل ۲)، در حلال دی متیل سولفوکساید گرفته شد. در طیف پروتون این ترکیب، پروتون‌های پل که در ترکیب ۱ به صورت دو جفت دوتایی ظاهر شده بودند، به صورت یک پیک یکتایی به نسبت پهن ظاهر شد.

نخستین قدم در جهت ثابت کردن صورت‌بندی مشتقات کالیکس آرن واکنش اتری کردن گروه‌های OH فنی است. وجود گروه‌های بزرگتر از اتیل مانند پروپیل، بوتیل و ... باعث تثبیت صورت‌بندی در حالت Cone می‌شود. در صورت‌بندی Cone پروتون‌های استوایی و محوری پل متیلن ($\text{Ar-CH}_2\text{-Ar}$) با بیشترین فاصله نسبت به هم ظاهر می‌شوند. نزدیک شدن این دو پیک به هم نشان از ایجاد صورت‌بندی‌های دیگر کالیکس آرن دارد.

با توجه به مقالات، ترکیب‌هایی که دارای گروه SO_2 در موقعیت UpperRim خود هستند انعطاف‌پذیری به نسبت بالایی در دمای اتاق دارند. همچنین عواملی مانند قطبیت حلال و دما می‌تواند در ظاهر شدن پروتون‌های پل به صورت دوتایی یا یکتایی تأثیر داشته باشد. با توجه به این که حلال NMR، یک حلال قطبی مانند DMSO است ظاهر شدن پروتون‌های پل به صورت یکتایی می‌تواند به علت تبدیل سریع صورت‌بندی‌ها در محیط حلال قطبی در دمای محیط باشد و این تبدیل به قدری سریع انجام شده که

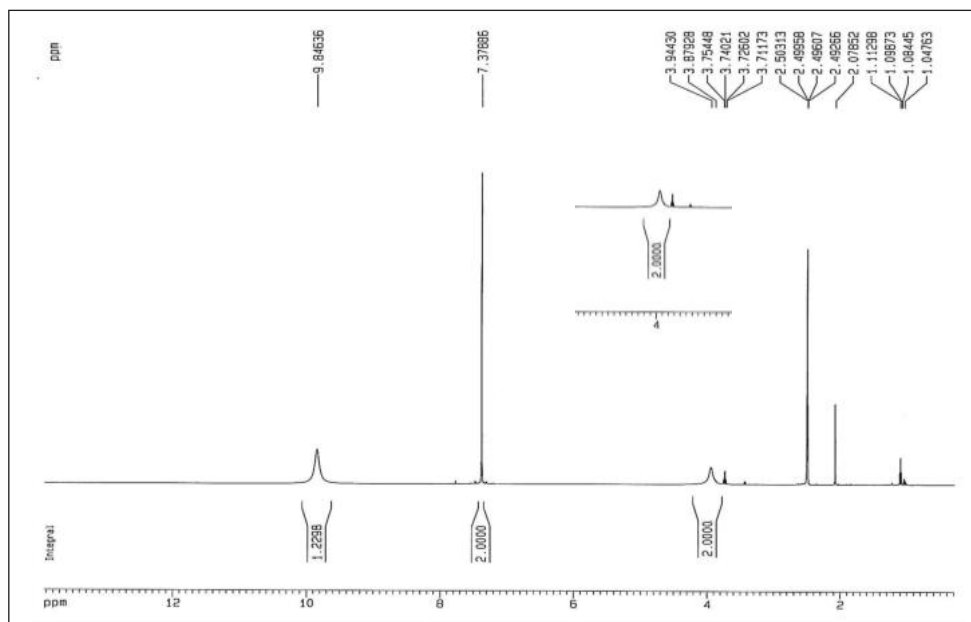
148.4, 142.3, 130.7, 130.3, 130.0, 129.2, 128.3, 124.8, 123.1, 119.8, 31.5; HRMS (ESI-pos, MeOH): calcd. for $\text{C}_{76}\text{H}_{56}\text{S}_4\text{N}_{12}\text{O}_{12}$: $m/z = 1456.88$ [M] $^+$; found: $m/z = 1363.8557, 1347.8835, 1109.7921, 077.7202, 864.5306, 702.4133, 685.4360, 413.2664.$

نتیجه‌ها و بحث

در این پژوهش، یک مشتق جدید از سولفونامید کالیکس [۴] آرن با استفاده از کلروسولفونیل کالیکس [۴] آرن و آمین آروماتیک سنتز شد. مشتق کلروسولفونیل کالیکس [۴] آرن از واکنش پاراترشیو بوتیل کالیکس [۴] آرن با استفاده از ایپسوکلروسولفوناسیون با کلروسولفونیک اسید تهیه شد و چهار گروه SO_2Cl جایگزین گروه‌های پاراترشیو بوتیل شد. سولفونامید کالیکس [۴] آرن ۳ از واکنش ترکیب ۲ با آمین آروماتیک پارا آمینو آزو بنزن در حضور باز به عنوان کاتالیست تهیه شد.

تهیه ترکیب ۱ مانند مراجع گزارش شده انجام شد.

تهیه ۵، ۱۱، ۱۷ و ۲۳- تترا کلروسولفونیل کالیکس [۴] آرن (۲) برای گسترش ساختار از موضع UpperRim لازم بود که گروه‌های ترشیو بوتیل با گروه‌های عاملی واکنش‌پذیری مانند SO_2Cl جایگزین شود تا امکان ادامه‌ی واکنش ممکن شود. به این منظور هر چهار گروه ترشیو بوتیل طی واکنش جانشینی ایپسو حذف شده و به جای آن چهار گروه سولفونیل کلرید نشانده شد. دلیل انتخاب این گروه، واکنش با یک آمین آروماتیک و تشکیل گروه‌های سولفونامیدی بود. برای انجام این سنتز از کلروسولفونیک اسید که یک اسید بسیار قوی است استفاده شد. این واکنش در محیط به‌طور کامل خشک و حلال دی کلرومتان خشک و در جو گاز بی اثر انجام شد زیرا کلروسولفونیک اسید با آب واکنش شدیدی دارد. مرحله‌ی افزودن کلروسولفونیک اسید به علت گرماده بودن در دمای ۰ تا ۱۰- درجه سانتی‌گراد و به صورت قطره قطره انجام شد. این واکنش در دمای محیط انجام می‌شود اما در پایان واکنش جهت کامل شدن واکنش و اطمینان



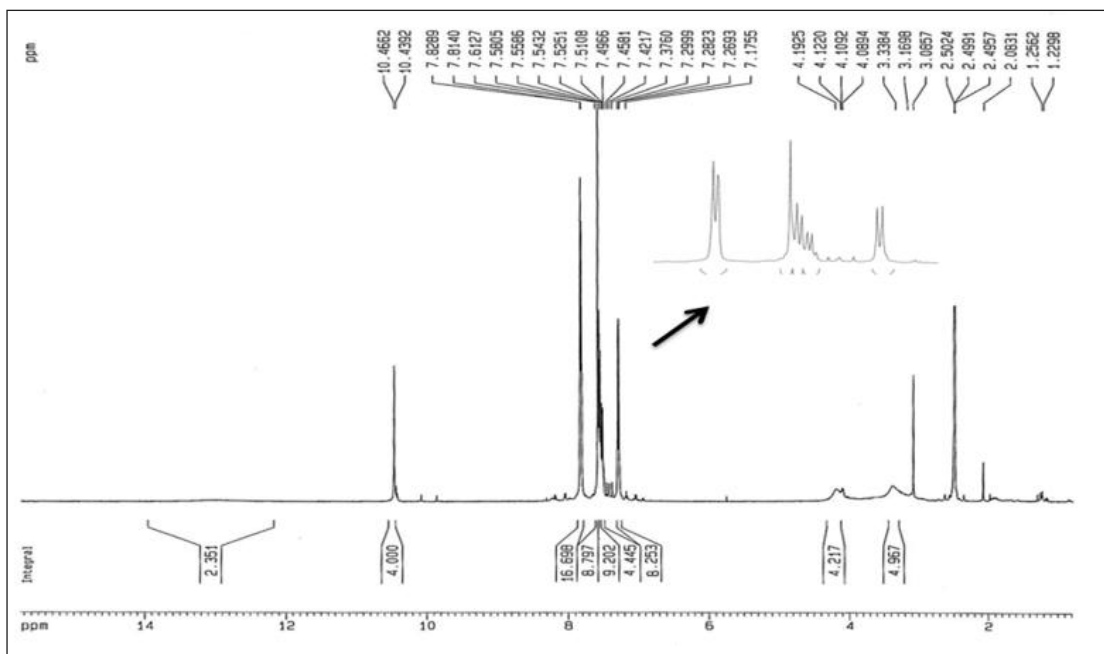
شکل ۲ طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب ۲

صورت رنگی بود و احتمال داده می‌شد که فرآورده واکنش ترکیب ۲ با این هسته دوست نیز رنگی باشد که در پایان مشاهده شد فرآورده ۳ رنگی است. با توجه به این که این هسته دوست قدرت هسته دوستی ضعیفی داشت، از کاتالیست‌های بازی مانند تری‌اتیل آمین و پیریدین استفاده شد. مشاهده‌ها نشان داد که واکنش بدون حضور کاتالیست، هم‌چنین در حضور باز NEt_3 انجام نمی‌شود و واکنشگرها به صورت واکنش نداده باقی می‌مانند. اما در حضور باز پیریدین در حلال تتراهیدروفوران انجام شد و مشاهده‌های TLC وجود فرآورده رنگی را نشان داد. طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب ۳ (شکل ۳)، در حلال دی‌متیل سولفوکساید گرفته شد. در طیف پروتون، پروتون‌های استوایی و محوری پل‌های متیلن در دو ناحیه ۳٫۳ ppm و ۴٫۱ ppm ظاهر شده‌اند. پروتون‌های آروماتیک حلقه‌های فنلی و حلقه‌های آزو بنزن، در ناحیه آروماتیک بین ۷٫۴۹ ppm تا ۷٫۵۸ ppm ظاهر شدند و انتگرال پروتون‌ها وجود ترکیب مورد نظر را اثبات می‌کند. پروتون‌های چهار گروه OH در ۱۰٫۴ ppm ظاهر شده‌اند. پروتون‌های چهار گروه NH سولفونامیدی در ۱۲٫۹ ppm دیده می‌شوند. علت ناپوشیدگی پروتون‌های NH سولفونامیدی، اسیدی بودن این پروتون‌هاست.

دستگاه قادر به تشخیص آن نبوده و هر دو نوع پروتون را در یک جا ظاهر نموده است. اگر این تبدیل به هر دلیلی مانند استفاده از حلال غیرقطبی یا دمای پایین تر از دمای محیط کند شود، دو نوع پروتون پل در دو جای متفاوت ظاهر خواهد شد. در طیف پروتون این ترکیب، ۸ پروتون پل در ۳٫۸۸ ppm پروتون آروماتیک در ۷٫۳ و ۴ ppm پروتون گروه OH در ۹٫۸ ppm ظاهر شده است. در طیف کربن این ترکیب، ۵ نوع کربن مشاهده می‌شود. کربن پل در ۳۱٫۱ ppm و چهار نوع کربن آروماتیک در ۱۲۶، ۱۲۸، ۱۳۶ و ۱۵۹ مشاهده می‌شود که ناپوشیده‌ترین کربن، مربوط به کربنی است که به گروه OH فنلی متصل است. در طیف زیرقرمز این ترکیب، جذب‌های cm^{-1} ۱۱۶۳ و ۱۳۵۶ مربوط به گروه کلروسولفونیل است.

سنتر ۵، ۱۱، ۱۷ و ۲۳- تترا فنیل آزو بنزن سولفونامید کالیکس [۴] / آرن (۳)

برای گسترش ساختار کالیکس آرن از هسته دوست پارا آمینو آزو بنزن که دارای گروه آزو و دو حلقه‌ی آروماتیک است، استفاده شد. این هسته دوست به علت داشتن پیوندهای پای مزدوج به



شکل ۳ طیف ¹H NMR ترکیب ۳

از کلروسولفونیل کالیکس آرن سنتر شد. نشانندن گروه‌های عاملی قطبی روی ساختار حلقه باعث شد حالیت این ابرمولکول در حلال‌های آبی و الکلی افزایش یابد. با استناد به پژوهش‌های پیشین و با توجه به وجود چهار گروه سولفونامیدی و آزو در ساختار کالیکس آرن (۳)، پیش‌بینی می‌شود که این ترکیب می‌تواند به عنوان آنتی باکتریال مورد استفاده قرار گیرد. افزون بر این، ساختار کالیکس آرن (۳) به‌علت دارا بودن حفره‌ی بزرگ‌تر نسبت به کالیکس آرن مادر و هم چنین قدرت حالیت در حلال‌های آبی، می‌تواند به عنوان گیرنده‌ی یونی و مولکولی در محیط‌های آبی مورد استفاده قرار گیرد.

طیف کربن این ترکیب، وجود ۱۳ نوع کربن را نشان می‌دهد که یک نوع آن کربن آلیفاتیک متیلن‌های پل است که در ناحیه ۳۱٫۵ ppm ظاهر شده و این امر نشانگر Cone بودن صورت‌بندی است. ۱۲ نوع کربن هم در ناحیه آروماتیک مشاهده شد. در طیف جرمی، شکست از بخش سولفونامیدی و آزو صورت گرفت.

نتیجه گیری

سولفونامید کالیکس آرن (۳) با دارا بودن چهار گروه قطبی سولفونامیدی، چهار گروه آزو و چهار گروه هیدروکسی با استفاده

مراجع

[1] (a) Gutsche, DC.; Calixarens; RSC: Cambridge, 1992; (b) Gutsche, D.C. Calixarens Revisited; RSC: Cambridge, 1998; (c) Gutsche, D.C. Calixarens: An Introduction; RSC: Cambridge, 2008; (d) Calixarens in Action;

Mandolini, L.; Ungaro, R.; Eds., Imperial College Press: London, 2000; (e) Calixarens; Asfari, Z.; Bohmer, V.; Harrowfield, J.; Vicens, J., Eds., Kluwer Academic: Dordrecht, 2001. (f) Harrowfield, J.; Vicens, J.; Eds.,

- Springer: Calixarens in the Nanoworld, Dordrecht, 2006.
- [2] Vincens, J.; Böhmer, V.; Calixarenes: a versatile class of macrocyclic compounds, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, vol. 3., The Netherlands, 1991.
- [3] Sameni, S.; Jeunesse, C.; Matt, D.; J. Chem. Soc. Rev., 38, 2117–2146, 2009.
- [4] Ikeda, A.; Shinkai, S.; Chem. Rev., 97 (7), 1713, 1997.
- [5] (a) Gutsche, C. D.; Iqbal, M.; Org. Synth., 68, 234, 1990. (b) Gutsche, C.D.; Calixarenes, onographs in Supramolecular Chemistry, ed. J. F. Stoddart, Royal Society of Chemistry, London, 1989; (c) Vincens, J.; Böhmer, V.; Calixarenes: A Versatile Class of Macrocyclic Compounds, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1990; (d) Böhmer, V.; Angew. Chem., Int. Ed. Engl.; 34, 713; 1995.
- [6] Van-Loon, J.D.; Verboom, W.; Reinhoudt, D.N.; J. Org. Prep. Proc. Int., 24, 437, 1992.
- [7] Lwema-Bakker, W.I., Hass, M.; Khoo-Beat-tie, C.; Ostaszewski, R.; Franken, S.M.; Den-Hertog, Jr., H.J.; Verboom, W.; De Zeeuw, D.; Harkema, S.; Reinhoudt, D.N.; J. Am. Chem. Soc., 116, 123, 1994.
- [8] Gharib, F.; Taghvaei-Ganjali, S.; Ghazi, S.; Russian J. Inorg. Chem., 52, 1915, 2007.
- [9] Gharib, F.; Taghvaei-Ganjali, S.; Main group metal Chem., 26, 255, 2003.
- [10] Arvand-Barmchi, M.; Taghvaei-Ganjali, S.; J. Anal. Lett., 35, 767, 2002.
- [11] Hosseini, M.; Taghvaei-Ganjali, S.; Ganjali, M.R.; Intern. J. Environ. Anal. Chem., 89, 6, 407, 2009.
- [12] Gharib, F.; Taghvaei-Ganjali, S.; Acta. Chem. Slov., 55, 570, 2008.
- [13] Rudkevich, D.M.; Verboom, W.; Reinhoudt, D.N.; J. Org. Chem., 59, 363, 1994.
- [14] Van-Loon, J.D.; Verboom, W.; Reinhoudt, D.N.; Recl. Trav. Chim. Pays-Bas., 111, 353, 1992.
- [15] (a) Shinkai, S.; Araki, K.; Koreishi, H.; Tsubaki, T.; Manabe, O.; Chem. Lett., 1351, 1986. (b) Sato, N.; Yoshida, I.; Shinkai, S.; Chem. Lett., 1261, 1993. (c) Morozumi, T.; Shinkai, S.; Chem. Lett., 1515, 1994. (d) Morozumi, T.; Shinkai, S.; Chem. Soc. Chem. Commun., 1291, 1994.
- [16] (a) Shinkai, S.; Araki, K.; Manabe, O.; J. Chem. Soc., Chem. Commun., 187, 1988. (b) Shinkai, S.; Kawabata, H.; Arimura, T.; Satoh, H.; Tsubaki, T.; Manabe, O.; Chem. Soc. Perkin Trans. 1, 1073, 1989. (c) Shinkai, S.; Arimura, T.; Araki, K.; Kawabata, H.; Sato, N.; Tsubaki, T.; Manabe, O.; Sunamoto, J.; J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, 2039, 1989. (d) Arena, G.; Cali, R.; Lombardo, G.G.; Rizzarelli, E.; Sciotto, D.; Ungaro, R.; Casnati, A. Supramol. Chem., 1, 19, 1992.
- [17] Almi, M.; Arduini, A.; Casnati, A.; Pochini, A.; Ungaro, R.; Tetrahedron, 45, 2177, 1989.
- [18] Li, W.Y.; J. of Photochem. & Photobio. A: Chemistry, 197, 389–393, 2008.
- [19] Arena, G.; Contino, A.; Giuseppe, F.; Antonio, G.; Sansone, M.F.; Sciotto, D.; Ungaro, R.; Tetrahedron Lett.; 40, 1597-1600, 1999.
- [20] Mourer, M.; Psychogios, N.J.; Bioorganic & Medicinal Chemistry., 18, 36-45, 2010.
- [21] Zadmand, R.; Taghvaei-Ganjali, S.; Gorji, B.; Chem. Asian J., 4, 1458, 2009.