



Sveučilište u Zagrebu

PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Milenko Korica

**PRIPRAVA I KARAKTERIZACIJA N,O-DONORSKIH
MAKROCIKLIČKIH LIGANADA I NJIHOVIH
KOORDINACIJSKIH I INKLUZIJSKIH SPOJEVA**

DOKTORSKI RAD

Mentori: Izv. prof. dr. sc. Tomislav Balić

Izv. prof. dr. sc. Ivica Đilović

Zagreb, 2026.



University of Zagreb

FACULTY OF SCIENCE

Milenko Korica

**PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF *N,O*-
DONOR MACROCYCLIC LIGANDS AND THEIR
COORDINATION AND INCLUSION COMPOUNDS**

DOCTORAL DISSERTATION

Supervisors: Dr. Tomislav Balić, Associate Professor
Dr. Ivica Đilović, Associate Professor

Zagreb, 2026

Želim izraziti iskrenu zahvalnost svojim mentorima, izv. prof. dr. sc. Tomislavu Baliću i izv. prof. dr. sc. Ivici Đilović na pruženoj prilici i безусловnoj potpori koju su mi pružali tijekom izrade ove doktorske disertacije. Neizmjereno Vam hvala što ste vjerovali u mene i onda kada sam i ja sam imao sumnje i hvala Vam na podršci i povjerenju. Hvala iskreno od srca na svom prenešenom znanju i vještinama kojima ste obogatili moj znanstveni razvoj ali i hvala vam na svim riječima motivacije i ljudskosti koju ste pokazali.

Ovim putem se želim zahvaliti i gospođi Ivani Balić na podršci i potpori u provedbi eksperimentalnog dijela rada gdje je svojom nesebičnošću i susretljivošću uvelike olakšala moj znanstveni rad u labosu.

Hvala također profesorici Elviri Kovač-Andrić koja mi je u svakom trenutku pružala punu potporu kao Pročelnica Odjela za kemiju u Osijeku ali i brinula da sve svoje obaveze izvršavam što je redovitije moguće. Njena podrška i savjeti su mi uvelike pomogli u ostvarenju ovog uspjeha.

Neizostavno mi je ovim putem zahvaliti se svim profesorima, stručnim suradnicima i drugom akademskom osoblju sa Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu, koje mi je omogućilo uspješan završetak mog školovanja kroz doktorski studij i kroz izradu ove disertacije te na svoj pomoći u ostvarenju znanstvenih uspjeha. Tu bi naglasio i zahvalio se profesoru Dominku Cinčiću na suradnji te korisnim i iskrenim savjetima koji su me vodili kroz sami doktorski studij te prof. Tomislavu Jednačaku na suradnji i mjerenjima koje je odrađivao vezano uz NMR.

Veliko hvala svim suradnicima s kojima sam imao priliku surađivati na izradi znanstvenih radova, kako u Hrvatskoj tako i u inozemstvu. Ovim putem želim izraziti zahvalnost prof. Leonardu Barbouru i njegovoj grupi s kojom sam imao prvi znanstveni rad. Hvala cijeloj ekipi iz Južne Afrike, sa Sveučilišta Stellenbosch. Isto tako želim se zahvaliti i suradnicima sa Fakulteta za kemiju i kemijsku tehnologiju, Sveučilišta u Ljubljani iz Slovenije na susretljivosti i ostvarenoj suradnji, te naročito profesoru Francu Perdihi i profesoru Krištofu Kranjcu.

I extend my deepest gratitude to all collaborators, colleagues, and mentors who contributed to this journey. To my international collaborators, thank you for opening doors to groundbreaking research opportunities, sharing your expertise with unwavering generosity, and inspiring me to grow both professionally and personally.

Veliko hvala svim kolegama i prijateljima, koji su mi bili zvijezde vodilje na mom profesionalnom akademskom putu. Svojim prisustvom u mojoj blizini i nepresušnom podrškom i motivacijom ste mi uvelike olakšavali svladavanje svih prepreka i bodrili me da dođem do konačnog cilja. Ovim putem hvala dragim prijateljicama, dr. sc. Jeleni Kojčinović i dr. sc. Andrei Dandić, zatim kolegama i prijateljima dr.sc. Daliboru Tataru, Stjepanu Šariću, Dominku Gomanu, Pavi Živkoviću te mojim dragim i voljenim kumama doc. dr. sc. Ani Vuković Popović i doc. dr. sc. Matei Vukojević. Jednako hvala na podršci i mom najboljem prijatelju i kumu Borisu Vukojeviću. Uz sve to veliko hvala i dragom prijatelju koji mi je omogućio sredstva za pisanje ove disertacije, tj laptopa, kad je bilo najpotrebnije, Tihomiru Zovku i njegovoj boljoj polovici Teni Mutnjaković. Hvala na podršci i bodrenju također i kumi Karli Popić koja je bila vjerna podrška na stručnim usavršavanjima i tijekom izrade ovog doktorata. Veliko hvala svima koji ste bili uz mene u svakom trenutku i veliko hvala i onima koji nažalost nisu više s nama.

Kao sastavni dio mog životnog puta tijekom školovanja je bila a i dalje je jedna posebna ekipa - ekipa najboljeg Muškog odbojkaškog kluba „Željezničar“ iz Osijeka za kojeg znam i za kog živim svim srcem. Veliko hvala za sve trenutke kroz koje sam prolazio i kroz koje i dan danas prolazim s ovom ludom i jedinstvenom ekipom. Hvala na svim lekcijama koje smo svi zajedno a i pojedinačno naučili iz poraza a naročito hvala na svim trenutcima veselja i sreće zbog postignuća i uspjeha koje smo ostvarili do sada. Svaki dan je nova utakmica i novi izazov kroz koje zajedno prolazimo. Timski rad i ustrajnost samo su neke od vrlina koje sam usavršio u sklopu ove ekipe. Veliko hvala svim bivšim, sadašnjim i budućim suigračima, trenerima, naročito trenerici i dragoj prijateljici Dori Ivanić, kolegama i svima iz našeg „Želje“.

Veliko hvala svim članovima obitelji i rodbini koji su bili uz mene tijekom cijelog mog obrazovanja. Hvala na svojoj pomoći i potpori koju ste mi pružali Veliko hvala svim sestricama, bratićima, ujacima, ujnama, tečama i tetkama te naravno nećacima na svoj bezuvjetnoj podršci i ljubavi, te neiscrpnj motivaciji da budem bolji. (Hvala Dariji, Kseniji, Borisu, Verici, Giannisu, Žarku, Ljiljani, Radi, Jeki, Iliji, Ilijanu i svim drugima a ima vas još dosta).

Veliko hvala mojoj dragoj punici, Ljiljani Mlinarević, na svojoj pomoći i podršci tijekom studiranja i tijekom svih dana i trenutaka kroz koje smo svi zajedno (Iva, Petar, Vi i ja prolazili zajedno). Hvala Vam na svojoj nesebičnoj pomoći koju ste mi pružali, kako doma, tako i u različitim trenutcima i situacijama. Hvala što ste vjerovali u mene i što ste bili uz mene kad je bilo najpotrebnije.

Nadalje, želim se duboko zahvaliti svojoj majci, Korica Veselinki koja me podržavala i ohrabrivala kroz sve faze mog odrastanja i obrazovanja. Njena neizmjerena podrška, ljubav i razumijevanje su me vodili kroz sve teške trenutke i od neprocjenjivog su mi značaja. Svim svojim bićem si se žrtvovala kako bi meni bilo lakše omogućujući mi da ispunim svoje ciljeve i da ostvarim ono čemu težim. Ti si mi pokazala svojim primjerom kako se nikada u životu ne smije odustati niti predati. Hvala ti na svemu.

Želim se za kraj zahvaliti mojim najvećim ljubavima, prvo mojoj voljenoj supruzi Ivi, koja je uvijek bila uz mene, bez obzira kakvi izazovi su bili bačeni pred nas. Hvala ti na ljubavi, podršci i motivaciji koju mi pružaš u svemu što radim. Tvoje riječi podrške i ljubavi su mi uvijek bile pjesma koja umiri najcrnje misli i svjetlo koje obasjava put u najtamnijim danima. Hvala ti od srca što me trpiš i što si uz mene. A najveće ti hvala što si donijela na ovaj svijet naše malo predivno sunce, koje nam je ispunilo život srećom i radošću. Hvala ti na Petru i hvala Petru što nam je omogućio još važniju titulu-titulu ponosnih roditelja. Zahvaljujem ti se dragi sine Petre na svakom osmijehu koji pružaš i veselim se svakom budućem trenutku koji ćemo provoditi zajedno. Volim vas najviše!

Ovaj rad posvećujem svima koji su dijelili ovo putovanje - kako onima koji su danas uz mene, tako i onima čiji su razgovori ostali u sjećanjima. Bez vas, ova stranica znanja ne bi bila ispunjena toplinom ljudskosti. Onima koji su mi pokazali put, onima koji su hodali kraj mene, i onima čije su se riječi pretvorile u kompa želim reći veliko Hvala što ste mi dopustili da budem više od istraživača - da budem čovjek!

Sadržaj

SAŽETAK.....	XVIII
ABSTRACT	1
§ 1. UVOD.....	2
§ 2. LITERATURNI PREGLED.....	6
<i>2.1. Makrociklički spojevi</i>	<i>6</i>
<i>2.1.1. Metode sinteze makrocikličkih spojeva</i>	<i>8</i>
<i>2.1.1.1. Templatna sinteza (Sinteza s predloščima)</i>	<i>8</i>
<i>2.1.1.2. Tehnike velikog razrjeđenja</i>	<i>9</i>
<i>2.1.1.3. Ciklooligomerizacija</i>	<i>10</i>
<i>2.1.1.4. Bazno katalizirana kondenzacija</i>	<i>11</i>
<i>2.2. Makrocikličke Schiffove baze.....</i>	<i>12</i>
<i>2.2.1. Prednosti sinteze makrocikličkih spojeva putem Schiffovih baza</i>	<i>15</i>
<i>2.3. Primjena makrocikala kao inkluzijskih spojeva.....</i>	<i>17</i>
<i>2.3.1. Monomolekulski inkluzijski spojevi.....</i>	<i>19</i>
<i>2.3.2. Polimolekulski inkluzijski spojevi</i>	<i>20</i>
<i>2.3.2.1. Klatrati</i>	<i>20</i>
<i>2.3.2.2. Kavitandi</i>	<i>21</i>
<i>2.3.2.3. Inkluzijski spojevi s kanalima.....</i>	<i>21</i>

2.3.2.4.	<i>Inkluzijski spojevi na bazi uree</i>	22
2.3.2.5.	<i>Primjene polimolekulskih inkluzijskih spojeva</i>	22
2.4.	<i>Kemija koordinacijskih spojeva</i>	23
2.4.2.	<i>Koordinacijski polimeri i njihova strukturna građa</i>	25
2.4.3.	<i>Topologija koordinacijskih polimera</i>	26
2.4.4.	<i>Koordinacijski polimeri s makrocikličkim ligandima</i>	29
2.4.3.1.	<i>Veličina makrocikličkog prstena</i>	29
2.4.3.2.	<i>Svojstva donorskih atoma (HSAB princip)</i>	30
2.4.3.3.	<i>Orijentacija donorskih atoma</i>	31
2.4.3.4.	<i>Induktivni i sterički efekt</i>	31
2.4.3.5.	<i>Struktura i svojstva makrocikličkih koordinacijskih polimera</i>	32
2.4.3.6.	<i>Primjeri koordinacijski polimera s makrocikličkim ligandima</i>	35
§ 3.	EKSPERIMENTALNI DIO	39
3.1.	<i>Priprava aldehidnih prekursora</i>	39
3.1.1.	<i>Priprava 2-[3-(2-formilfenoksi)propoksi]benzaldehyd (Do3)</i>	40
3.1.2.	<i>Priprava 2-[4-(2-formilfenoksi)butoksi]benzaldehyd (Do4)</i>	41
3.1.3.	<i>Priprava 2-[5-(2-formilfenoksi)pentoksi]benzaldehyd (Do5)</i>	41
3.1.4.	<i>Priprava 2-[6-(2-formilfenoksi)heksoksi]benzaldehyd (Do6)</i>	42
3.1.5.	<i>Priprava 2-[7-(2-formilfenoksi)heptoksi]benzaldehyd (Do7)</i>	42
3.1.6.	<i>Priprava 3-[3-(3-formilfenoksi)propoksi]benzaldehyd (Dm3)</i>	43

3.1.7. Priprava 3-[4-(3-formilfenoksi)butoksi]benzaldehyd (Dm4)	43
3.1.8. Priprava 3-[5-(3-formilfenoksi)pentoksi]benzaldehyd (Dm5)	43
3.1.9. Priprava 3-[6-(3-formilfenoksi)heksoksi]benzaldehyd (Dm6)	44
3.2. Priprava makrocikličkih liganada	44
3.2.1. Priprava pDo4 (1,6,19,24-tetraaza-2,5:8,9:16,17:20,23:26,27:34,35-heksabenz-10,15,28,33-tetraoksa-cikloheksatriakonta-1,6,19,24-tetraen)	46
3.2.2. Priprava pDo5 (1,6,20,25-tetraaza-2,5:8,9:17,18:21,24:27,28:36,37-heksabenz-10,16,29,35-tetraoksa-ciklooktatriakonta-1,6,20,25-tetraen)	46
3.2.3. Priprava pDo6 (1,6,21,26-tetraaza-2,5:8,9:18,19:22,25:28,29:38,39-heksabenz-10,17,30,37-tetraoksa-ciklotetrakonta-1,6,21,26-tetraen)	47
3.2.4. Priprava pDo7 (1,6,22,27-tetraaza-2,5:8,9:19,20:23,26:29,30:40,41-heksabenz-10,18,31,39-tetraoksa-ciklodotetrakonta-1,6,20,25-tetraen)	47
3.2.5. Priprava mDo5 (1,5-diaza-2,4:7,8:16,17-tribenz-9,15-dioksa-ciklooktadeka-1,5-dien)	48
3.3. Priprava inkluzijskih spojeva	48
3.3.1. Priprava makrocikličkih spojeva s inkludiranim plinovima	48
3.3.2. Priprava makrocikličkog spoja pDo5×EGC	49
3.3.3. Priprava inkluzijskog spoja pDo5×NH ₃	49
3.3.4. Priprava inkluzijskog spoja pDo5×H ₂ S	50
3.3.5. Priprava inkluzijskog spoja pDo5×SO ₂	50
3.3.6. Priprava inkluzijskog spoja pDo5×Cl ₂	50
3.3.7. Priprava inkluzijskog spoja pDo5×CO ₂	51
3.3.8. Priprava makrocikličkih spojeva sa inkludiranim alkoholima	51

3.3.9. Postupak priprave inkluzijskih spojeva s alkoholima	52
3.3.10. Priprava inkluzijskog spoja sa parama lako hlapivih krutina	52
3.4. Priprava koordinacijskih polimera	53
3.4.1. Priprava $mDo5 \times AgPF_6$	54
3.4.2. Priprava $mDo5 \times AgClO_4$	54
3.4.3. Priprava $mDo5 \times AgSbF_6$	55
3.4.4. Priprava $mDo5 \times AgBF_4$	55
3.5. Priprava ostalih makrocikličkih liganada	55
3.5.1. Redukcija makrocikličkih schiff-ovih baza	55
3.5.2. Priprava makrocikličkog spoja $pDo5R$ redukcijom makrocikličke Schiffove baze $pDo5$	56
3.5.3. Priprava pendantnog makrocikličkog spoja $pDo5R \times MBA$	56
3.5.4. Priprava pendantnog makrocikličkog spoja $pDo5R \times M4BMB$	57
3.6. Instrumentalne metode	58
3.6.1. Infracrvena (IR) spektroskopija	58
3.6.2. Termička ispitivanja (TGA)	58
3.6.3. Elementarna analiza (CHN)	58
3.6.4. Rendgenska strukturna analiza	58
3.6.5. UV-VIS spektroskopija čvrstog stanja (engl. „Solid-state UV-VIS)	59
3.6.6. NMR spektroskopija u otopini	60
3.6.7. Gravimetrijska analiza apsorpcije plinova	60

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA	61
<i>4.1. Kristalna i molekulska struktura pripremljenih aldehida</i>	<i>61</i>
<i>4.1.1. Kristalna struktura spoja Dm4.....</i>	<i>61</i>
<i>4.1.1.1. Rezultati IR spektroskopije.....</i>	<i>64</i>
<i>4.1.1.2. Rezultati termičke analize</i>	<i>64</i>
<i>4.1.2. Kristalna struktura spoja Dm5.....</i>	<i>65</i>
<i>4.1.2.1. Rezultati IR spektroskopije.....</i>	<i>68</i>
<i>4.1.2.2. Rezultati termičke analize</i>	<i>68</i>
<i>4.1.3. Kristalna struktura spoja Dm6.....</i>	<i>68</i>
<i>4.1.3.1. Rezultati IR spektroskopije.....</i>	<i>71</i>
<i>4.1.3.2. Rezultati termičke analize</i>	<i>71</i>
<i>4.1.4. Kristalna struktura spoja Do6.....</i>	<i>71</i>
<i>4.1.4.1. Rezultati IR spektroskopije.....</i>	<i>75</i>
<i>4.1.4.2. Rezultati termičke analize</i>	<i>75</i>
<i>4.1.5. Kristalna struktura spoja Do7.....</i>	<i>75</i>
<i>4.1.5.1. Rezultati IR spektroskopije.....</i>	<i>78</i>
<i>4.1.5.2. Rezultati termičke analize</i>	<i>78</i>
<i>4.1. Molekulska i kristalna građa makrocikličkih spojeva s inkludiranim plinovima</i>	<i>78</i>
<i>4.2.1. Rezultati IR spektroskopije.....</i>	<i>95</i>
<i>4.2.2. Rezultati termičke analize</i>	<i>96</i>

4.2.3. Rezultati UV-VIS spektroskopije čvrstog stanja.....	97
4.1. Kristalna struktura makrocikličkih spojeva s inkludiranim alkoholima.....	98
4.3.1. Rezultati IR spektroskopije	105
4.3.2. Rezultati termičke analize	106
4.1. Molekulska građa makrocikličkih spojeva pDo4, pDo6 i pDo7×BENZ.....	107
4.4.1. Molekulska građa makrocikličkih spojeva pDo4 i pDo6	107
4.4.2. Kristalna i strukturna građa inkluzijskog spoja pDo7×BENZ.....	110
4.4.2.1. Rezultati IR spektroskopije za spoj pDo7×BENZ	114
4.4.2.2. Rezultati termičke analize za spoj pDo7×BENZ.....	115
4.1. Molekulska i kristalna građa koordinacijskih polimera	115
4.5.1. Molekulska i kristalna građa spoja mDo5×AgClO ₄	120
4.5.2. Molekulska i kristalna građa spoja mDo5×AgBF ₄	122
4.5.3. Molekulska i kristalna građa spoja mDo5×AgPF ₆	124
4.5.4. Molekulska i kristalna građa spoja mDo5×AgSbF ₆	125
4.5.5. Rezultati IR spektroskopije.....	127
4.5.6. Rezultati termičke analize	128
4.1. Komentar na sinteze ostalih makrocikličkih liganada	129
4.6.1. Karakterizacija pripravljenog makrocikličkog spoja pDo5R	130
4.6.2. Karakterizacija pripravljenog pedantnog makrocikličkog spoja pDo5R×M4BMB	132
4.6.3. Karakterizacija pripravljenog pedantnog makrocikličkog spoja pDo5R×MBA.....	134

§ 5. ZAKLJUČAK	136
§ 6. POPIS OZNAKÂ, KRATICÂ I SIMBOLÂ.....	142
<i>6.1. Nomenklatura pripremljenih spojeva.....</i>	<i>142</i>
<i>6.2. Popis kratica</i>	<i>142</i>
§ 7. LITERATURNI IZVORI.....	142
§ 8. DODATAK.....	155
<i>8.1. Parametri utočnjavanja kristalnih struktura.....</i>	<i>155</i>
<i>8.1.1. Dialdehid Dm4</i>	<i>155</i>
<i>8.1.2. Dialdehid Dm5</i>	<i>158</i>
<i>8.1.3. Dialdehid Dm6</i>	<i>168</i>
<i>8.1.4. Dialdehid Do6.....</i>	<i>171</i>
<i>8.1.5. Dialdehid Do7.....</i>	<i>177</i>
<i>8.1.6. Inkluzijski makrociklički spoj pDo7×BENZ.....</i>	<i>183</i>
<i>8.1.7. Inkluzijski makrociklički spoj pDo5×EGC.....</i>	<i>196</i>
<i>8.1.8. Inkluzijski makrociklički spoj pDo5×Cl₂.....</i>	<i>204</i>
<i>8.1.9. Inkluzijski makrociklički spoj pDo5×CO₂.....</i>	<i>210</i>
<i>8.1.10. Inkluzijski makrociklički spoj pDo5×H₂S</i>	<i>217</i>
<i>8.1.11. Inkluzijski makrociklički spoj pDo5×NH₃.....</i>	<i>224</i>
<i>8.1.12. Inkluzijski makrociklički spoj pDo5×SO₂</i>	<i>231</i>
<i>8.1.13. Inkluzijski makrociklički spoj pDo5×EtOH</i>	<i>237</i>

8.1.14. Inkluzijski makrociklički spoj $pDo5 \times MeOH$	249
8.1.15. Inkluzijski makrociklički spoj $pDo5 \times IzoOH$	256
8.1.16. Inkluzijski makrociklički spoj $pDo5 \times ButOH$	264
8.1.17. Koordinacijski polimer $mDo5 \times AgBF_4$	271
8.1.18. Koordinacijski polimer $mDo5 \times AgClO_4$	281
8.1.19. Koordinacijski polimer $mDo5 \times AgPF_6$	291
8.1.20. Koordinacijski polimer $mDo5 \times AgSbF_6$	319
8.2. IR spektri	330
8.3. TG/DSC krivulje.....	343
8.4. NMR spektri.....	350
8.5. Rendgenska strukturna analiza na prahu.....	354
§ 9. ŽIVOTOPIS	357



Sveučilište u Zagrebu

Prirodoslovno-matematički fakultet

Kemijski odsjek

Doktorska disertacija

SAŽETAK

PRIPRAVA I KARAKTERIZACIJA *N,O*-DONORSKIH MAKROCIKLIČKIH LIGANADA I NJIHOVIH KOORDINACIJSKIH I INKLUZIJSKIH SPOJEVA

Milenko Korica

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju, Cara Hadrijana 8/A, 31 000 Osijek

U sklopu izrade doktorske disertacije sintetizirane su makrocikličke Schiffove baze za pripremu koordinacijskih polimera sa srebrom te inkluzijskih spojeva s plinovitim i hlapljivim tvarima. U radu su opisane i provedene sinteze 9 dialdehida reakcijama hidroksi aromatskih aldehida (2- i 3-hidroksibenzaldehida) te α,ω -dibromiranih alifatskih ugljikovodika od kojih se pet pokazalo dobrima za sintezu makrocikličkih Schiffovih baza. Pripravljene su tri nove makrocikličke Schiffove baze. Uspješno su sintetizirani inkluzijski spojevi s plinovima (CO_2 , H_2S , SO_2 , NH_3 i Cl_2) te alkoholima bez raspada kristalne strukture molekule domaćina što je značajno s obzirom na kemijski karakter plinova. Pripravljena su tri nova makrociklička spoja: reducirana makrociklička Schiffova baza (sekundarni amin) i dva pendantna makrocikla. U drugom dijelu istraživanja reakcijama makrocikličke Schiffove baze sa solima srebra nastaju 1D koordinacijski polimeri. Proučavan je utjecaj korištenih aniona na strukturu koordinacijskih polimera. Rentgenskom analizom riješene su strukture pet dialdehida, jedne Schiffove baze, pet inkluzijskih spojeva te četiri koordinacijska polimera.

(380 stranica, 107 slika, 157 tablica, 148 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

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

Ključne riječi: dialdehidi/inkluzijski spojevi/koordinacijski polimeri/makrocikličke Schiffove baze/pendantni makrocikli/rendgenska strukturna analiza/termička analiza

Mentor: izv. prof. dr. sc. Tomislav Balić i izv. prof. dr. sc. Ivica Đilović

Rad prihvaćen:

Ocjenitelji:

1. prof. dr. sc. Snežana Miljanić
2. prof. dr. sc. Dubravka Matković-Čalogović
3. prof. dr. sc. Ernest Meštrović



University of Zagreb

Faculty of Science

Department of Chemistry

Doctoral Thesis

ABSTRACT

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF *N,O*-DONOR MACROCYCLIC LIGANDS AND THEIR COORDINATION AND INCLUSION COMPOUNDS

Milenko Korica

Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Chemistry, Cara Hadrijana 8/A, 31 000 Osijek

As part of the doctoral dissertation, macrocyclic Schiff bases were synthesized for the preparation of silver coordination polymers and inclusion compounds with gaseous and volatile substances. This paper describes and implements the synthesis of nine dialdehydes through reactions of hydroxy aromatic aldehydes (2- and 3-hydroxybenzaldehyde) and α,ω -dibrominated aliphatic hydrocarbons, five of which proved suitable for the synthesis of macrocyclic Schiff bases. Three new macrocyclic Schiff bases were prepared. Inclusion compounds with gases (CO_2 , H_2S , SO_2 , NH_3 , and Cl_2) and alcohols were successfully synthesized without structural degradation of the host molecule, which is a significant result considering the corrosive nature of the gases. Three additional macrocyclic compounds were prepared: a reduced macrocyclic Schiff base (secondary amine) and two pendant macrocycles. In the second part of the research, reactions of the macrocyclic Schiff base with silver salts yielded 1D coordination polymers. Here, the influence of the anions used on the structural characteristics of the coordination polymers was investigated. X-ray analysis resolved the structures of five dialdehydes, one Schiff base, five inclusion compounds, and four coordination polymers.

(380 pages, 107 figures, 157 tables, 148 references, original in Croatian language)

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

Keywords: dialdehydes/inclusion compounds/coordination polymers/macrocyclic Schiff bases /pendant macrocycles/thermal analysis/X-ray diffraction analysis

Supervisor: Dr. Tomislav Balić, Associate Professor and Dr. Ivica Đilović, Associate Professor

Thesis accepted:

Reviewers:

1. Dr. Snežana Miljanić, Full Professor
2. Dr. Dubravka Matković-Čalogović, Full Professor
3. Dr. Ernest Meštrović, Full Professor

Milenko Korica

Doktorska disertacija

§ 1. UVOD

Makrociklički spojevi, karakterizirani prstenastom molekulskom strukturom, predstavljaju jedinstvenu klasu kemijskih spojeva čija se primjena proteže od zaštite okoliša do razvoja tehnoloških inovacija.¹ Njihova sposobnost selektivnog vezanja različitih tvari, od teških metala do organskih molekula, temelji se na kombinaciji nekovalentnih interakcija i koordinacijske kemije. Ova svojstva čine ih nezaobilaznim alatima u borbi protiv ekoloških izazova, poput onečišćenja voda, tla i zraka. Mnogi makrociklički spojevi pokazuju sposobnost apsorpcije lako hlapljivih i plinovitih tvari te su pogodni za primjenu u različitim područjima ljudskog djelovanja, uključujući uklanjanje toksičnih tvari iz okoliša. U skupinu makrocikličkih spojeva ubrajamo i makrocikličke Schiffove baze koje se relativno jednostavno mogu sintetizirati reakcijama pogodnih diaminskih i dialdehidnih prekursora.² Potencijalna primjena *N,O*-donorskih makrocikličkih spojeva u ovom kontekstu može se povezati sa zajedničkim ciljem – očuvanje i zaštita okoliša. Njihova molekulska građa omogućava specifično vezanje određenih metalnih iona, čime se teški metali poput olova(II), srebra(I), žive(II), kadmija(II) i drugih mogu selektivno učinkovito ukloniti iz okoliša.^{3,4} Svakako treba istaknuti i primjenu u kontroli kvalitete zraka, gdje se u funkciji senzorskih materijala, mogu integrirati u sustave za praćenje koncentracije određenih zagađivača u okolišu. Inkluzijski spojevi nastaju ugradnjom jedne vrste molekula (molekula gosta) unutar strukture druge (molekula domaćina).⁵ Uobičajeno su makrociklički inkluzijski spojevi porozni, što omogućuje vezanje molekula gosta u poroznu strukturu putem različitih nekovalentnih interakcija (vodikove veze, van der Waalsove interakcije, hidrofobne interakcije). Temeljem određenih kriterija inkluzijske je spojeve moguće klasificirati u tri glavne skupine: koordinacijski inkluzijski spojevi, kavitandi i klatrati.⁶ Krunasti eteri⁷, kaliksareni⁸ i klatrati⁹ primjeri su spomenutih skupina spojeva, pri čemu se neki od ovih spojeva mogu svrstati i u više skupina. U prvoj se skupini posebno ističu krunasti eteri koji mogu stvarati inkluzijske komplekse s različitim molekulama gosta.⁶ U krunaste etere možemo ubrojiti i pojedine *N,O*-donorske makrocikličke spojeve. Najpoznatiji primjeri inkluzijskih spojeva s makrocikličkim spojevima su svakako kaliks(4)areni. Kaliksareni mogu stvarati inkluzijske spojeve sa odgovarajućim molekulama gosta, poput molekula alkohola, ketona ili drugih organskih spojeva.⁸ Ciklodekstrini, koji također spadaju u tu skupinu, se zbog svojih svojstava često koriste u pripravi inkluzijskih kompleksa.⁹ Cikličke molekule ciklodekstrina posjeduju hidrofobnu unutrašnjost i hidrofilnu površinu što im

omogućuje vezanje raznih molekula gosta, stvarajući inkluzijske komplekse.¹⁰ Na primjer, β -ciklodekstrin može stvarati inkluzijske komplekse s *N,O*-donorskim molekulama poput nekih vitamina, steroida ili farmaceutski važnih spojeva.⁹ Također, osim gore navedenih, makrocikličke Schiff-ove baze također mogu stvarati inkluzijske spojeve, što je ujedno i jedan od ciljeva doktorske disertacije. Primjer jednog takvog spoja je N4O4-donorska makrociklička Schiff-ova baza koja je korištena za apsorpciju joda.^{3,5} Inkluzijski spojevi imaju primjenu u raznim područjima, uključujući kemiju, znanost o materijalima i farmaceutiku. Često se proučavaju zbog svojih jedinstvenih svojstava i potencijalne primjene u prijenosu lijekova, katalizi i molekulskom prepoznavanju. Osim već gore navedenih svojstava i primjena, *N,O*-donorski makrociklički spojevi i prijelazni metali, stvaraju mononuklearne ili polinuklearne, kao i heteronuklearne koordinacijske spojeve. Važni čimbenici koji utječu na povezivanje metalnih iona i makrocikličkih sustava su: veličina i konformacija makrocikličkog prstena, broj, položaj i vrsta donorskih atoma, te funkcijske skupine vezane za kostur makrocikličkog prstena. Istraživanja su u početku najviše bila usredotočena na makrocikličke sustave s jednom vrstom donorskih atoma (*aza*, *oksa*, *tia*), a tijekom posljednjih nekoliko desetljeća intenzivirala su se i istraživanja makrocikličkih sustava s miješanim donorskim atomima. Svrha tih istraživanja je postizanje poboljšane selektivnosti za određeni kation u odnosu na makrocikličke sustave s jednom vrstom donorskih atoma. Rezultati tih istraživanja ukazuju da takvi makrociklički sustavi mogu stvarati spojeve s brojnim kationima prijelaznih metala.¹⁰ Ovaj istraživački rad posebno je usredotočen na *N,O*-donorske makrocikličke spojeve koje svrstavamo u skupinu makrocikličkih spojeva s miješanim donorskim atomima. Dosadašnja istraživanja ukazuju da se izrazita selektivnost za određeni metalni kation može postići postupnom promjenom položaja i vrste donorskih atoma, uz određene konformacijske prilagodbe. Također, struktura nekoordinirajućih dijelova makrocikla i metoda pripreme (direktna ili templatna sinteza) imaju značajan utjecaj na konačni oblik makrocikličkog sustava, uključujući i način nastajanja koordinacijskog spoja. *N,O*-donorski makrociklički spojevi predstavljaju važnu klasu spojeva u kojoj su dušik (N) i kisik (O) glavni donorski atomi za vezanje metalnih kationa. Kada je riječ o sintezi *N,O*-donorskih makrocikličkih spojeva, postoji nekoliko pristupa. Jedan od pristupa uključuje reakciju ciklokondenzacije odgovarajućeg amina i aldehida ili ketona u prisustvu katalizatora. U reakciji nastaju Schiff-ove baze, koje se mogu koristiti za sintezu koordinacijskih spojeva. Schiff-ove baze se dodatno mogu reducirati s natrijevim borhidridom pri čemu nastaju sekundarni amini koji se daljnjim reakcijama mogu prevesti u pendantne

makrocikličke spojeve. Pendantni makrociklički spojevi nastaju kada se na makrocikličku strukturu vežu dodatne funkcijske skupine (primjerice, karboksilne kiseline). Kada dolazi do interakcije s metalnim kationima, *N,O*-donorski makrociklički spojevi obično stvaraju stabilne komplekse s različitim koordinacijama, ovisno o uvjetima reakcije i karakteristikama metalnih kationa.

Glavni cilj eksperimentalnog dijela ove disertacije je sinteza, strukturna karakterizacija i ispitivanje funkcionalnih svojstava *N,O*-donorskih makrocikličkih sustava te njihovih koordinacijskih polimera i inkluzijskih spojeva. Rad se temelji na sustavnoj promjeni strukture dialdehidnih prekursora kroz promjenu položaja aldehidnih skupina (*ortho*, *meta*) i duljine alifatskog lanca (C3-C7), čime se omogućuje kontrola veličine makrocikla i ispitivanje utjecaja molekulskog dizajna na koordinacijska i supramolekulska svojstva pripremljenih spojeva. Primarni fokus u radu je bio na provedbi: (1) sinteze novih dialdehida, makrocikličkih Schiffovih baza i drugi makrocikličkih spojeva (sekundarni amini i pendantni makrocikli), (2) priprava inkluzijskih spojeva s plinovima i lako hlapljivim tekućinama, (3) dobivanje srebrnih koordinacijskih polimera te (4) razumijevanje odnosa strukture i funkcionalnosti pripremljenih spojeva naprednim metodama karakterizacije.

Dialdehidni prekursori (Do3-Do7, Dm4-Dm6) sintetizirani su reakcijama *orto*- i *meta*-hidroksi benzaldehida s α,ω -dibromiranim ugljikovodicima (C3-C7) u dimetilformamidu (DMF) uz kalijev karbonat (K_2CO_3) kao katalizator uz visoko iskorištenje reakcija (51–68 %). Kristalizacijom iz etanola ili sustava metanol/voda dobiveni su jedinični kristali pogodni za rendgensku difrakciju. Strukturna analiza pokazala je da dužina alifatskog lanca izravno utječe na konformaciju makrocikla. Pripremljeno je ukupno 5 makrocikličkih Schiffovih baza od čega su tri nepoznate molekulske građe. Dvije makrocikličke Schiffove baze korištene su za dobivanje inkluzijskih spojeva s plinovima (NH_3 , H_2S , SO_2 , Cl_2 i CO_2) te s lako hlapljivim alkoholima (metnaol, etanol, 2-propanol, 1-butanol) i koordinacijskih polimera sa srebrnim solima ($AgClO_4$, $AgPF_6$, $AgBF_4$ i $AgSbF_6$). Kompleksiranje Schiffovih baza sa srebrnim solima sintetizirani su koordinacijski polimeri ($mDo5 \times AgPF_6$, $mDo5 \times AgBF_4$) s visokim iskorištenjem reakcije (69–90 %). Obradom rezultata rendgenske strukturne analize potvrđen je nastanak 1D koordinacijskih polimera. Također, pokušana je provedba reakcija inkluzije većih molekula, tj. para lako hlapljivih krutina (npr. kamfor, naftalen), ali neuspješno. Taj pokušaj nam svakako ukazuje na neka ograničenja koja postoje kod primjene makrocikličkih sustava. Osim do sada navedenih reakcija, dobiveni su i novi makrociklički spojevi redukcijom

makrocikličkih Schiffovih baza (nastali su sekundarni amini) i reakcijama *N*-alkiliranja su pripravljena dva pendantna makrociklička spoja.

U ovom radu primarni cilj bio je istražiti utvrđene principe dizajna liganada kroz primjer makrocikličkih sustava te analizirati supramolekulske interakcije koje upravljaju samoorganizacijom molekula u kristalnom stanju. Primjenom rendgenske strukturne analize uspješno su okarakterizirane molekulske strukture pet novih dialdehidnih prekursora, jedne makrocikličke Schiffove baze, pet inkluzijskih makrocikličkih spojeva te četiri koordinacijska polimera. Dobiveni rezultati u značajnoj mjeri potkrepljuju postavke iz literature vezane uz kemiju makrocikličkih sustava – primjerice, utjecaj prostorne prilagodljivosti makrocikla na selektivnost vezanja te kritičnu ulogu nekovalentnih interakcija (poput van der Waalsovih sila) u stabilizaciji supramolekulskih struktura. Rezultati istraživanja doprinose razumijevanju ovog važnog područja kemije, istovremeno nudeći smjernice za razvoj novih materijala s primjenama u područjima kao što su kataliza, senzorski materijali i separacija plinova.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Makrociklički spojevi

Makrociklički spojevi predstavljaju važnu skupinu spojeva u kemiji. Sukladno IUPAC-ovoj definiciji ovi spojevi su cikličke makromolekule ili ciklički dio makromolekula koji imaju devet ili više atoma u prstenu.¹ S druge strane, ova definicija može se proširiti kada se makrociklički spojevi proučavaju kao potencijalni ligandi za koordinaciju metalnih iona. Takvim razmatranjem makrociklički spoj definiramo kao polidentatni ligand s najmanje devet atoma u prstenu, pri čemu su najmanje tri atoma donorska.¹¹ S obzirom na temu doktorske disertacije potonja definicija je prihvatljivija. Najčešće se koriste samo istovrsni donorski atomi i povijesno su prisutne dvije važne skupine, pri čemu prva obuhvaća spojeve s atomima dušika kao donorskim atomima. Motivacija znanstvenicima i glavna ideja vodilja je bila sinteza spojeva koji oponašaju porfirine, prirodne makrocikličke spojeve što je u konačnici i dovelo do brojnih istraživanja tijekom nekoliko desetljeća. Osnovna ideja bila je razviti makrocikličke ligande koji oponašaju porfirinski okvir, odnosno prirodni porfirinski makrociklički sustav, s ciljem stvaranja umjetnih spojeva koji mogu fizički i kemijski replicirati ključne karakteristike porfirina (preorganizacija oko metalnog centra, sposobnost inkluzije i koordinacije različitih metala). Ovaj pristup poslužio je kao katalizator za širi razvoj makrocikličkih liganda te koordinacijskih i supramolekulskih spojeva, što se može vidjeti u radu Changa i suradnika¹², te Harissona i suradnika¹³ o dizajnu makrocikličkih liganda i njihovom uključivanju u sustave inspirirane porfirinom (npr. metaloporfirini, klorini, bakteriorodopsini i izobakterioklorini). Druga skupina spojeva, sadrži isključivo atome kisika, a znatan doprinos istraživanju ovih spojeva dao je Charles Pedersen jer je 1967. uspio izolirati krunasti eter dibenzo-18-kruna-6 reakcijom benzen-1,2-diola i kloriranog ugljikovodika. Naime, Pedersen je početno želio sintetizirati diol spojen alifatskim lancem za kompleksiranje određenih metalnih iona. Nakon što je ustanovio da nusprodukt reakcije nije topljiv u alkoholima, ali jest topljiv u prisustvu kalijevih soli, Pedersen je shvatio da je spoj cikličke prirode i da bi metalni kation mogao biti koordiniran krunastim eterom putem ion-dipol interakcija.¹⁴ Nakon početnog uspjeha su uslijedila brojna istraživanja makrocikličkih spojeva te su postavljeni temelji moderne kemije makrocikličkih spojeva. Razvoj istraživanja makrocikličkih spojeva je usko povezan s

istraživanjem svojstava i moguće primjene samih spojeva.^{7,15} Kroz povijest otkrivena su mnoga svojstva te je i napravljena podjela samih makrocikličkih spojeva na osnovu nekoliko kriterija. Različite strukturne karakteristike i funkcionalnost makrocikličkih spojeva daju uvid u široki raspon primjene ovih spojeva u različitim granama znanosti i industrije. Detaljna klasifikacija omogućava znanstvenicima bolje razumijevanje svojstava i prilagodbu spojeva za određenu uporabu. Klasifikacija makrocikličkih spojeva može se provesti na osnovu nekoliko različitih kriterija, a to su: prema strukturnim karakteristikama, vrsti donorskih atoma i funkcionalnosti, primjeni u koordinacijskoj kemiji, stereokemiji, biološkoj aktivnosti i topljivosti.¹⁰ Prema strukturnim karakteristikama makrociklički spojevi se dijele na: monocikličke i policikličke, gdje u prve spadaju ciklički spojevi koji imaju prstenastu strukturu, a mogu biti heterociklički i/ili homociklički, ovisno od koliko različitih atoma je sačinjen prsten, dok se u policikličke spojeve svrstavaju makrocikli koji imaju spojene prstene, tj. prstene koji dijele dva ili više atoma (npr. dibenzo-18-kruna-6) koji dijele dva ili više atoma, zatim oni koji imaju prstene povezane preko mosta (biciklo[2.2.1]heptan) te spirociklički spojevi gdje su prsteni povezani putem zajedničkog atoma (npr. spiro [2. 2]pentan). Osim prema strukturnim karakteristikama makrocikli se mogu podijeliti i prema vrsti donorskih atoma, gdje je najčešća podjela na poliaza (donorski atomi dušika), polioksa (donorski atomi kisika), politia (donorski atomi sumpora), polifosfa (donorski atomi fosfora), makrocikličke spojeve i makrocikličke spojeve s mješovitim donorskim atomima.¹⁰ Prema prostornoj građi samih molekula može se napraviti dodatna klasifikacija makrocikličkih liganada na spojeve kao što su krunasti esteri, kriptandi, sferandi, karcerandi i kavitandi. Ova klasifikacija najviše uzima u obzir dizajn i strukturnu građu makrocikla.¹⁶ Zbog širokog spektra svojstava i potencijalne primjene makrociklički ligandi se mogu još podijeliti na kiralne i akiralne, na hidrofobne i hidrofilne, te na bio imitacijske (biomimetske) i farmakološke makrocikličke spojeve, ako se gleda njihova biološka primjena i aktivnost.

2.1.1. Metode sinteze makrocikličkih spojeva

Makrociklički spojevi, sa svojim jedinstvenim strukturama i funkcijama, igraju ključnu ulogu u modernoj kemiji. Njihova sinteza, međutim, zahtijeva dobru ravnotežu između termodinamičke stabilnosti i kinetičke kontrole, posebno zbog nepovoljne entropije koja prati stvaranje velikih cikličkih struktura i reakcije ciklizacije. U ovom su poglavlju opisane osnovne metode sinteze, njihovi mehanizmi, primjeri te praktične primjene.

2.1.1.1. Templatna sinteza (Sinteza s predlošcima)

Templatna sinteza može se provoditi koristeći katione ili anione kao predloške. Templatna sinteza je ključna metoda u preorganizaciji funkcijskih skupina liganada koje se orijentiraju u specifični prostorni raspored koji najviše pogoduje ciklizaciji. Ovakva preorganizacija i prostorno raspoređivanje je nužno za stvaranje makrocikličkih struktura prvenstveno iz razloga što se tako reaktivne grupe približavaju i orijentiraju na način da se povećava mogućnost odvijanja intramolekulske reakcije ciklizacije. Pri templatnoj sintezi s metalnim kationima kao predlošcima, postiže se stabilizacija reaktivnih međuprodukata prilikom same ciklizacije pri čemu se sprječavaju neželjeni ishodi reakcija, što u konačnici omogućava kontroliranu ciklizaciju i stvaranje željenih makrocikličkih liganada. U sintetskim postupcima dobivanja makrocikličkih liganada gdje se ne koriste metalni kationi kao predlošci koji bi prostorno usmjerili reaktante i stabilizirali intermedijere, prevladava intermolekulska polimerizacija ili oligomerizacija, gdje se umjesto željene cikličke strukture stvaraju dugi lanci ili mreže. Osim toga, nedostatak predloška onemogućuje kontrolu veličine prstena, što rezultira stvaranjem makrocikala različitih dimenzija, često nekompatibilnih s ciljanom primjenom. Također, slobodna rotacija veza i nedostatak stereokemijske kontrole mogu dovesti do stvaranja nepoželjnih strukturnih izomera ili stereoizomera, poput onih s alternativnim rasporedom funkcijskih skupina. Osim toga, reaktivni intermedijeri, poput anionskih ili polarnih skupina, bez elektrostatske stabilizacije metalnim kationima često su nestabilni i podložni razgradnji ili neželjenim reakcijama prije zatvaranja prstena. Nadalje, nepovoljna entropija koja prati stvaranje velikih prstena dodatno smanjuje prinos, jer se reaktivni krajevi molekula rijetko sreću u odgovarajućoj orijentaciji. Primjerice, u sintezi krunastih etera bez prisustva alkalijskih metala, prevladavaju linearni polietilenski produkti, dok u sintezi porfirina bez magnezijevih iona tetrapirolni se prekursori često oksidiraju umjesto reakcije ciklizacije.¹⁷ Metalni kationi, djelujući kao „molekulski kalupi”, rješavaju ove probleme preorganizacijom reaktanata u

optimalnu geometriju, stabilizacijom nabijenih intermedijera te smanjenjem entropije. Metalni centri imaju i dodatnu ulogu, a to je da olakšavaju i poboljšavaju nukleofilnost određenih grupa te aktiviraju i potiču stvaranje specifičnih veza, omogućavajući intramolekulske nukleofilne reakcije povoljnijima. Na primjer, koordinacija 2-hidroksifenil izocijanida na elektrofilni metalni centar olakšava ciklizaciju benzooksazolin-2-ilidenskih makrocikličkih liganada.¹⁸ Uporaba metalnih centara kao predložaka također može dovesti do selektivnog stvaranja specifičnih makrocikličkih liganada kontrolom samog puta sinteze i reakcije, favorizirajući određene reakcijske puteve nad drugima.^{18,19} Ta kontrola je izrazito važna u reakcijama kompleksiranja u kojima može nastati više produkata. Još jedna prednost primjene metalnih predložaka je da se time dobivaju veće iskorištenje reakcija i čistiji produkti u usporedbi s metodama bez predložaka, zbog precizne kontrole nad reakcijskim okruženjem i stabilizacije međuprodukta.^{18,20} Osim primjene metalnih atoma kao predložaka mogu se primjenjivati i različiti anioni za provedbu sinteze makrocikličkih liganada. Određeni anioni kao što su kloridni anioni mogu značajno povećati iskorištenje reakcije nastanka makrocikličkih spojeva. Ova spoznaja upućuje na to da anioni uveliko utječu na prostornu organizaciju prekursora sa otvorenim lancem gdje ga prevode u zatvorenu konformaciju, tj. pospješuje se ciklizacija. Anioni u ovom slučaju smanjuju energetska barijeru za stvaranje makrocikličkog produkta. Na primjeru kloridnih aniona može se pojasniti način djelovanja aniona u templatnim sintezama. Sam kloridni anion reagira s međuproduktom reakcije putem vodikovih veza, stabilizirajući ih i olakšavajući stvaranje makrocikličkog produkta. U radu Meshcheryakova i suradnika²¹ može se vidjeti da ta interakcija smanjuje nepovoljnu entropiju povezanu s procesom ciklizacije.^{21,22} Prisustvo klorida smanjuje energetska barijeru za stvaranje makrocikličkog produkta, što dokazuje povećana brzina reakcije uočena u istraživanju ovih reakcija. Kinetika reakcije pokazala je jasno povećanje brzine stvaranja određenog makrocikla s povećanjem koncentracije kloridnog aniona^{21,23}. Slično kao i kod primjene metalnih atoma kao predložaka, primjena aniona kao predložaka u templatnim sintezama pogoduje intramolekulskoj ciklizaciji nad intermolekulskom oligomerizacijom. Povećanje koncentracije određenih aniona omogućuje korištenje veće koncentracije reaktanata bez negativnog utjecaja na ukupni prinos reakcije. Ovo svojstvo svakako je korisno prilikom provedbe i ispitivanja sintetske primjene makrocikala.

2.1.1.2. Tehnike velikog razrjeđenja

U sintezi makrocikličkih spojeva svoju primjenu imaju tehnike velikog razrjeđenja koje se koriste za stvaranje cikličkih produkata, a ne linearnih polimera. To se postiže provođenjem reakcije pri vrlo niskim koncentracijama reaktanata, čime se smanjuje vjerojatnost međumolekulskih interakcija koje vode do polimerizacije, a istodobno se povećava vjerojatnost intramolekulske ciklizacije. Na primjeru reakcije katehola s 1,5-dikloro-3-oksapentanom glavni cilj je bio dobivanje dibenzo-18-kruna-6. Reakcija se provodi pod uvjetima velikog razrjeđenja kako bi se favoriziralo stvaranje makrocikla. Veliko razrjeđenje favorizira nastanak makrocikličkog produkta jer smanjuje vjerojatnost intermolekulskih u korist intramolekulskih reakcija. U vrlo razrjeđenim uvjetima, molekule reaktanata su toliko udaljene da je vjerojatnost da će dva kraja iste molekule doći u kontakt (intramolekulska ciklizacija) veća od vjerojatnosti da će jedna molekula reagirati s drugom (intermolekulska polimerizacija).²⁴ S druge strane, u koncentriranim otopinama, blizina molekula povećava učestalost sudara između različitih molekula, što dovodi do stvaranja polimernih lanaca ili oligomera. Ova pojava temelji se na entropijskoj prednosti: intramolekulsko zatvaranje prstena termodinamički je nepovoljnije (gubitak entropije zbog ograničenja rotacije), ali kinetički postaje dominantno pri niskim koncentracijama jer se izbjegava entropijski „kaos“ vezan za organizaciju više molekula u polimere. Dakle, razrjeđenje smanjuje kompeticiju između dva puta reakcije, favorizirajući ciklizaciju.²¹

2.1.1.3. Ciklooligomerizacija

Ciklooligomerizacija je vrsta kemijske reakcije u kojoj se male molekule, za koje su karakteristične višestruke veze poput alkena, alkina ili drugih kovalentnih spojeva s dvostrukim vezama te aromatski ili konjugirani sustavi, podvrgavaju nizu reakcija spajanja kako bi nastali ciklički oligomeri.²⁵ Same reakcije su najčešće katalizirane prijelaznim metalima i mogu uvjetovati stvaranje različiti cikličkih struktura ovisno o primijenjenim supstratima i reakcijskim uvjetima. Proces uključuje stvaranje metalocikličkih međuprodukata koji prolaze daljnju pregradnju i eliminaciju kako bi se dobili konačni ciklički produkti. Reakcije ciklooligomerizacije su važne u organskoj sintezi za stvaranje kompleksnih cikličkih molekula od jednostavnijih građevnih blokova.²⁶ Ova vrsta reakcija je višenamjenska i učinkovita metoda za sintezu cikličkih spojeva koji mogu posjedovati raznovrsna svojstva i strukturnu građu. Kroz različita znanstvena istraživanja i radove razmatrani su i proučavani različiti aspekti primjene ove sintetske metode. Maier i suradnici²⁷ su se u svom istraživanju usredotočili na sintezu

makrocikličkih spojeva na bazi tiofena primjernom oksidativne ciklooligomerizacije, pri čemu nastaju strukture s niskom i visokom simetrijom.²⁷ Osim toga Krakowiak u svom radu je razmatrao sinteze u jednom koraku različitih makrocikličkih spojeva, gdje je glavni naglasak istraživanja bio na učinkovitosti stvaranja više novih kovalentnih veza u jednom koraku.²⁸ U preglednom radu Saito opisana je katalizirana ciklooligomerizacija.²⁴ Farley i suradnici predstavili su i opisali katalitičku reduktivnu ko-ciklooligomerizaciju enona s metilenskim derivatima za dobivanje ciklopentana putem mehanizma koji uključuje metalocikličke spojeve.²⁶

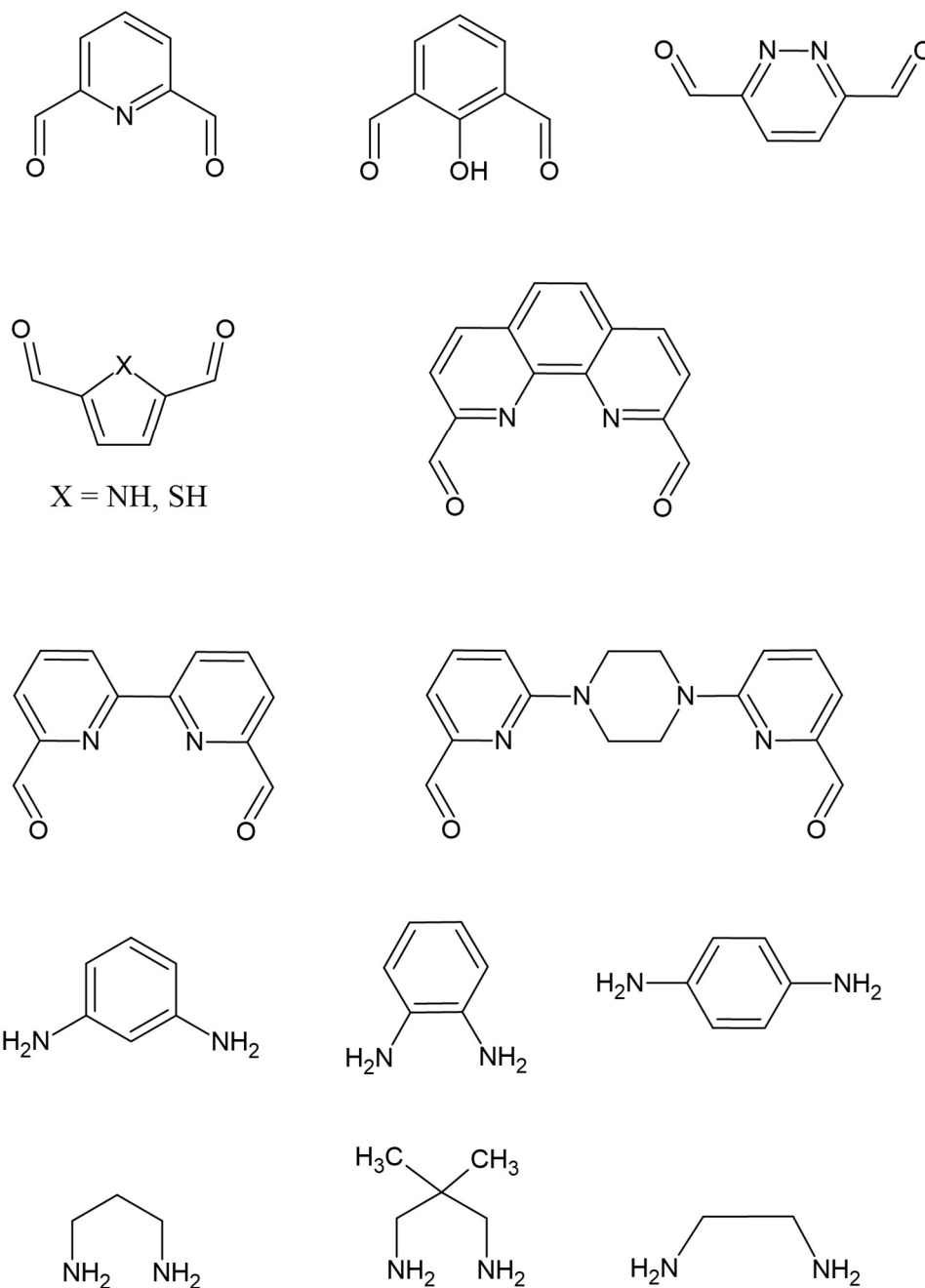
2.1.1.4. Bazno katalizirana kondenzacija

Bazno katalizirana kondenzacija predstavlja ključnu metodu za dobivanje makrocikličkih spojeva poput kaliksarena. Ova metoda temelji se na sposobnosti aromatskih jedinica poput fenola da pri bazičnim uvjetima stvaraju stabilne cikličke strukture, čija se veličina i svojstva mogu precizno kontrolirati. Reakcija započinje djelovanjem baze, poput natrijeva ili kalijeve hidroksida, na *p*-supstituirani aromatski sustav. Baza deprotonira fenol, stvarajući fenoksidni anion, koji je izrazito nukleofilan zbog negativnog naboja na atomu kisika. Ovaj anion zatim „napada“ karbonilni ugljik formaldehida te nastaje hidroksimetilni međuprodukt. Nakon eliminacije molekule vode, nastaju etilenski mostovi ($-\text{CH}_2-$) koji povezuju fenolne jedinice. Ponavljanjem ovih koraka dolazi do stvaranja cikličkih oligomera.²⁹ Važnu ulogu u određivanju strukture konačnog produkta imaju supstituenti na aromatskom prstenu. Elektron odvlačeći supstituenti, poput nitro-skupine ($-\text{NO}_2$), smanjuju reaktivnost fenola usporavajući reakciju, dok prostorno zahtjevni supstituenti, poput *tert*-butila ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), ograničavaju veličinu prstena potičući stvaranje manjih cikličkih struktura. Primjerice, kaliks[4]aren, koji sadrži četiri fenolne jedinice povezane metilenskim mostovima, često nastaje kao produkt kada se reakcija odvija u prisutnosti kationa metala koji djeluju kao predlošci za preorganizaciju prstena. S druge strane, reakcije bez takvih predložaka mogu dovesti do većih i fleksibilnijih struktura poput kaliks[6]arena ili kaliks[8]arena. Usporedimo li ovu metodu s drugim metodama, poput kiselo kataliziranih reakcija, možemo dodatno naglasiti prednosti ove vrste reakcija s obzirom na sami mehanizam. Dok kiseline potiču stvaranje linearnih polimera, baze omogućuju selektivnu cikličku oligomerizaciju stabiliziranjem nukleofilnih međuprodukata. Eksperimentalno, reakcije se obično provode u smjesi vode i polarnog organskog otapala (npr. dioksana) uz blago zagrijavanje ($50\text{--}80\text{ }^\circ\text{C}$), što ubrzava

kondenzaciju bez razgradnje osjetljivih skupina. Ovaj pristup ne samo da omogućuje sintezu kompleksnih makrocikličkih sustava već i otvara put prema dizajnu novih materijala s primjenama u medicini, ekologiji i naprednim tehnologijama. Kombinacija jednostavnosti i strukturne raznolikosti čini bazno kataliziranu kondenzaciju nezamjenjivom metodom u suvremenoj organskoj kemiji.

2.2. Makrocikličke Schiffove baze

Osnovni problem u sintezi makrocikličkih spojeva je činjenica da je u svakom kemijskom procesu preferirano intermolekulsko povezivanje kojim uobičajeno nastaju dimerne, oligomerne i polimerne kemijske vrste. Pri sintezi makrocikličkog spoja u određenom stupnju reakcije mora doći do ciklizacije, odnosno do intramolekulskog povezivanja. Upravo iz navedenog razloga, u posljednje vrijeme razvijaju se metode preparacije makrocikličkih spojeva pripremom imina odnosno Schiffovih baza i to direktnim reakcijama iz dialdehida i diamina.^{30,31} U tim reakcijama prekursori moraju biti dizajnirani na način da je u reakciji dominantan intramolekulski proces.^{31–33} Schiffove baze su spojevi s općom formulom $RR'C=NR''$ (gdje je $R'' \neq H$) i mogu se smatrati podklasom imina. Ovisno o svojoj strukturi, Schiffova baza može biti ili sekundarni aldimin (gdje su R ili R' atom vodika) ili sekundarni ketamin (gdje su oba R i R' različiti od vodika). Njihov naziv (Schiffova baza) potječe od Huga Schiffa, koji je prvi otkrio ovu vrstu spojeva. Postoji niz drugih specifičnih uobičajenih imena za Schiffove baze koje imaju određene strukturne elemente. Na primjer, Schiffova baza koja potječe iz anilina (gdje je R'' fenil ili supstituirana fenilna skupina) može se nazvati anilom, dok se bis-Schiffove baze često nazivaju *Salen* spojevima. Schiffove baze mogu se sintetizirati iz alifatskih ili aromatskih amina i karbonilnog spoja putem nukleofilne adicije, koja stvara hemiaminal, a zatim se dehidracijom dobije imin.^{11,34} Ova vrsta spojeva predstavlja značajnu skupinu makrocikličkih spojeva iz nekoliko osnovnih razloga među kojima se ističe jednostavna sinteza reakcijama samo-kondenzacije iz pogodnih formilnih, keto i amino prekursora. Najpoznatiji diaminski i dialdehidni prekursori pogodni za pripravu makrocikličkih Schiffovih baza su prikazani na slici 1.³⁵



Slika 1. Prikaz najčešće korištenih dialdehidnih i diaminskih prekursora za pripravu Schiff-ovih baza.³⁵

Makrocikličke Schiffove baze mogu sadržavati dodatne donorske atome u kosturu makrocikličkog prstena što ih čini pogodnim za daljnje reakcije kompleksiranja. Postupak sinteze Schiff-ovih baza je raznolik što omogućava primjenu više sintetskih puteva, kao što su direktna sinteza iz odgovarajućih prekursora ili alternativno templatna sinteza. Podliježu

reakcijama redukcije u sekundarne amine što u konačnici znatno povećava fleksibilnost sustava, a nastala sekundarna amino skupina pogodna je za reakcije adicije raznih funkcijskih skupina (npr. sinteza pedantnih makrocikala). Osim redukcije, ova vrsta spojeva ima široku mogućnost provedbe različitih stupnjeva samo-kondenzacije ([1+1], [2+2], [3+2], [4+4]).^{32,36–38} Makrocikličke Schiffove baze nastale ciklo-kondenzacijom aldehida i amina, stvaraju *N,O*-donorske spojeve koji su središnji element u izgradnji koordinacijskih polimera i proširenih mrežnih struktura. Manji makrociklički sustavi nastaju [1+1] samokondenzacijskom reakcijom. Primjerice, u radu Wanga i suradnika³³ opisano je izravno stvaranje diskretnih makrocikličkih jedinica u jednom koraku između dviju monomernih jedinica, pri čemu nastaje [1+1] kondenzirani produkt koji može poslužiti za daljnje reakcije s metalnim kationima i nastanak koordinacijskih polimera (KP). Treba naglasiti da je u današnje vrijeme dominantan način pripreme makrocikličkih spojeva upravo putem sinteze Schiffovih baza, no zbog određenih negativnih karakteristika (hidrolitička nestabilnost, reverzibilna dinamika veze, selektivno vezanje metalnih kationa) često se ti spojevi prevode u amine te se kao takvi koriste za određivanje stabilnosti kompleksa i selektivno vezanje metalnih kationa. Kao glavni problem Schiffovih baza može se navesti hidrolitička nestabilnost jer ograničava primjenu spojeva primjerice kao senzorskih materijala u vodenom mediju. Iminska veza (C=N) osjetljiva je na hidrolizu u prisutnosti vode ili kiselim uvjetima, što dovodi do razgradnje spoja na izvorne komponente – amin i karbonilni spoj. Ova nestabilnost čini ih neprikladnima za dugotrajnu upotrebu u vodenom mediju ili u sustavima gdje je pH promjenjiv. Kao jedan od primjera možemo uzeti to da u biološkim sustavima ili industrijskim procesima koji uključuju vodu, Schiff-ove baze brzo gube strukturni integritet i stabilnost, što značajno ograničava njihovu primjenu kao nosača lijekova ili katalizatora. Osim toga, Schiff-ove baze često pokazuju reverzibilnu dinamiku veze. Dok je reverzibilnost korisna u samoorganizaciji tijekom sinteze, ona može dovesti do neželjenih strukturnih promjena u gotovim materijalima. Primjerice, u metalo organskim mrežama (MOF-ovima) ili supramolekulskim kavezima, nestabilna iminska veza može uzrokovati urušavanje strukture pod utjecajem topline ili svjetlosti. Zbog ovih ograničenja, redukcija Schiffovih baza u amine postaje ključni korak u primjeni. Redukcijom iminske veze (npr. korištenjem natrijevog borhidrida ili katalitičkim hidrogeniranjem) dobivaju se odgovarajući amini, koji su kemijski stabilniji i otporniji na hidrolizu. Aminski derivati mogu se koristiti za proučavanje stabilnosti koordinacijskih kompleksa s metalnim ionima, budući da amini stvaraju čvršće i selektivnije veze. Kao primjer možemo uzeti u obzir analizu vezanja i

koordinacije metalnih kationa poput bakrovih (II) ili željezovih (III) kationa, gdje amini stvaraju čvršće i selektivnije koordinacijske veze od imina, čime nastaju termodinamički stabilniji kompleksi što je ključno za razvoj senzora ili katalizatora. Posebno je važno njihovo selektivno vezanje metalnih kationa. Makrocikli s aminskim skupinama, mogu biti dizajnirani za specifično vezanje iona.³⁹ Primjerice, makrociklički amini s prilagođenim šupljinama koriste se za ekstrakciju kationa lantanida iz otpadnih voda ili za izolaciju toksičnih iona poput kadmija iz okoliša. U medicini, takvi spojevi istražuju se kao nosači za ciljanu isporuku lijekova, gdje selektivno vežu željezove ili cinkove ione u tumorskim stanicama.

2.2.1. Prednosti sinteze makrocikličkih spojeva putem Schiffovih baza

Templatna sinteza makrocikličkih Schiffovih baza na temelju metalnih iona ima dva značajna nedostatka. Kao prvo, često ova sintetska metoda ne omogućuje sintezu makrocikličkih Schiffovih baza bez metala. Obično je metalni ion jako vezan u makrocikličnoj šupljini te je nemoguće izolirati slobodni ligand, a da pri tome ne razorimo njegovu strukturu. Vrlo često se prilikom izvođenja demetaliranja kompleksa provodi i redukcija iminske skupine $-C=R$ na $-CH_2-NHR$ skupine.^{40,41} Drugo, templatna sinteza iz dikarbonilnih spojeva i diamina obično daje simetrične makrocikličke komplekse. Da bi se dobile nesimetrične makrocikličke Schiffove baze, potrebno je koristiti druge polazne prekursore.⁴² U radu Andreza i suradnika⁴⁰ detaljno je opisana problematika ove prirode te koliko je zahtjevno u konačnici dobiti željeni rezultat. U njihovom radu predstavljeno je opsežno istraživanje složene višelektronske redoks-reakcije kobaltovih (Co(I), Co(II) i Co(III)) kompleksa s makrocikličkim tetradentatnim ligandima, Salophenima (Salophen = tetradentatna Schiffova baza koja se sintetizira kondenzacijom salicilaldehida (2-hidroksibenzaldehid) s o-fenilendiaminom. Struktura ove Schiffove baze uključuje dva fenolna atoma kisika i dva atoma dušika iz iminskih ($C=N$) skupina, što čini N_2O_2 donorski set pogodan za koordinaciju s metalnim centrima poput kobalta), s posebnim naglaskom na utjecaj kationa alkalnih metala na tijek redukcije te na interakcije reduciranih vrsta s ugljikovim dioksidom. Jedno od glavnih otkrića rada je značajan utjecaj iona alkalijskih metala kao protuiona na mehanizam redukcije. Znanstvenici su primijetili da jednoelektronska redukcija matičnog kompleksa $[Co(Rsalophen)]$ (gdje je $R=H$ ili metoksi skupina (OMe) ne daje ujednačene produkte kod svih kationa alkalijskih metala. Uporabom kalijevih iona dolazi do redukcije metalnog centra uz stvaranje $[CoI(Rsalophen)K]$ kompleksa, što ukazuje da se kobaltov kation reducira. Nasuprot tome, uporaba natrijevih

(Na⁺) ili litijevih (Li⁺) iona rezultirala je redukcijom liganda, a ne metalnog centra, stvaranjem dimernih kobaltovih(II) kompleksa poput [Co^{II}₂(bis-salophen)M₂] (M₂ označava priustnost dva kationa alkalijskih metala). U tim slučajevima, redukcija je zahvatila iminske skupine makrocikličkih Schiffovih liganda, potičući stvaranje novih ugljik-ugljik (C-C) veza između dvije skupine liganada. Za razliku od kalijevih iona, gdje se kobalt(II) reducira u kobalt(I), korištenjem natrijevih ili litijevih iona, elektroni se primarno prihvaćaju na ligandu, ostavljajući kobaltni centar u stabilnom Co(II) oksidacijskom stanju. Ova redukcija liganda pokreće ključnu transformaciju kompleksa gdje je njezin izravan rezultat nastanak nove ugljik-ugljik (C-C) veze. Ova se veza stvara između dva iminska ugljika, od kojih svaki potječe iz različite ^Rsalophen ili ^{OMe}salophen ligandne jedinice. Time se učinkovito spajaju dvije izvorno odvojene ligandne molekule u jednu, veću i povezaniju strukturu, označenu kao „bis-^Rsalophen“ ili „bis-^{OMe}salophen“ ligand. Kao izravna posljedica stvaranja ove nove C-C veze unutar liganda je nastanak dimerne strukture kompleksa. Budući da svaka izvorna ligandna jedinica veže jedan kobaltni centar, C-C veza koja spaja dvije ligandne komponente ujedno povezuje i dva kobaltna centra, stvarajući tako dimer. Daljnjim istraživanjem otkriveno je reverzibilno stvaranje i cijepanje C-C veza unutar strukture liganda. Ovaj korak poslužio je kao mehanizam za pohranu elektrona. Kod dimernih kobaltovih(II) kompleksa nastalih redukcijom liganda, te veze pokazale su dinamično ponašanje. Dvoelektronska redukcija [Co(^{OMe}salophen)] s natrijevim ionima omogućila je nastanak trinuklearnog kobalt(I)-kobalt(II)-kobalt(I) kompleksa, stabiliziranog anionskim ligandom s dvije C-C veze koje povezuju tri ^{OMe}salophen jedinice. Zanimljivo je za primjetiti da uklanjanje natrijevih iona kriptandnim agensom uzrokuje cijepanje ovih veza i stvaranje dinuklearnog kompleksa. EPR (Elektronska Paramagnetska Rezonancija od engl. *Electron Paramagnetic Resonance*) mjerenja su pokazala prisutnost kobalt(I) centra vezanog za radikalski anionski ligand, što potvrđuje redistribuciju ranije pohranjenih elektrona. Ova reverzibilnost C-C veza predstavlja značajan mehanizam za višelektronske transformacije, gdje redoks-aktivni ligandi djeluju kao „spremnici“ elektrona bez promjene oksidacijskog stanja metala. Provedena istraživanja ukazuju na to da se pažljivim dizajnom liganda i protuiona mogu stvoriti molekulski sustavi sposobni za složene redoks reakcije.⁴⁰ Za razliku od templatne sinteze direktna sinteza Schiffovih baza ističe se jednostavnošću i brzinom reakcije. Ova metoda uključuje kondenzacijske reakcije između aldehida i amina, što omogućava brzu i efikasnu produkciju makrocikličkih spojeva. To je od iznimne važnosti u kemijskim istraživanjima, gdje je brzina i učinkovitost često ključna za

napredak samog istraživanja. Osim toga, sinteza Schiffovih baza omogućuje postizanje visokog iskorištenja reakcija. Učinkovitost u stvaranju Schiffovih baza često dovodi do optimizacije uvjeta za ciklizaciju i nastanka ciljanih struktura. Ova visoka produktivnost smanjuje potrebu za ponovnim izvođenjem reakcija čime se štedi vrijeme i potrošnja reagensa. Glavna prednost je povećana selektivnost koja se postiže primjenom ove metode sinteze. Uporaba Schiffovih baza kao prekursora za dobivanje metalnih kompleksa omogućuje veću kontrolu nad reakcijskim uvjetima i cjelokupnim procesom sinteze. To rezultira smanjenjem nusprodukata, čime se olakšava izolacija i karakterizacija ciljanih spojeva. U konačnici ne treba izostaviti i funkcionalnu prilagodljivost Schiffovih baza što je također velika prednost prilikom odabira pravog i odgovarajućeg sintetskog puta za dobivanja makrocikličkih spojeva.^{41,42} Schiff-ove baze često sadrže različite funkcijske skupine, što omogućava promjene u kemijskoj reaktivnosti i svojstvima nastalih makrocikličkih spojeva. Ova prilagodljivost otvara nove mogućnosti za modifikacije u kasnijim fazama sinteze, čime se poboljšavaju svojstva konačnih produkata. Uz to, metoda sinteze makrocikličkih spojeva pomoću Schiff-ovih baza omogućuje stvaranje složenijih struktura, uključujući one koje sadrže dodatne donorske atome ili specifične strukture. Ova sposobnost može biti ključna za razvoj novih funkcionalnih materijala ili lijekova, čime se dodatno povećava važnost ove metode. Smanjenje ukupnog broja koraka u sintezi također predstavlja značajnu prednost koja se postiže pri korištenju Schiffovih baza. Naime, njihova kondenzacija iz aldehida i amina omogućuje izravno stvaranje makrocikličkih struktura, za razliku od templatnih metoda koje zahtijevaju dodatne postupke. Sukladno tome moguće je skratiti i pojednostaviti proces sinteze. Prednost sinteze makrocikličkih spojeva putem Schiffovih baza može se pripisati jednostavnosti, brzini reakcije, visokom postotku iskorištenja reakcije te povećanoj selektivnosti i funkcionalnoj prilagodljivosti. Ova svojstva su odlično objašnjena u radu Wanga i suradnika⁴³ te Changa i suradnika⁴⁴ gdje je opisana sinteza 2+2 ciklokondenzirane Schiffove baze korištenjem prikladnih dialdehida i diamina. Prethodna istraživanja su pokazala da je za sintezu takvih spojeva potrebna metoda velikih razrjeđenja ili templat.

2.3. *Primjena makrocikala kao inkluzijskih spojeva*

Inkluzijski spojevi predstavljaju spojeve specifične kristalne strukture koji su karakteristični po jedinstvenom rasporedu i interakcijama između molekula domaćina (engl. „host“) i molekula gosta (engl. „guest“). Ključni čimbenik u nastanku ovih spojeva i njihovoj stabilnosti jest

interakcija između molekule domaćina i gosta. Molekula domaćina obično ima šupljikavu (poroznu) strukturu koja omogućuje ugradnju molekula gosta. Ovaj odnos je ključan za razumijevanje funkcionalnosti i primjene inkluzijskih spojeva. Molekula domaćina obično posjeduje strukturiranu, rigidnu ili polurigidnu strukturu koja podržava nastanak šupljina ili kanala u kristalnoj strukturi.⁶ Stabilnost molekula gosta unutar te šupljine pojačana je zbog nekovalentnih interakcija, među kojima se ističu elektrostatske interakcije (vodikove veze), van der Waalove interakcije ($\pi \cdots \pi$ interakcije između aromatskih sustava) i hidrofobne interakcije. Među najvažnijim karakteristikama inkluzijskih spojeva je njihova sposobnost selektivnog vezanja specifičnih molekula gosta, koje ovisi o veličini, obliku i funkcijskim skupinama. Uspješno uklapanje molekula domaćina i gosta najviše ovisi o njihovoj prostornoj podudarnosti, odnosno veličina i oblik molekule gosta moraju biti usklađene s geometrijom šupljina u strukturi domaćina. Dodatno, prisutstvo komplementarnih funkcijskih skupina (npr. donorsko-akceptorski parovi) poboljšava vezanje, dok dulji hidrofobni dijelovi u molekuli gosta dodatno pojačavaju stabilnost putem hidrofobnih interakcija. Stabilnost inkluzijskog spoja uvelike je uvjetovana strukturom molekule domaćina gdje krute i rigidne strukture osiguravaju stabilno okruženje za gosta, a fleksibilni dijelovi domaćina mogu primati raznolike molekule. To ujedno može dovesti do smanjene stabilnosti ako uklapanje gosta nije idealno. Bitno je spomenuti i pojasniti kako termodinamički parametri, kao što su Gibbsova slobodna energija, entalpija i entropija, također utječu i na samu stabilnost. Negativna Gibbsova slobodna energija (ΔG) ukazuje na spontano i stabilno odvijanje procesa inkluzije molekula gosta, a entalpijski čimbenici, kao što su vodikove veze, pozitivno utječu na stabilnost. Povećana entropija, koja često proizlazi iz oslobađanja molekula vode (ili otapala) tijekom ugradnje molekula gosta, također može poboljšati stabilnost. Dodatni čimbenici poput temperature, tlaka i odabira otapala svakako se trebaju uzeti u obzir prilikom planiranja sinteze i pripreve inkluzijskih spojeva.⁴⁵ Visoka temperatura može nepovoljno utjecati na slabije interakcije, dok niže temperature povećavaju stabilnost smanjenjem molekulskog gibanja. Suprotno utjecaju temperature visoki tlakovi mogu olakšati stvaranje inkluzijskih spojeva jer povećanjem tlaka dolazi do povećanog gibanja čestica čime se povećava i broj međumolekulskih interakcija (sudara čestica). Odabirom odgovarajućeg otapala može se poboljšati stabilnost, jer odabirom otapala koja ne ometaju interakcije postiže se pozitivan učinak na poboljšanje stabilnosti, dok odabirom i uporabom onih otapala koja pogoduju kompeticiji za vezanje može dovesti do destabilizacije inkluzijskog spoja. Promjenom vrijednosti pH i ionske jakosti može se utjecati

na ionizacijsko stanje molekula domaćina i gosta, te na brzinu nastanka i disocijacije spoja. Različite vrste molekula domaćina koriste se za pripremu inkluzijskih spojeva, uključujući cikličke oligosaharide poput ciklodekstrina^{8,46,47}, te makrocikličke spojeve kao što su kaliksareni^{8,48,49}, kukurbiturili^{50,51}, krunasti eteri^{52,53}, zeoliti^{54,55} i makrocikličke Schiffove baze.^{2,5} Svaka od navedenih molekula domaćina ima posebna strukturna svojstva koja omogućuju ugradnju molekula gosta. Brzina nastajanja inkluzijskih spojeva također je od ključne važnosti, jer ovisi o dinamičkoj ravnoteži između kompleksiranih i nekompleksiranih oblika ovih spojeva te o kinetici procesa vezanja, tj. ugradnje molekula gosta. Strukturna fleksibilnost i rigidnost molekula domaćina mogu se značajno razlikovati.^{5,56} Ovisno o vrsti domaćina razlikuju se i određena svojstva inkluzijskih spojeva. U primjeru gdje su molekule domaćina kukurbiturili, ističe se velika rigidnost sustava, dok kod drugih, kao što su kaliksareni, do izražaja dolazi veća fleksibilnost. Slaganje i raspoređivanje unutar kristalne strukture molekula domaćina mogu dovesti do različitih strukturnih konfiguracija, kao što su inkluzije tipa kanala i kaveza. Primjerice, ciklodekstrini se mogu organizirati na način sličan složenim novčićima ili formirati kavezne strukture kroz unakrsno povezivanje (engl. „cross-packing“).^{6,56} Primjenom specifičnih analitičkih metoda (TG analiza, FTIR spektroskopija, NMR spektroskopija) može se dobiti dobar uvid u interakcije između domaćina i gosta na osnovu čega se može dobiti jasnija predodžba o strukturi inkluzijskog spoja. Važno je također napomenuti da na termodinamičku stabilnost ovih spojeva utječe duljina hidrofobnih dijelova unutar strukture molekula gosta i vrsta i jakost nekovalentnih interakcija. Inkluzijski spojevi se klasificiraju na polimolekulske, monomolekulske i makromolekulske inkluzijske spojeve. Specifične vrste inkluzijskih spojeva uključuju krunaste etere, kriptande, ciklofane, kaliksarene, ciklodekstrine, Schiff-ove baze, makrocikličke pendantne spojeve i kukurbiturile.⁶

2.3.1. *Monomolekulski inkluzijski spojevi*

U ovu skupinu inkluzijskih spojeva ubrajaju se oni spojevi gdje jedna molekula domaćina sa šupljinama ili kanalima inkapsulira molekule gosta. Ciklodekstrini su najzastupljeniji u ovoj skupini inkluzijskih spojeva. To su ciklički oligosaharidi koji se sastoje od 6 (α -ciklodekstrin), 7 (β -ciklodekstrin) ili 8 (γ -ciklodekstrin) jedinica glukoze.^{8,57} Zbog svoje specifične građe i veličine šupljina ove molekule mogu uhvatiti manje molekule gosta unutar svoje šupljine, čime se poboljšava topljivost, stabilnost i bioraspoloživost molekula gosta. Ova sposobnost nastaje zbog njihove jedinstvene strukture, koja ima hidrofobnu unutrašnjost i

hidrofilnu vanjsku stranu. Takva molekulska struktura omogućava ciklodekstrinima učinkovito vezivanje raznovrsnih molekula. Ciklodekstrini se posebno koriste u farmaceutskoj industriji za poboljšanje topljivosti i stabilnosti lijekova koji se slabo otapaju u vodi.⁵⁸ Osim što štite lijekove od degradacije, poboljšavaju njihovu bioraspoloživost i omogućuju kontrolirano oslobađanje aktivnih tvari. Primjeri uključuju lijekove poput Vfend® (vorikonazol) i Zeldox® (ziprasidon), koji koriste Captisol® (sulfobutil eter β -ciklodekstrin).⁵⁸ Osim farmaceutske primjene, ciklodekstrini se koriste i u prehrambenoj industriji za uklanjanje nepoželjnih spojeva, stabilizaciju okusa i maskiranje mirisa. Sveobuhvatnu primjenu nalaze i u proizvodima za osobnu njegu, gdje stabiliziraju aktivne sastojke. Ciklodekstrini se također mogu kemijski modificirati, što mijenja njihova svojstva i širi mogućnosti primjene. Primjerice, Bai i suradnici⁵⁹ su proveli modifikacije koje uključuju metilaciju, acetilaciju, selektivnu zamjenu i dodavanje funkcionalnih skupina radi poboljšanja topljivosti i sposobnosti vezanja.

2.3.2. Polimolekulski inkluzijski spojevi

Polimolekulski inkluzijski spojevi predstavljaju zanimljivu klasu materijala koja se odlikuje sposobnošću ugradnje molekula gosta unutar pora kristalne strukture koju tvore više molekula domaćina. Stvaranje ovih kompleksa često uključuje nekovalentne interakcije, poput vodikovih veza, van der Waalsovih sila i $\pi \cdots \pi$ interakcija, koje doprinose stabilnosti i funkcionalnosti spoja.⁶⁰ U stvaranju polimolekulskih inkluzijskih spojeva veliki utjecaj ima kombinacija termodinamičkih i kinetičkih čimbenika.^{61,62} Brzina nastanka kompleksnih spojeva može biti pod utjecajem difuzije molekula gosta u kristalnu strukturu domaćina, što može biti uvjetovano veličinom i oblikom gosta, kao i poroznošću materijala domaćina.⁶¹ Razumijevanje ovih mehanizama ključno je za optimizaciju sinteze i primjene polimolekulskih inkluzijskih spojeva u raznim područjima. Ova klasa inkluzijskih spojeva obuhvaća niz spojeva, primjerice klatrate^{9,60,63}, kavitande⁶⁰, inkluzijske spojeve s kanalima^{64,65} i inkluzijske spojeve na bazi uree.⁶⁶ Svaka od ovih vrsta pokazuje jedinstvena strukturna i molekulska svojstva koja omogućuju njihovu primjenu u raznim područjima poput znanosti o materijalima, kemije i nanotehnologije što ih u konačnici čini pogodnima za širok raspon primjene, uključujući skladištenje plinova, dostavu lijekova i katalizu.^{62,63}

2.3.2.1. Klatrati

Klatrati su poznati primjer polimolekulskih inkluzijskih spojeva karakterizirani svojom strukturom nalik kavezu. Ovi spojevi sastoje se od kristalne strukture domaćina, koja se obično sastoji od vode ili drugih malih molekula te molekule gosta unutar šupljina. Najpoznatiji klatrati su hidrati plina, koji nastaju kada molekule vode stvore kristalnu strukturu s ugrađenim plinovima, kao što su metan ili ugljikov dioksid.^{67,68} Stabilnost klatrata ovisi o čimbenicima poput temperature, tlaka i prirode molekula gosta, što ih čini predmetom opsežnih istraživanja u kontekstu skladištenja energije i znanosti o okolišu. Formacija klatrata određena je na temelju termodinamike i kinetike gdje je glavna odlika nastajanja klatrata entalpijski dobitak povezan sa stvaranjem vodikovih veza između molekula vode, koji nadmašuje entropijske učinke.⁶⁹ Ova ravnoteža između entalpije i entropije ključna je za razumijevanje uvjeta pod kojima klatrati mogu nastati i disocirati.

2.3.2.2. Kavitandi

Kavitandi su još jedna klasa polimolekulskih inkluzijskih spojeva koji oblikom nalikuju zdjeli (engl. „bowl-like“). Ovi spojevi obično se sintetiziraju iz organskih molekula rigidnije građe, kao što su kaliksareni ili rezorcinareni, koji posjeduju definiranu šupljinu za inkluziju molekula gosta.⁷⁰ Dizajn i oblik kavitanada omogućuje selektivno prepoznavanje i vezanje molekula gosta na temelju veličine, oblika i funkcijskih skupina, što ih čini vrijednim alatima u supramolekulskoj kemiji.⁶⁸ Ugradnja molekula gosta unutar kavitanada može biti pod utjecajem različitih čimbenika, uključujući polaritet molekula gosta, prisutnost funkcijskih skupina i prostornu orijentaciju molekula domaćina.^{60,61} Na primjeru istraživanja Chena i suradnika⁷¹ može se primjetiti da se selektivnost pri inkluziji malih organskih molekula, kao što su alkoholi ili amini, može postići modificiranjem funkcijskih skupina na kavitandima. Ova prilagodljivost povećava potencijalne primjene kavitanada u sustavima za dostavu lijekova, gdje je poželjno selektivno otpuštanje terapijskih agenasa.⁷¹

2.3.2.3. Inkluzijski spojevi s kanalima

Inkluzijski spojevi s kanalima karakterizirani su svojim izduženim, tubularnim strukturom koje stvaraju otvorene kanale kroz koje molekule gosta mogu prolaziti. Među ove materijale ubrajamo metalo organske mreže i zeolite, koji pružaju prazan prostor za ugradnju molekula gosta. Sposobnost kanalskih inkluzijskih spojeva da selektivno apsorbiraju i otpuštaju molekule gosta čini ih pogodnima za primjenu u separaciji plinova, skladištenju i katalizi.⁶⁵

Strukturna cjelovitost kanalskih inkluzijskih spojeva održava se koordinacijskim vezama ili kovalentnim povezivanjima između molekula domaćina, što zapravo omogućuje nastanak stabilnih struktura.⁶⁴ Molekule gosta mogu zauzeti specifične pozicije unutar kanala, što omogućava stvaranje jedinstvenih svojstava kao što su poboljšana vodljivost ili katalitička aktivnost. Nedavne inovacije u sintezi MOF-ova proširile su spektar dostupnih inkluzijskih spojeva s kanalima, za primjene u farmakologiji i katalizi.^{72,73}

2.3.2.4. Inkluzijski spojevi na bazi uree

Ova vrsta inkluzijskih spojeva predstavlja jedinstvenu podklasu polimolekulskih inkluzijskih spojeva, gdje molekule uree služe kao strukture domaćina za ugradnju molekula gosta. Sklonost uree ka stvaranju jakih vodikovih veza omogućava nastanak stabilnih mreža koje mogu koordinirati različite molekule gosta, uključujući male organske spojeve pa čak i veće biomolekule. Stvaranje inkluzijskih spojeva na bazi uree posebno je relevantno u kontekstu kristalizacije proteina i oblikovanja lijekova.^{66,74} Važnost primjene ovih spojeva očituje se u sposobnosti uree da stvara vodikove veze s molekulama gosta čime se povećava topljivost i stabilnost ugrađenih spojeva. Ova sposobnost uvelike otvara put ka istraživanju primjene inkluzijskih spojeva na bazi uree u farmaceutskoj industriji. Kao jedan od opisanih primjera primjene svakako je inkluzija teško topljivih lijekova unutar mreža inkluzijskih spojeva na bazi uree čime se poboljšava njihova bioraspoloživost i terapijsku učinkovitost.^{75,76}

2.3.2.5. Primjene polimolekulskih inkluzijskih spojeva

Jedna od najznačajnijih primjena polimolekulskih inkluzijskih spojeva je u području skladištenja i separacije plinova. Klatrati, se na primjer, intenzivno proučavaju zbog svog potencijala za pohranu metana i drugih plinova u čvrstom obliku, pružajući rješenje za izazove sigurnog skladištenja. Sposobnost selektivnog vezanja i otpuštanja plinova unutar klatratskih struktura nudi održiv pristup upravljanja energijom.^{68,76} Kanalski inkluzijski spojevi, posebice metalo organske mreže (MOFs), pokazuju veliki potencijal za separaciju plinova. Prilagodljiva veličina pora i kemijska funkcionalnost MOFs-a omogućuju selektivnu apsorpciju specifičnih plinova, što ih čini prikladnima za primjene poput hvatanja ugljikovog dioksida i skladištenja vodika. Razvoj naprednih materijala s prilagođenim svojstvima za separaciju plinova aktivno je područje istraživanja s implikacijama za ekološku održivost i energetske učinkovitost.⁷⁷ Inkluzije molekula gosta unutar polimolekulskih inkluzijskih spojeva ima značajni utjecaj na

sustave dostave lijekova.⁷⁸ Kavitandi i inkluzijski spojevi na bazi uree, posebno su istraženi zbog sposobnosti poboljšanja topljivosti i stabilnosti terapijskih agensa. Inkapsulacijom lijekova unutar ovih struktura mogu se postići kontrolirani profili otpuštanja lijekova i njihova poboljšana bioraspoloživost. Dizajn sustava za dostavu lijekova temeljen na polimolekulskim inkluzijskim spojevima omogućuje selektivno usmjeravanje prema specifičnim tkivima ili stanicama, smanjujući nuspojave i povećavajući terapijsku učinkovitost.⁷⁹ U radu Chena i suradnika istražen je potencijal kavitanda ka selektivnom otpuštanju antitumorskih lijekova kao odgovor na specifične podražaje, poput promjene vrijednosti pH ili prisutnosti određenih biomolekula.⁷¹ Ovaj ciljani pristup predstavlja značajan napredak u području dostave lijekova. Polimolekulski inkluzijski spojevi također imaju svrsishodnost i u području katalize. Jedinstvena strukturna svojstva inkluzijskih spojeva s kanalima, poput MOFs-a, omogućava stvaranje katalitičkih mjesta unutar porozne strukture. Ovaj dizajn omogućuje razvoj heterogenih katalizatora s poboljšanom aktivnošću i selektivnošću. Sposobnost kontrole prostornog rasporeda katalitičkih mjesta unutar strukture domaćina može dovesti do poboljšane učinkovitosti reakcije.^{74,80} Ovi spojevi su ključni u suvremenoj supramolekularnoj kemiji jer pokazuju izrazito dobra svojstva, gdje se najviše održava kombinacija visoke makromolekulske stabilnosti spoja s finom kontrolom pripreme na molekularnoj razini. Ova svojstva svakako doprinose uporabi ovih spojeva u katalizi i biomedicini.⁸¹ U budućnosti, istraživanje makromolekularnih inkluzijskih spojeva usmjerit će se na dizajn „pametnih“ materijala koji reagiraju na podražaje poput vrijednosti pH, svjetla ili temperature.⁸²

2.4. *Kemija koordinacijskih spojeva*

Koordinacijska kemija je važno područje kemije koje se bavi proučavanjem interakcija između metalnih iona i liganada, što dovodi do stvaranja koordinacijskih kompleksa i polimera. Ključni pojmovi i sam koncept koordinacijske kemije obuhvaća nekoliko važnih elemenata kao što su prije svega ligandi i metalni ioni. Ligandi su zapravo molekule ili ioni koji mogu donirati elektronski par metalnom kationu kako bi nastala koordinativna veza. Metalni ion djeluje kao Lewisova kiselina (akceptor elektronskog para), dok ligandi djeluju kao Lewisove baze (donori elektronskog para). Sukladno tome ligandi se mogu klasificirati prema broju donorskih atoma koji sudjeluju u stvaranju veza s metalnim ionima. Na osnovu takve podjele možemo razlikovati monodentatne ligande koji mogu otpustiti jedan elektronski par, a primjer takvih liganada su amonijak (NH_3) ili kloridni ion (Cl^-). Bidentatni ligandi, poput etilendiamina, mogu

donirati dva elektronska para iz dva donorska atoma te polidentatni ligandi mogu donirati više elektronskih parova iz više donorskih atoma, primjerice etilendiamintetraoctena kiselina (EDTA). U koordinacijskoj kemiji svakako jedan od bitnih elemenata je i razumijevanje koordinacijskog broja koji se odnosi na broj ligandnih donorskih atoma koji su izravno povezani sa središnjim metalnim ionom, a uobičajeni koordinacijski brojevi su 4 i 6, no mogući su i veći brojevi. Razumijevanje strukture te istraživanje svojstava kompleksnih spojeva najviše ovisi o geometriji kompleksa, odnosno razumijevanju prostornog rasporeda liganada oko središnjeg metalnog iona. Uobičajene geometrije uključuju linearnu geometriju s koordinacijskim brojem 2 (primjerice, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$), tetraedarsku geometriju s koordinacijskim brojem 4 ($[\text{ZnCl}_4]^{2-}$), kvadratno-planarnu geometriju s koordinacijskim brojem 4 ($[\text{PtCl}_4]^{2-}$) te oktaedarsku geometriju s koordinacijskim brojem 6 ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$). U koordinacijskoj kemiji pojavljuje se i fenomen kelacije. Kelatni efekt javlja se kada polidentatni ligand stvara više veza s jednim metalnim ionom, što dovodi do stvaranja prstenaste strukture. Ligandi koji keliraju mogu stvarati vrlo stabilne komplekse. Koordinacijski spojevi također mogu pokazivati različite tipove izomerizma, uključujući geometrijski izomerizam, koji se razlikuje prema prostornom rasporedu liganada (npr. *cis*- i *trans*- izomeri), te optički izomerizam (enantiomeri).¹⁰ Kada govorimo o stabilnosti koordinacijskih spojeva, ona sama ovisi o različitim čimbenicima koji uključuju svojstva metalnog iona (ponajprije međuodnos naboja i radijusa), svojstva liganada te ukupni naboj kompleksa. Stabilnost se kvantificira kroz konstantu stabilnosti (K_{st}), koja označava koliko se dobro vežu ligand i metalni kation.^{10,83} Istraživanje koordinacijskih spojeva, a prvenstveno koordinacijskih polimera (KP) privlači veliku pažnju u znanstvenim krugovima zbog raznolikih strukturnih motiva i potencijalnih primjena u raznim područjima, uključujući katalizu,⁸⁴ pohranu plinova^{5,85} i znanost o materijalima.^{85,86} Jedan od ključnih pogleda istraživanja u koordinacijskoj kemiji je proučavanje i razumijevanje uloge liganada u određivanju strukture i svojstava nastalih kompleksa. Ligandi se mogu klasificirati prema svojoj dentantnosti (broju koordinacijskih mjesta koja posjeduju) i fleksibilnosti. Na primjer, kruti ligandi često dovode do stvaranja dobro definiranih struktura, dok fleksibilni ligandi mogu prilagoditi svoju konformaciju, omogućujući veću raznolikost koordinacijskih geometrija.⁸⁴ Ova prilagodljivost je iznimno važna pri dizajnu koordinacijskih polimera sa ciljanim svojstvima. Na provedbu sinteze koordinacijskih polimera veliki utjecaj ima nekoliko čimbenika, među kojima su svakako izbor metalnog iona, priroda liganada te odabir uvjeta reakcije. Na primjer, korištenje polikarboksilatnih liganada često dovodi do nastanka poroznih

koordinacijskih polimera (PKP) koji pokazuju veliku aktivnu površinu, što ih čini pogodnima za primjene u apsorpciji^{5,10} i separaciji plinova.⁸⁵ Dodatno, uvođenje steričkih efekata kroz dizajn liganda može značajno utjecati na reaktivnost i stabilnost koordinacijskih kompleksa.^{3,10} Nedavni napredak u koordinacijskoj kemiji također je doveo do daljnjeg razvoja metalo-organskih mreža (MOF), koji su zapravo podklasa trodimenzijskih (3D) koordinacijskih polimera koje karakterizira poroznost.⁶⁰ Primjena MOFs-a je objašnjena detaljno u prethodnom poglavlju, ali svakako je važno za naglasiti njihovu iznimnu važnost kako u temeljnim istraživanjima, tako i u praktičnim primjenama.^{10,64,65} Strukturna raznolikost ovih materijala pod utjecajem je različitih čimbenika, uključujući izbor metalnih centara, dentantnost liganda i koordinacijsku geometriju, koja se može prilagoditi za postizanje ciljanih karakteristika.^{3,87} Kao zanimljivo područje koordinacijske kemije ističe se koordinacijska kemija prijelaznih metala, poput cinka i bakra. Ovo područje je u velikoj mjeri predmet opsežnog istraživanja zbog jedinstvenih električnih svojstava i katalitičkih sposobnosti elemenata koji pripadaju ovoj skupini.⁸⁸ Na primjer, sinteza koordinacijskih spojeva koji uključuju cink i imidazolne ligande pokazala je obećavajuće rezultate u razvoju polimernih mreža s potencijalnim primjenama u medicinskoj kemiji i znanosti o materijalima.⁸⁹ Istraživanje triazaciklononana kao makrocikličkog liganda za biomimetičke primjene ukazuje na svestranost koordinacijskih kompleksa u oponašanju bioloških procesa.⁹⁰ Schiffove baze, koje se pripremaju reakcijama kondenzacije primarnih amina s karbonilnim spojevima, pokazuju širok spektar načina koordiniranja te se iz tog razloga i koriste se raznim katalitičkim procesima.⁹¹ Njihova sposobnost stabiliziranja različitih oksidacijskih stanja metalnih iona čini ih važnima u sintezi novih koordinacijskih spojeva s jedinstvenim svojstvima.^{10,90}

2.4.1. Koordinacijski polimeri i njihova strukturna građa

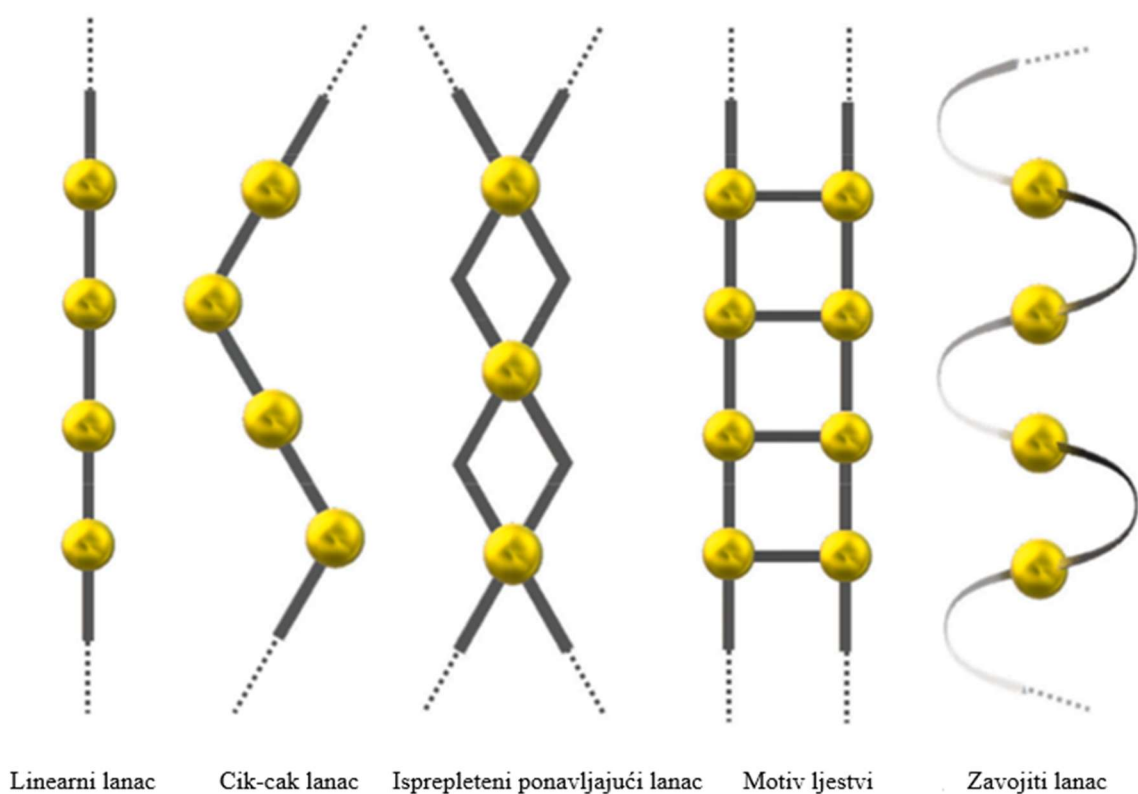
Koordinacijski polimeri (KP) predstavljaju važnu poveznicu između anorganske i organske kemije, gdje su metalni centri međusobno povezani organskim ligandima kako bi stvorili proširene 1D, 2D i 3D strukture. Različiti čimbenici utječu na kristalnu strukturu i svojstva ovih materijala, uključujući prirodu metalnih centara, korištene ligande i utjecaj protuiona. Makrociklični ligandi igraju ključnu ulogu u nastanku i stabilizaciji koordinacijskih polimera jer se obično sastoje od više koordinacijskih mjesta čime se olakšava vezanje za metalne ione. Ligandi mogu biti različiti, poput, nesupstituiranih makrocikličkih struktura ili onih s dodatnim donorskim funkcionalnostima (primjerice pendantni makrocikli), što značajno

utječe na dimenzionalnost i strukturne značajke polimera. U nedavno objavljenom preglednom radu Balića i Đilovića¹⁰ naglašena je uloga i važnost *egzo*-koordiniranih nesupstituiranih makrocikličkih liganada u sintezi koordinacijskih polimera. Izbor metalnog centra je među najvažnijim, ako ne i presudnim koracima u sintezi ovih spojeva. Primjerice, polimeri koji nastaju u reakcijama bakrovih(I) iona i specifičnih makrocikličkih liganada mogu biti različitih dimenzionalnosti. Reakcije koje uključuju veće *S*-donorske makrocikličke ligande i bakrove(I) ione usmjeravaju tijekom reakcije ka nastanku dvodimenzijske (2D) koordinacijske polimerne strukture. Na osnovu toga je vidljivo da intrinzična svojstva liganda utječu na smjer odvijanja reakcije. Također, interakcija srebrovih(I) kationa s različitim anionima i ligandima može rezultirati nastankom raznovrsnih polimernih struktura, ukazujući na to da specifično koordinacijsko okruženje i anionski utjecaj značajno modificiraju konačni produkt.^{3,10} Kada se govori o koordinacijskim polimerima često zanemarujemo protuione koji također imaju značajnu ulogu u strukturnoj organizaciji koordinacijskih polimera. Njihova veličina, građa i naboj mogu utjecati na interakcije između metalnog iona i molekule liganda, čime se može promijeniti raspored metalnih iona i dimenzionalnost polimera. Veći protuioni mogu otežati stvaranje veza između metala i liganda, čime se zapravo potiče nastanak diskretnih kompleksa ili polimera niže dimenzionalnosti (1D). Nadalje, kada se govori o različitim strukturnim svojstvima koordinacijskih polimera (KP) s nesupstituiranim *egzo*-makrocikličkim ligandima nužno je obuhvatiti i pojasniti nekoliko ključnih čimbenika koji utječu na oblik i strukturu ovih složenih kemijskih spojeva. Prvo se treba uzeti u obzir i razmotriti dimenzionalnost KP-ova, pri čemu se analiziraju njihovi 1D, 2D i 3D oblici.⁹² Dimenzionalnost ovih polimera ovisi o koordinacijskim preferencijama metalnih iona, strukturnim karakteristikama liganda te prisutnosti aniona i molekula otapala. Koordinacijski polimeri pokazuju različite strukturne motive, kao što su: linearni lanci, cik-cak lanci, kružni lanci, strukture u obliku ljestvi, zavojiti lanci, motivi kvadratnog, romboidnog, pravokutnog oblika, motivi rešetke u obliku saća te motivi nalik zidu od cigli (engl. „brick-wall“), riblje kosti, dijamantnih mreža, kvarcnih mreža i mreža s topologijom plošno centrirane kocke.

2.4.2. Topologija koordinacijskih polimera

Najjednostavniji 1D oblik, ali ne i najčešći je linearni lanac (slika 2), koji se obično uočava u slučaju rigidnih ditopičnih liganada poput piridina i tereftalne kiseline. Češći 1D oblik je oblik takozvanog cik-cak lanca. U ovom obliku, jedan tip organskog liganda povezuje

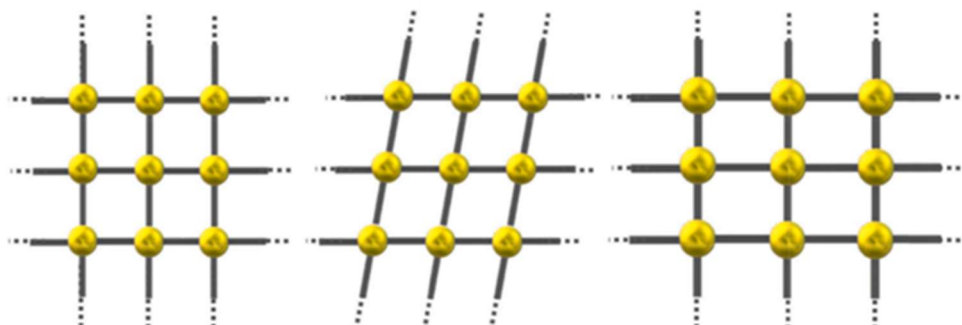
metalne katione ili klastere, pri čemu sam ligand naizmjenično mijenja smjer između susjednih metalnih centara, stvarajući u konačnici već spomenuti cik-cak supramolekulski motiv. Često se susreće i 1D oblik isprepletenog ponavljajućeg lanca u koordinacijskim polimerima koji sadrže metalne katione koji preferiraju oktaedarsku koordinaciju (kao što su bakrovi(II), cinkovi(II), manganovi(II) ioni) i različite donorske ligande poput bipiridina i tetrakarboksilne kiseline (benzofenon-4,4-dikarboksilne kiseline). Ovaj oblik lanca se često još klasificira kao motiv dvostrukog lanca ili motiv vrpce. U polimernim struktura sa halogenim mostovima, čest je i 1D motiv ljestava. S druge strane, oblik heliksa (zavoјiti lanac) je 1D oblik koji najčešće ovisi o strukturi i konformaciji liganda. Ovaj se motiv obično uočava kada se u sintezi koriste visoko fleksibilni multi-donorski ligandi.¹⁰



Slika 2. Prikaz 1D motiva koordinacijskih polimera (Zlatno žute kugle predstavljaju metalni kation, dok crni štapići predstavljaju ligande). Slika je preuzeta i izmijenjena iz preglednog rada Balića i Đilovića.¹⁰

Topologiju 2D i 3D polimera moguće je opisati kao mreže postojećih poznatih anorganskih struktura. Takve mreže obično se konstruiraju kao beskonačni niz čvorova

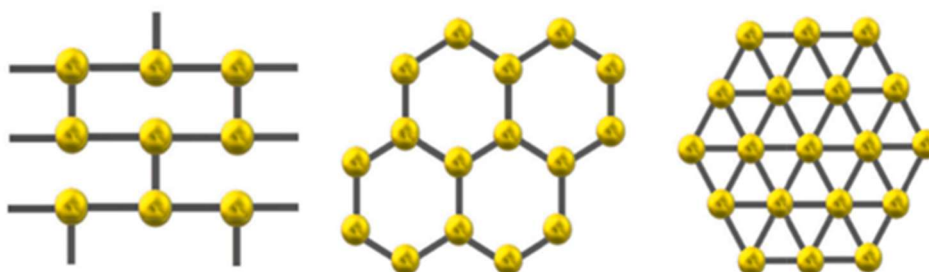
(metalni kationi ili klasteri) povezanih ligandima. U najčešćim oblicima ove vrste polimera, čvorovi su povezani šesterostruko (trokut), četverostruko (kvadrati) ili trostruko (heksagoni). Klasifikacija koju je razvio Wells opisuje ovakve mreže koristeći (n, p) simbole, gdje je (n) veličina najmanjeg kružnog motiva, a (p) povezanost čvora (primjerice (4, 4) mreža predstavlja kvadratni motiv u kojem je svaki čvor povezan s četiri veze). Kada je u strukturi koordinacijskih polimera prisutno više od jedne vrste čvora za opisivanje se koriste Schläflijevi simboli. Na primjer, simbol 4.6^2 opisuje čvor koji je povezan četverostrukim i šesterostrukim motivima. 2D i 3D mreže se najčešće opisuju troznamenkastim simbolima implementiranim u pravilima imenovanja u skladu s *Reticular Chemistry Structure Resource* (RCSR).^{93,94} RCSR imenovanje uključuje i Wellsove i Schläflijeve simbole. Na primjer, *hxl* topologija opisuje se (3,6) Wells simbolom i 3^6 Schläfli simbolom, ili se jednostavno naziva heksagonskom rešetkom. U nekim slučajevima, isto nazivlje može se koristiti za geometrijski različite mreže. Primjerice, trostruko povezani čvorovi opisuju koordinacijsku geometriju svih trikoordiniranih metalnih centara. Zbog toga različiti motivi kao što su saće, „brick-wall“ motiv i motiv riblje kosti prikazuju istu topologiju. Ovi geometrijski različiti motivi koji pripadaju istoj topologiji nazivaju se supramolekulski izomeri. Najčešći 2D oblici predstavljeni su na slici 3.



Kvadratna mreža

Romboidna mreža

Pravokutna mreža



Mreža u obliku zida od cigli

Mreža u obliku saća

Heksagonska mreža

Slika 3. Prikaz 2D koordinacijskih polimernih oblika (Zlatno žute kugle predstavljaju metalne katione, a crni štapići predstavljaju ligande ili anione). Slika preuzeta i izmijenjena iz preglednog rada Balića i Đilovića.¹⁰

Najjednostavniji 2D oblik je kvadratna mreža (*sql*). Ovaj oblik se često pronalazi u koordinacijskim polimerima s oktaedarski koordiniranim metalnim ionom. U ovim koordinacijskim polimerima, ekvatorijalne položaje u oktaedru zauzimaju atomi donora liganda, dok su aksijalni položaji zauzeti protuionima ili molekulama otapala. Slični oblici po karakteristikama su 2D romboidna mreža i pravokutna mreža. Kod ovih oblika, koordinacija liganada suštinski je ista kao u kvadratnoj mreži, uz neke manje razlike u konformaciji samog liganda ili u L–M–L valentnim kutovima. To može rezultirati produljenjem ili deformacijom regularne mreže. Druga modifikacija 2D oblika promatra se kada je metalni ion koordiniran s tri liganda u T-geometriji oko metalnog centra. Ova koordinacija rezultira mrežom sačastog oblika (*hcb*), oblikom „brick-wall“, te oblikom riblje kosti i drugim manje uobičajenim oblicima. Raznolikost i broj mogućih 3D oblika u koordinacijskim polimerima su neograničeni. Neki česti oblici su dijamantska mreža (*dia*), kvarcna mreža (*qtz*), mreža oblika plošno centrirane kocke (*fcu*) i mnogi drugi. Osim toga, 3D koordinacijski polimeri često se opisuju kao interpenetrirani sustavi, što dodatno komplicira klasifikaciju 3D oblika. Različiti strukturni oblici koordinacijskih polimera omogućavaju kontrolu strukture, morfologije i svojstava ovih materijala. Na primjer, linearni lanci mogu se koristiti za stvaranje 1D materijala s visokom fleksibilnošću, dok se heliksi mogu koristiti za stvaranje kiralnih materijala s jedinstvenim optičkim svojstvima. KP u obliku listova se mogu koristiti za stvaranje materijala s visokim omjerom površine i volumena, dok se trodimenzijske mreže mogu koristiti za stvaranje poroznih materijala s visokim kapacitetom adsorpcije (poput MOF-ova).¹⁰

2.4.3. Koordinacijski polimeri s makrocikličkim ligandima

Osim primarne primjene makrocikličkih liganada za selektivnu adsorpciju ili detekciju određenih kemijskih vrsta, također se mogu koristiti kao kompleksirajući agensi u koordinacijskoj kemiji. Neki značajni čimbenici koje treba uzeti u obzir pri dizajniranju makrocikličkih liganada su prije svega veličina makrocikličkog prstena, bazičnost i orijentacija donorskih atoma te induktivni i sterički efekt.^{10,19}

2.4.3.1. Veličina makrocikličkog prstena

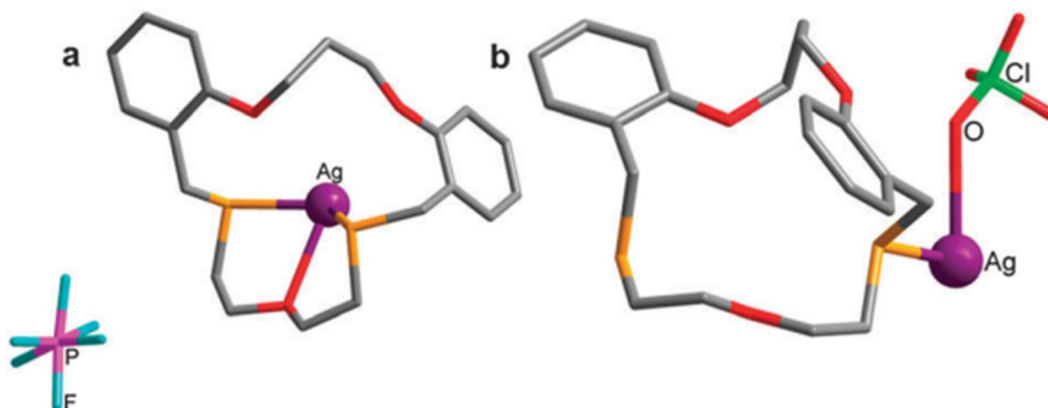
Zbog cikličke prirode, makrocikličke molekule su manje prilagodljive metalnom kationu u odnosu na acikličke molekule, a veličina slobodnog veznog prostora mora odgovarati veličini (radijusu) metalnog kationa (koncept najbolje prilagodbe).^{10,92} Postoji mnogo primjera u kojima se opisuje ovisnost konstante stabilnosti (K_{st}) o veličini slobodnog veznog prostora liganda i veličini metalnog kationa, a najbolja korelacija uočena je za metalne katione alkalijskih elemenata i kriptande.⁹⁵ Ovisnost K_{st} o veličini slobodnog veznog prostora za ligande i veličini metalnih kationa bit će izraženija kod rigidnih liganada i liganada gdje je vezni prostor zatvoren u sve tri dimenzije, poput kriptanda i sferanda.⁹⁶ S druge strane, fleksibilni ligandi mogu biti sposobni donekle kompenzirati ovu ovisnost. Zbog tog razloga, fleksibilni ligandi mogu vezati više različitih kationa ili drugih kemijskih vrsta, ali to čine s manjom selektivnošću. Postoje dvije mogućnosti ako dođe do nesklada u gore navedenim parametrima, tj. ovisnosti K_{st} o veličini slobodnog veznog prostora. Prvo, kada je ligand rigidne građe, a metalni ion prevelik, postoji velika vjerojatnost da će se formirati *egzo*-koordinirani makrociklički kompleks gdje metalni ion veže dva ili više liganada, ili ukoliko se to ne dogodi može nastati „sendvič“ kompleks (engl. „sandwich complex“ - Ovi ligandi obično imaju π -sustav (npr. aromatske prstenove) koji stvaraju jaku vezu s metalom putem metal $\cdots\pi$ interakcija).⁹⁷ Osim toga, polimetalni kompleksi mogu nastati kada je metalni kation premalen, ali postoji dovoljan broj donorskih atoma s optimalnim prostornim rasporedom, kao što je to uočeno u Robsonovim makrociklima,^{98,99} Međutim, ako se koriste fleksibilni ligandi i ako dođe do nesklada u radijusima metalnog kationa i veličini šupljine, može se formirati *endo*-makrociklički kompleks, ali s manjom konstantom stabilnosti kompleksa.⁹⁹

2.4.3.2. Svojstva donorskih atoma (HSAB princip)

Uobičajeno je da makrociklički sustav uključuje N, S i O donorske atome. U slučaju makrocikličkih spojeva, to su sekundarna amino skupina ili iminska skupina (N), eterska skupina (O) i *tia* eterska skupina (S). Prema HSAB principu, sekundarna amino skupina i iminska skupina su granične baze, *tia* eterska skupina je slaba baza, a eterska skupina je jaka baza. Slabe baze pokazuju afinitet za vezanje slabih kiselina (neki prijelazni metalni kationi i elementi *p*-bloka), dok jake baze pokazuju afinitet za vezanje jakih kiselina (kationi prve i druge skupine periodnog sustava elemenata). HSAB princip može se koristiti u dizajniranju *endo*-makrocikličkih liganada kako bi se povećala stabilnost i selektivnost određenog kompleksa.

2.4.3.3. Orijentacija donorskih atoma

Utvrđeno je da se elektronski parovi donorskih atoma mogu orijentirati prema unutra (*endo*-konformacija) ili prema van (*egzo*-konformacija) (slika 4). Konformacija nekoordiniranog liganda i položaj donorskih atoma ovisit će prvenstveno o samoj konformaciji makrocikličkog prstena. Uobičajeno je da metalni kation uzrokuje konformacijske promjene liganada kada se veže, čime se potiče stvaranje stabilne veze.^{100,101} Prisutnost metalnog kationa inducira proces konformacijske promjene, ali ovo stanje nije uočeno kod svih kationa i može se povezati s drugim parametrima, kao što su preferirani koordinacijski broj i geometrija metalnog kationa. Kod rigidnih spojeva konformacijske promjene se ne uočavaju, odnosno ti spojevi nemaju mogućnost konformacijskih promjena.¹⁰⁰



Slika 4. Primjer a) *endo*- i b) *egzo*-načina vezanja srebrovog(I) iona kod oksa-tia makrocikličkih liganada

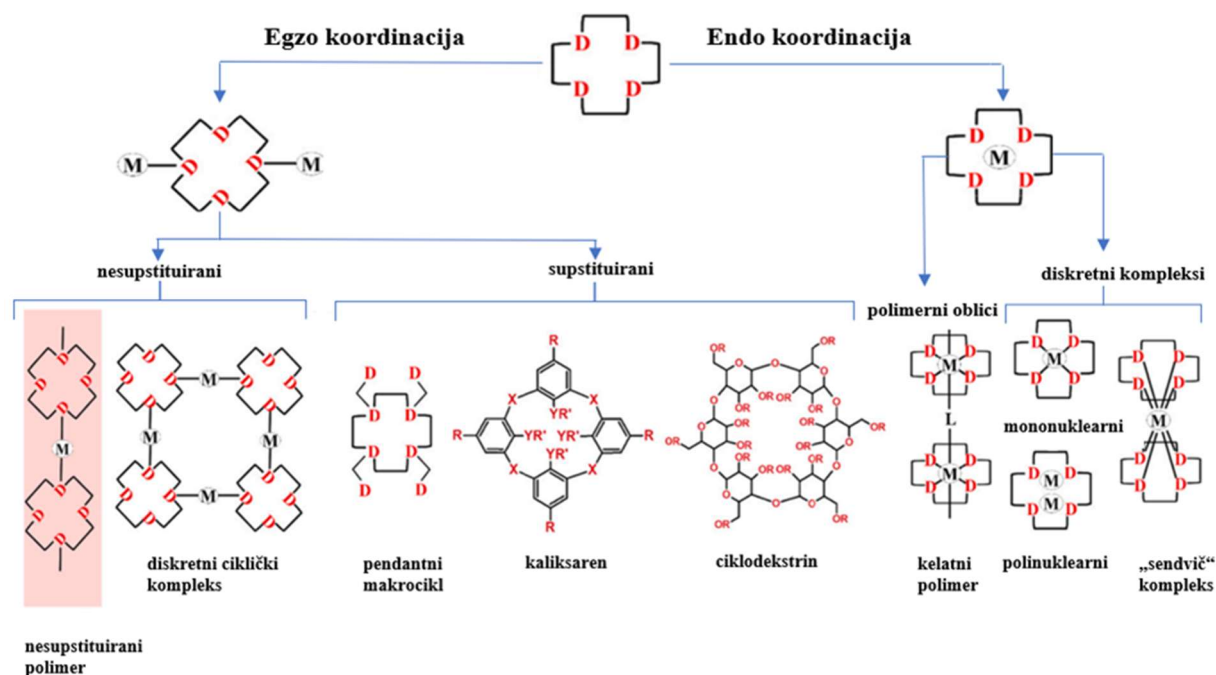
2.4.3.4. Induktivni i sterički efekt

Ovaj efekt predstavlja povećanu sklonost donorskih atoma ka doniranju elektrona, odnosno povećanu bazičnost. U slučaju amina povećanje bazičnog karaktera liganda povezano je u velikoj mjeri s ovim fenomenom. Pozitivan induktivni efekt postiže se dodavanjem alkilnih ili arilnih skupina na donorski atom ili susjedni atom ugljika. Nasuprot tome, takvo dodavanje drugih skupina sterički ometa vezna mjesta, stvarajući manje stabilne *endo*-makrocikličke komplekse. Dodavanje aromatskih sustava ili pendantnih skupina makrocikličkim sustavima povećava se planarnost sustava te se ograničavaju konformacijske promjene kroz različite

odbojne interakcije. Iz tih razloga, sterički izmijenjeni ligandi moraju imati visoki stupanj preorganizacije kako bi se mogli koristiti za kompleksaciju.^{10,101,102}

2.4.3.5. Struktura i svojstva makrocikličkih koordinacijskih polimera

Egzo-koordinacija je posebni oblik koordinacije makrocikličkih liganada s metalnim kationom u kojoj su elektronski parovi donorskog atoma orijentirani van makrocikličke šupljine. Takva konformacija makrocikličkih molekula obično dovodi do formiranja polimernih ili diskretnih polimetalnih cikličkih struktura (slika 5). *Egzo* orijentacija donorskih atoma u nesupstituiranim makrocikličkim ligandima može se do određene mjere dizajnirati, osobito u *tia* makrocikličkim ligandima.^{100,103,104} U preglednim radovima Lindoya i suradnika¹⁰⁵ te Kima i suradnika¹⁰⁶, objašnjeno je da u većini slučajeva, *S*-donorski atom liganda uvjetuje nastanak M–L veze i *egzo*-koordinaciju. U navedenim radovima autori^{104,106} su objasnili glavne razloge za pojavu *egzo*-koordinacije *S*-donorskog atoma u *tia* makrocikličkim spojevima. Prvo objašnjenje govori da zbog odbojnih interakcija *S*-donorski atomi favoriziraju *egzo*-koordinaciju, osobito ako su povezani alifatskim jedinicama. Drugo pojašnjenje je to da veličina organskih poveznica (linkera), koji se nalaze između atoma sumpora može uzrokovati premoštavajući način povezivanja. To u konačnici dovodi do stvaranja koordinacijskih polimera. Na osnovu toga došli su do zaključka da manji organski linker potiču *egzo*-koordinaciju bez premoštavanja favorizirajući stvaranje diskretnih struktura. Sukladno tom objašnjenju vidljivo je da *egzo*-koordinacija *S*-donorskog atoma se može fiksirati dodavanjem aromatskih jedinica u strukturu liganda. Makrocikli sa *S*-donorskim atomima mogu se prilagoditi za *egzo*-koordinaciju relativno jednostavnim promjenama u strukturi samog makrocikla i to je jedan od glavnih razloga zašto najveći broj dobro istraženih i poznatih *egzo*-koordiniranih makrocikličkih liganada pripada ovoj skupini. Zbog navedenih svojstava i dobro poznatog afiniteta *S*-donorskih liganada prema mekim Lewisovim kiselinama, većina *egzo*-koordiniranih kompleksa je dobivena sa srebrovim(I), bakrovim(I) i živinim(II) kationima¹⁰¹.



Slika 5. Prikaz mogućih načina koordinacije makrocikličkih struktura i prikaz najzastupljenijih oblika makrocikličkih koordinacijskih polimera (D - donorski atom, M - metalni kation, L - pomoćni ligand, R - različite organske skupine u kaliksarenu i ciklodekstrinima, R' - manji prstenasti supstituenti u kaliksarenu, Y= S ili O atom). Slika je preuzeta i izmijenjena iz preglednog rada Balića i Đilovića.¹⁰

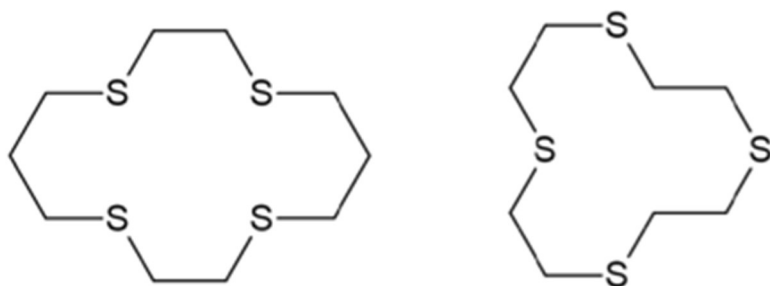
Zbog svojih koordinacijskih preferencija, srebrovi(I), bakrovi(II) i živini(II) kationi mogu se prilagoditi različitim koordinacijskim geometrijama i spadaju među najčešće ione korištene za pripremu koordinacijskih polimera. Metalni kationi d^{10} elektronske konfiguracije također preferiraju niže koordinacijske brojeve, stvarajući deformirane linearne, trigonalne i tetraedarske geometrije. Što je još važnije, kada se kombiniraju s voluminoznim makrocikličkim ligandima, koordiniraju manji broj liganada, te nastaju geometrije s malim koordinacijskim brojem. Ova kombinacija preferencije metalnog iona s niskim koordinacijskim brojem i velikih makrocikličkih liganada s *egzo*-orijentiranim donorskim atomima pruža izvrstan temelj za dizajn *egzo*-koordinacijskih polimera. Kationi *p*-bloka također su korišteni za pripremu makrocikličkih koordinacijskih polimera, među kojima najčešće germanije(II) i antimon(IV) ioni. Ovi ioni također preferiraju donorske atome manjeg naboja (poput atoma sumpora i selena), ali obično s višim koordinacijskim brojevima i geometrijama (oblik nepravilnog tetraedra, trigonalna bipiramida i oktaedar). Obično su samo dva liganda

koordinirana s kationom iz *p*-bloka, a preostala vezna mjesta zauzimaju jednostavni anioni (primjerice kloridni i bromidni). Još jedan značajan čimbenik koji može utjecati na stvaranje makrocikličkih koordinacijskih polimera je odnos između veličine šupljine makrocikličkog liganda i radijusa metalnog kationa. Ako se želi dobiti *endo*-koordinirani makrociklički kompleks onda se treba voditi računa da se oba radijusa (radijus šupljine makrocikličkog liganda i radiju metalnog kationa) podudaraju. S druge strane, za pripremu *egzo*-koordiniranog makrocikličkog kompleksa, nikako nije poželjno da se oba radijusa podudaraju. Ako je ciljani spoj *egzo*-koordinirani makrociklički koordinacijski polimer, nesklad između oba radijusa je obavezan, a takav pristup u dizajnu nesupstituiranih makrocikličkih koordinacijskih polimera može se nazvati „*best-unfit concept*“ (engl. „best-unfit concept“ ili „koncept najbolje neusklađenosti“ odnosi se na situacije u kojima neslaganje između veličine liganada i metalnog kationa dovodi do stvaranja polimera). Opći prikaz mogućih koordinacijskih načina vezanja i najzastupljeniji oblici makrocikličkih koordinacijskih polimera prikazani su na slici 5. Na osnovnu svega objašnjenog do sada i spomenutih činjenica, zna se da makrociklički ligandi mogu biti *endo*- ili *egzo*-koordinirani, što ponajviše ovisi o suptilnim odabranim parametrima. Shodno tome mogu se razmatrati dva glavna sintetska pristupa kada je riječ o koordinacijskim načinima vezanja: (i) prvo je zamjena koordiniranih liganada na osnim položajima u postojećem *endo*-makrocikličkom kompleksu^{104,106,107} i (ii) korištenje *egzo*-koordinacije makrocikličkih liganada specifično dizajniranih za tu svrhu.¹⁰⁸ Ako dođe do *endo*-koordinacije, moguće je dobiti diskretne mononuklearne i polinuklearne komplekse ili neki oblik „*sendvič*“ kompleksa. *Endo*-koordinirani mononuklearni kompleksi mogu se koristiti kao prekursori za pripravu koordinacijskih polimera zamjenom koordiniranih osnih liganada ditopnim (ili politopnim) ligandima (L na slici 5.). Takva koordinacija vodi prema stvaranju slojevitih koordinacijskih polimera ili proširenih 3D oblika poput MOFs-a, a ovi koordinacijski polimeri mogu se klasificirati kao kelatni makrociklički polimeri.¹⁰⁹ Metaloporfirini su najčešće korišteni *endo*-koordinirani hibridni organsko-anorganski makrociklički ligandi. Drugi pristup u sintezi makrocikličkih koordinacijskih polimera je korištenje makrocikličkih liganada s *egzo*-orijentiranim donorskim atomima koji obično pogoduju nastanku 1D koordinacijskih polimera. Ovi makrociklički ligandi mogu se klasificirati u dvije glavne skupine: supstituirani i nesupstituirani makrociklički ligandi. U ovom smislu, pojam nesupstituirani odnosi se na makrocikle koji ne sadrže dodatne donorske atome u svojoj strukturi, bilo da su supstituirani na donorskim atomima (pendantni makrociklički spojevi) ili atomima ugljika unutarnjeg

makrocikličkog prstena (npr. ciklodekstrini ili kaliksareni). Dodavanje pendantne funkcijske grupe makrocikličkom ligandu (npr. karboksilata) korišteno je za dizajniranje koordinacijskih polimera s proširenim dimenzionalnostima (2D i 3D koordinacijski polimeri).^{110,111} Neka novija istraživanja pendantnih makrocikala^{109,110} kao liganada za koordinacijske polimere otvorila su novo istraživačko područje poroznih materijala - makrocikličke MOFs-e.¹⁰³ Slično tome, kaliksareni se također široko koriste za pripremu koordinacijskih polimera.

2.4.3.6. Primjeri koordinacijski polimera s makrocikličkim ligandima

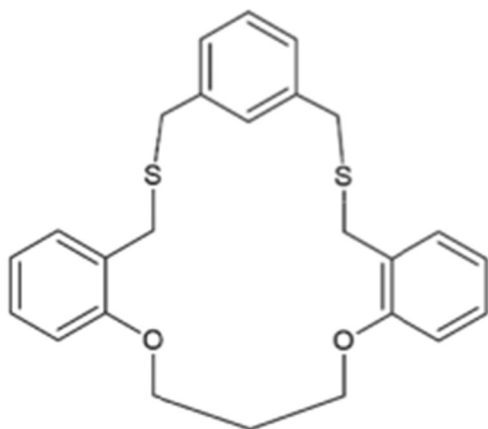
Najčešći nesupstituirani makrociklički ligandi korišteni za pripremu koordinacijskih polimera su *tia*, *oksa-tia*, *aza-tia*, *aza*, *aza-oksa*, *aza-oksa-tia* makrocikli i makrocikličke Schiffove baze. *Tia*-makrociklički spojevi su makrocikli koji sadrže atome sumpora (S) kao donore (neki od primjera ovih spojeva prikazani su na slici 6). Ovi spojevi pokazuju izraženu sklonost prema vezanju s mekim Lewisovim kiselinama, tj. metalnim kationima s niskim oksidacijskim stanjem poput srebrova(I), živinog(II) kationa i metalnim kationima *p*-bloka (npr. olovo(II) i bizmut(III) kationi).^{105,106}



Slika 6. Prikaz strukture dva S-donorska makrociklička liganda korištena za sintezu koordinacijskih polimera.

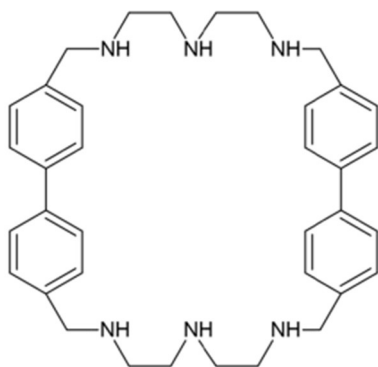
U *oksa-tia* vrstu makrocikličke spojeve svrstavaju se cikličke polieterske skupine koje sadrže eterske atome kisika povezane s etilenskim jedinicama koje su obično u *gauche* konformaciju (slika 7).¹⁰⁸ U ovoj konformaciji su privlačne O...O interakcije najpovoljnije, što dovodi do *endo*-konformacije O-donorskih atoma. Zbog tih interakcija i konformacije je povećana sklonost ovih spojeva ka stvaranju diskretnih *endo*-makrocikličkih kompleksa.¹⁰⁷ Slične skupine sa sumpornim donorskim atomima teže *trans*-konformaciji, što dovodi do *egzo*-orijentacije ovakvih skupina i posljedično do stvaranja polimernih struktura. Iako se ovaj efekt pripisuje isključivo privlačnim i odbojnim interakcijama, može se povezati i s veličinom atoma

sumpora. Naime, veći radijus atoma sumpora može imati i sterički utjecaj na preferiranu *egzo*-orijentaciju ovih atoma. Strukturna analiza nekoordiniranih *aza-oksa* makrocikličkih spojeva ukazuje na postojanje intramolekulskih C-H...O interakcija koje bi mogle stabilizirati *endo*-orijentaciju O-donorskih atoma.¹¹² Koliko je do sada poznato, slične interakcije nisu zabilježene za S-donorske atome. Pretpostavka je da je *egzo*-orijentacija S-donorskih atoma u makrocikličkim spojevima posljedica kombinacije ovih efekata. U ovoj skupini KP, polimerna struktura prvenstveno nastaje M-S interakcijama.^{109,111,113}



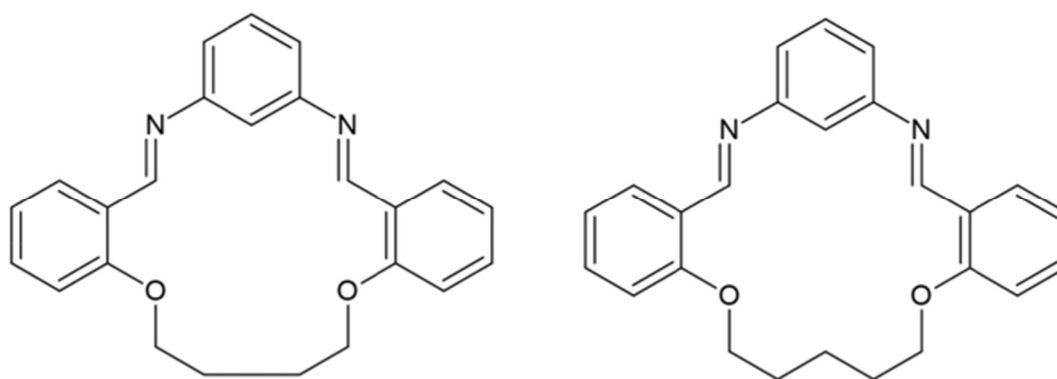
Slika 7. Prikaz primjera *oksa-tia* makrocikličkog liganda korištenog za pripravu koordinacijskih polimera.

Koordinacijski spojevi s *aza* makrociklima (slika 8) intenzivno su proučavani zbog svoje strukturne sličnosti s prirodnim porfirinskim i korinskim spojevima.^{114,115} N-donorski atomi u makrocikličkom prstenu mogu biti vezani jednostrukom ili dvostrukom vezom za atome ugljika ili dušika. U oba slučaja, N-donorski atom djeluje kao tvrda baza, favorizirajući stvaranje koordinacijskih spojeva s tvrdim kiselinama. Prisutnost C=N dvostruke veze (uobičajeno u makrocikličkim Schiffovim bazama) povećava rigidnost makrocikličkog sustava, čime se ograničava broj mogućih konformacija molekule liganda. Ova povećana rigidnost može se iskoristiti pri dizajnu KP s makrocikličkim spojevima. Na primjeru gdje su N-donorski atomi *egzo*-orijentirani u ligandu pretpostavka da će koordinacijom nastati polimerni kompleks. Naravno, drugi čimbenici mogu prevladati pri koordinaciji pa bi to moglo dovesti do stvaranja *endo*-koordiniranog kompleksa.



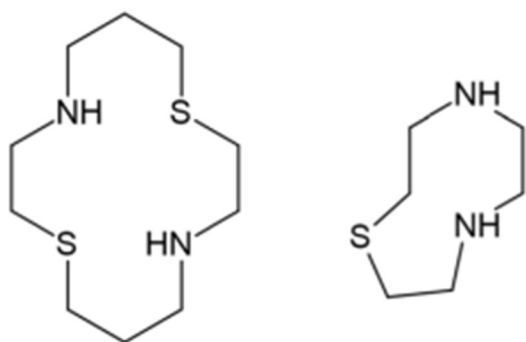
Slika 8. Prikaz strukture *aza* makrocikličkog liganda korištenog za pripravu koordinacijskog polimera.

N,O-donorski makrociklički spojevi predstavljaju važne ligande u makrocikličkoj kemiji zbog jednostavnosti priprave i stabilnosti kompleksnih spojeva.^{42,113} Najčešće korištene metode za sintezu *N,O*-donorskih makrocikličkih spojeva uključuju templatnu sintezu ili ciklo-kondenzacijske reakcije odgovarajućih dialdehida i diamina, čime nastaju *aza-oksa* Schiffove baze.^{3–5,116} Pripremljeni poliimini mogu poslužiti i kao prekursori za sintezu sekundarnih aaminskih analoga ili pendantnih makrocikličkih spojeva.¹¹⁷ Kao što je ranije objašnjeno, iminska skupina čini makrociklički okvir rigidnim te je stoga nužno unaprijed dizajnirati ligande za uspješnu sintezu polimernih struktura. Iako iminski i sekundarni aaminski makrociklički ligandi s *O*-donorskim atomima često služe kao građevni blokovi za koordinacijske spojeve, tek nekoliko *aza-oksa* liganada pokazalo se pogodnim za sintezu KP (slika 9).^{111,116}



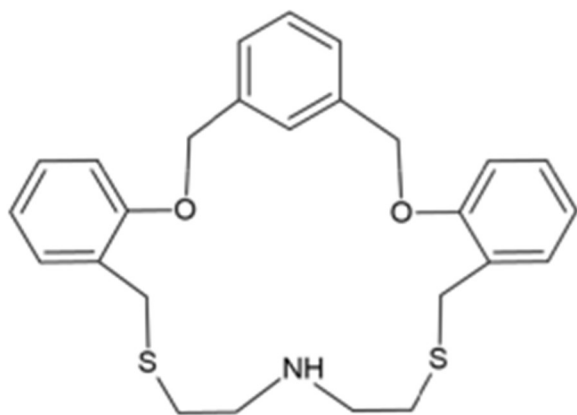
Slika 9. Prikaz strukture nekih *aza-oksa* makrocikličkih liganada korištenih za pripravu koordinacijskih polimera.

Dodavanjem *N*-donorskih atoma u tioeterske makrocikle mogu se uvjetovati promjene u afinitetu liganda prema različitim metalnim ionima te rezultirati nastankom oligomernih i polimernih struktura. Primjeri *N, S*-donorskih makrocikličkih liganada prikazani su na slici 10.



Slika 10. Prikaz strukture dva *aza-tia* makrociklička liganda korištena za pripravu koordinacijskih polimera.

Postoji samo nekoliko koordinacijskih polimera s makrocikličkim ligandima koji sadrže *N*-, *S*- i *O*-donorske atome u unutarnjem makrocikličkom prstenu.¹¹⁸ Primjer makrocikličkog liganda koji sudjeluje u stvaranju KP-a s metalnim kationima prikazani su na slici 11.



Slika 11. Prikaz strukture *aza-oksa-tia* makrocikličkog spoja korištenog za pripravu koordinacijskih polimera.

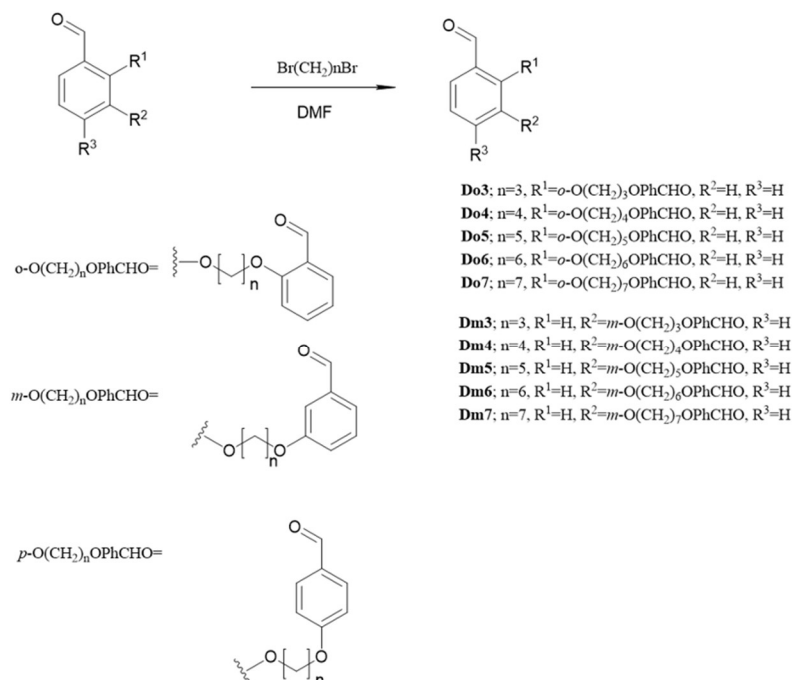
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

Za sintezu ciljanih dialdeidnih prekursora korišteni su komercijalno dostupni reaktanti i otapala: hidroksi aromatski aldehidi (2-hidroksibenzaldehid 99 % i 3-hidroksibenzaldehid 98,5 % Acros Organics), dibromirani alifatski ugljikovodici (1,3-dibrompentan 97 %, Thermo Scientific; 1,4-dibrombutan 98 %+, Thermo Scientific; 1,5-dibrompentan 98 %, Thermo Scientific; 1,6-dibromeksan 97 %, Thermo Scientific; 1,7-dibromheptan 97 %, Sigma-Aldrich; kalijev karbonat (K_2CO_3) 99,5 %, Fischer Scientific; *N,N*-Dimetilformamid (DMF), Carlo Erba Reagents; Etanol apsolutni (pro analysi),. Tako dobiveni dialdehidi korišteni su za pripravu makrocikličkih Schiffovih baza u reakcijama sa komercijalno dostupnim reaktantima i katalizatorima. U ovim reakcijama su korišteni aromatski diamini *p*-fenilendiamin, Fischer Scientific; *m*-fenilendiamin, 99 %, Sigma-Aldrich; Anhidrid octene kiseline 98 %, Sigma Aldrich; metanol (pro analysi), Gram Mol; kloroform 99 % (stabiliziran 2-metil-2-butenom), BDH Prolabo. Reakcije redukcije sintetiziranih makrocikličkih Schiffovih baza provedene su korištenjem natrij borhidrida 97 %, Alfa Aesar i litij borhidrida 95 % uz primjenu diklormetana stabiliziranog sa 2-metil-2-butenom, Carlo Erba i metanola (pro analysi), Gram Mol. Reakcije *N*-alkiliranja na sekundarni amin provedene su korištenjem komercijalnih reaktanata metilbromacetata (MBA) 99 %, Acros Organics; Metil-4-(brommetil)benzoata (M4BMB); acetonitrila 99,9 %, Fischer Scientific; etil-acetata, Carlo Erba; *n*-heksan, Carlo Erba, kalijev karbonat (K_2CO_3) 99,5 %, Fischer Scientific.

Makrociklički inkluzijski spojevi Schiffovih baza pripremljeni su uporabom prethodno pripremljene Schiffove baze i laboratorijski dobivenih plinova. Također inkluzijski spojevi s alkoholima dobiveni su izlaganjem pripremljene Schiffove baze komercijalno dostupnim otapalima, etanol apsolutni (pro analysi), Gram Mol; metanol (pro analysi), Gram Mol, 2-propanol (pro analysi), Gram Mol; 1-butanol (pro analysi), Gram Mol. Sinteze koordinacijskih polimera provedene su reakcijama prethodno sintetizirane Schiffove baze i komercijalno dostupnih srebrovih soli uz odgovarajuća otapala kako slijedi, bezvodni srebrov perklorat ($AgClO_4$), Acros Organics; srebrov heksaflorofosfat ($AgPF_6$) 98 %, Acros Organics; srebrov tetrafloroborat ($AgBF_4$) 99 %, Acros Organics; srebrov heksafloroantimonat ($AgSbF_6$) 99 %, Acros Organics; diklormetan, Carlo Erba; metanol (pro analysi), Gram Mol, kloroform stabiliziran 2-metil-2-butenom, BDH Prolabo.

3.1. Priprava aldehidnih prekursora

Popis sintetiziranih dialdehidnih prekursora prikazan je na Shemi 1. Priprava dialdehida je nastavak, nadogradnja i proširenje cjelokupnog istraživanja povezanog sa znanstvenim interesom naše istraživačke grupe, odnosno primjenom dialdehida kao prekursora za sintezu makrocikličkih liganada. Pripravljene dialdehidi su u radu označeni oznakama DmX i DoX, gdje D označava da se radi o dialdehydu, (o) i (m) označava *orto*- i *meta*- supstituciju hidroksibenzaldehida koji je korišten kao prekursor i X označava broj atoma ugljika u alifatskom lancu. U ovom radu su pripremljeni spojevi Do4 i Do5 po ranije opisanom postupku od strane Balića i suradnika.^{119,120} U sklopu ove disertacije provedene su sinteze ostalih dialdehida iz serije i DmX (X= 3,4,5,6) prema izmijenjenim postupcima: Početni aldehidi (2-hidroksibenzaldehid, 3-hidroksibenzaldehid) (0,1 mol) i kalijev karbonat (K₂CO₃, 13,9 g, 0,1 mol) pomiješani su u dimetilformamidu (DMF, 50 mL). Reakcijska smjesa je zagrijana do vrelišta na uljnoj kupelji, nakon čega je odgovarajući α , ω -dibromirani alifatski ugljikovodik (0,05 mol), prethodno otopljen u DMF-u (10 mL) dokapan u reakcijsku smjesu koja je zatim refluksirana 3-4 sata. Po hlađenju reakcijske smjese dodana je određena količina deionizirane vode pri čemu uobičajeno nastaje kruti produkt. Nakon dobivanja produkta provedene su prekrizalizacije iz pogodnih otapala s ciljem pročišćavanja produkta i dobivanja kristala pogodnih za daljnje analize.



Shema 1. Shematski prikaz sinteze didaldehidnih prekursora

3.1.1. Priprava 2-[3-(2-formilfenoksi)propoksi]benzaldehyd (Do3)

Reakcijom 2-hidroksibenzaldehida s 1,3-dibromopropanom nastaje dialdehid Do3. U dvogroloj tikvici od 500 mL pomiješano je 12,2 g (0,1 mol) 2-hidroksibenzaldehida i 13,9 g (0,1 mol) bezvodnog kalijeva karbonata K_2CO_3 u 50 mL bezvodnog DMF-a. Smjesa se zatim zagrije do vrelišta, (oko 153 °C), uz kontinuirano miješanje kako bi se postigla homogenost sustava. Nakon postizanja temperature vrenja, dokapana je otopina 1,3-dibromopropana (5,2 mL (0,05 mol) u 10 mL bezvodnog DMF-a) a nakon dokapavanja, smjesa se zagrijava uz povratno hladila još 4 sata. Nakon završetka zagrijavanja na temperaturi refluksa, smjesa je ohlađena na sobnu temperaturu uz kontinuirano miješanje magnetičem na magnetnoj mješalici dodatnih 3 sata. Zatim se dodaje 50 mL deionizirane vode kako bi došlo do kristalizacije. Dobiveni talog se filtrira uz sniženi tlak i temeljito ispire hladnom deioniziranom vodom kako bi se uklonile sve nečistoće. Konačni korak je prekrystalizacija, gdje se produkt otopi u minimalnoj količini vrućeg etanola, a vruća otopina se filtrira kako bi se uklonile eventualne krute nečistoće. Postupnim i polaganim hlađenjem iz otopine se dobiju blijedo žuti kristali spoja Do3. Iskorištenje reakcije je 57 %.

3.1.2. Priprava 2-[4-(2-formilfenoksi)butoksi]benzaldehyd (Do4)

U dvogroloj tikvici od 500 mL pomiješano je 10,5 mL (0,1 mol) 2-hidroksibenzaldehida i 13,9 g (0,1 mol) bezvodnog kalijevog karbonata (K_2CO_3) u 50 mL bezvodnog dimetilformamida (DMF-a). Smjesa je zagrijana do temperature vrenja (153°C), uz stalno miješanje. Istovremeno je pripremljena otopina 1,4-dibromobutana otapanjem 6,0 mL (0,05 mol) 1,4-dibromobutana u 10 mL bezvodnog DMF-a. Otopina je zatim polako dokapavana u smjesu kroz lijevak za dokapavanje. Nakon završetka dodavanja, smjesa je zagrijavana uz refluks dodatnih 4 sata kako bi se osiguralo potpuno odvijanje reakcije. Nakon zagrijavanja, smjesa je ohlađena na sobnu temperaturu uz kontinuirano miješanje tijekom 3 sata. Zatim je dodano 50 mL deionizirane vode pri čemu nastaje kruti produkt. Talog je profiltriran i temeljito ispran deioniziranom vodom kako bi se uklonile sve nečistoće. Produkt se prekrystalizira iz vrućeg etanola. Iskorištenje reakcije je 55 %.

3.1.3. Priprava 2-[5-(2-formilfenoksi)pentoksi]benzaldehyd (Do5)

U trogroloj tikvici od 500 mL pomiješano je 10,5 mL 2-hidroksibenzaldehida (0,1 mol) i 13,9 g kalijeva karbonata (K_2CO_3), (0,1 mol) u 50 mL dimetilformamida (DMF). Otopina je zagrijana do temperature vrenja (153 °C). U 10 mL dimetilformamida (DMF) otopljeno je 6,85 mL (0,05 mol) 1,5-dibrompentana te je preko lijevka za dokapavanje dodana prethodno

pripremljenoj otopini u trogloj tikvici. Nakon što je dodana cijela otopina iz lijevka za dokapavanje, nastala smjesa zagrijavana je uz refluks uz stalno miješanje na temperaturi vrenja 4 sata te je potom ostavljena još dodatna 3 sata na sobnoj temperaturi uz stalno miješanje radi hlađenja. Nakon što je reakcija završena, u otopinu je dodano 50 mL deionizirane vode, a nastali talog je profiltriran i ispran s destiliranom vodom. Konačni produkt Do5 je dobiven prekriztalizacijom iz etanola pri čemu nastaju žućkasti kristali. Iskorištenje reakcije je 51 %.

3.1.4. Priprava 2-[6-(2-formilfenoksi)heksoksi]benzaldehyd (Do6)

Sinteza dialdehyda Do6 provedena je reakcijom 2-hidroksibenzaldehyda s 1,6-dibromoheksanom. U dvogloj tikvici od 500 mL, pomiješano je 10,5 mL (0,1 mol) 2-hidroksibenzaldehyda i 13,9 g (0,1 mol) bezvodnog kalijeva karbonata K_2CO_3 u 50 mL bezvodnog dimetilformamida DMF-a, te je reakcijska smjesa zagrijana do 153°C uz stalno miješanje. Nakon toga, pripremljena je otopina 1,6-dibromoheksana tako što je 7,7 mL (0,05 mol) otopljeno u 10 mL dimetilformamidu, te dokapana u reakcijsku smjesu tijekom. Smjesa je uz stalno miješanje zagrijavana uz povratno hladilo 4 sata, a zatim je ostavljena da se ohladi na sobnu temperaturu uz dodatna 3 sata miješanja. Nakon hlađenja dodano je 50 mL deionizirane vode pri čemu dolazi do odvajanja taloga, koji je profiltriran uz sniženi tlak i ispran hladnom deioniziranom vodom. Dobiveni produkt je prekriztaliziran iz metanol/voda (2:1) sustava, pri čemu su nastali igličasti kristali pogodni za difrakcijska ispitivanja. Iskorištenje za ovu reakciju iznosi 68 %.

3.1.5. Priprava 2-[7-(2-formilfenoksi)heptoksi]benzaldehyd (Do7)

U dvogrlu tikvicu od 500 mL dodano je redom 10,5 mL (0,1 mol) 2-hidroksibenzaldehyda i 13,9 g (0,1 mol) bezvodnog kalijeva karbonata K_2CO_3 u 50 mL bezvodnog dimetilformamida. Tako pripremljena reakcijska smjesa je zagrijana do vrenja (oko 153 °C), uz kontinuirano miješanje kako bi se postigla homogenost cjelokupnog sustava. Nakon postizanja temperature vrelišta, dokapana je otopina 1,7-dibromoheptana (8,72 mL (0,05 mol) otopljenog u 10 mL bezvodnog DMF-a). Nakon dokapavanja, smjesa se zagrijava uz refluks još 4 sata, a nakon završetka zagrijavanja, smjesa se hladi na sobnu temperaturu uz kontinuirano miješanje dodatnih 3 sata. Zatim je dodano 50 mL deionizirane vode kako bi se odvojio talog. Talog je zatim uz sniženi tlak profiltriran i ispran hladnom deioniziranom vodom. Dobiveni produkt je prekriztaliziran iz sustava metanol/voda u omjeru 2:1.

Prekristalizacijom su dobiveni jedinični kristali za difrakcijska ispitivanja. Iskorištenje reakcije je 59 %.

3.1.6. Priprava 3-[3-(3-formilfenoksi)propoksi]benzaldehyd (Dm3)

12,2 g (0,1 mol) 3-hidroksibenzaldehida i 13,9 g (0,1 mol) bezvodnog K_2CO_3 u 50 mL bezvodnog DMF-a pomiješano je u dvogrloj tikvici od 500 mL. Smjesa je zagrijana do temperature vrenja (153 °C) uz kontinuirano miješanje. U čaši je otopljeno 5,2 mL (0,05 mol) 1,3-dibromopropana u 10 mL bezvodnog DMF-a te je otopina dokapana tijekom 2-3 sata. Nastala smjesa je zagrijavana uz refluks tijekom 4 sata, a zatim ohlađena na sobnu temperaturu. Iz reakcijske smjese, nastaje uljasti produkt. Iz takvog produkta nije bilo moguće dobiti kristale pogodne za rendgensku difrakciju niti spoj pogodan za daljnje sinteze makrocikličkih spojeva.

3.1.7. Priprava 3-[4-(3-formilfenoksi)butoksi]benzaldehyd (Dm4)

12,2 g (0,1 mol) 3-hidroksibenzaldehida, 13,9 g (0,1 mol) bezvodnog kalijeva karbonata (K_2CO_3) i 50 mL bezvodnog dimetilformamida (DMF), dodano je u dvogrlo tikvicu od 500 mL. Smjesa je zatim zagrijana do vrelišta (oko 153 °C) uz stalno miješanje. Pripremljena je otopina 5,2 mL (0,05 mol) 1,4-dibrombutana u 10 mL bezvodnog DMF-a, koja je dokapana u prvotnu reakcijsku smjesu. Nakon završetka dodavanja, smjesa je grijana na temperaturi vrenja uz refluks još 4 sata. Nakon toga, smjesa je ohlađena na sobnu temperaturu uz kontinuirano miješanje dodatna 3 sata. Zatim je reakcijskoj smjesi dodano 50 mL deionizirane vode kako bi se iskristalizirao spoj koji je potom profiltriran vakuum filtracijom i temeljito ispran hladnom deioniziranom vodom kako bi se uklonile sve nečistoće. Spoj je prekristaliziran iz vrućeg etanola, čime su uklonjene zaostale krute nečistoće, a dobiveni su jedinični kristali za difrakcijsku analizu. Iskorištenje reakcije iznosi 57 %.

3.1.8. Priprava 3-[5-(3-formilfenoksi)pentoksi]benzaldehyd (Dm5)

Sinteza ciljanog dialdehida Dm5 provedena je reakcijom 12,2 g (0,1 mol) 3-hidroksibenzaldehida i 13,9 g (0,1 mol) bezvodnog kalijeva karbonata (K_2CO_3) u 50 mL bezvodnog dimetilformamida (DMF), koji su dodani u dvogrlo tikvicu od 500 mL. Smjesa je zagrijana do temperature vrenja otapala uz stalno miješanje. U drugom koraku je pripremljena druga otopina od 6,8 mL (0,05 mol) 1,5-dibrompentana otopljenog u 10 mL bezvodnog DMF-a, koja je zatim dokapana pomoću lijevka za dokapavanje u prvu reakcijsku smjesu. Nakon završetka dokapavanja, smjesa je zagrijavana uz povratno hladilo 4 sata. Nakon toga, smjesa

Milenko Korica *Doktorska disertacija*

je ohlađena na sobnu temperaturu uz kontinuirano miješanje mješalicom s magnetnim štapićem. dodatnih 3 sata. Reakcijskoj smjesi dodano je 50 mL deionizirane vode pri čemu dolazi do taloženja produkta koji je profiltriran uz sniženi tlak i temeljito ispran ohlađenom deioniziranom vodom kako bi se uklonile sve nečistoće. Za konačno pročišćavanje, produkt je prekrystaliziran iz vrućeg etanola, čime su uklonjene zaostale krute nečistoće, a dobiveni su pogodni igličasti kristali za daljnje analize (iskorištenje reakcije 54 %).

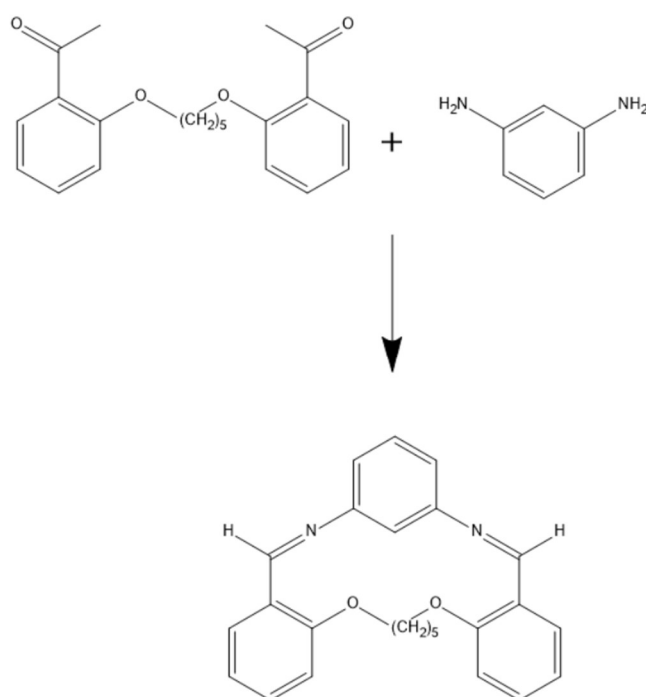
3.1.9. Priprava 3-[6-(3-formilfenoksi)heksoksi]benzaldehyd (Dm6)

Ciljani dialdehyd Dm6 sintetiziran je reakcijom 3-hidroksibenzaldehida s 1,6-dibromheksanom u prisutnosti kalijeva karbonata (K_2CO_3) i dimetilformamida (DMF). U tikvicu od 500 mL stavljeno je 12,2 g (0,1 mol) 3-hidroksibenzaldehida i 13,9 g (0,1 mol) bezvodnog K_2CO_3 u 50 mL bezvodnog DMF-a. Smjesa je zagrijana do temperature vrelišta otapala (oko 153°C) uz kontinuirano miješanje. U čaši je pripremljena otopina od 7,7 mL (0,05 mol) 1,6-dibrompentana u 10 mL bezvodnog DMF-a, koja je zatim dokapana pomoću lijevka za dokapavanje. Nakon završetka dokapavanja, smjesa je zagrijavana na temperaturi vrelišta otapala 4 sata. Nakon toga, smjesa je ohlađena na sobnu temperaturu uz kontinuirano miješanje dodatnih 3 sata. Zatim je dodano 50 mL deionizirane vode kako bi se talog odvojio od otopine, potom je talog odfiltriran vakuum filtracijom i temeljito ispran deioniziranom vodom kako bi se uklonile sve nečistoće. Za konačno pročišćavanje, produkt je prekrystaliziran iz vrućeg etanola, čime su uklonjene zaostale krute nečistoće, a dobiveni su kristali igličastog oblika pogodni za difrakcijsku analizu. Za ovu reakciju iskorištenje iznosi 53 %.

3.2. Priprava makrocikličkih liganada

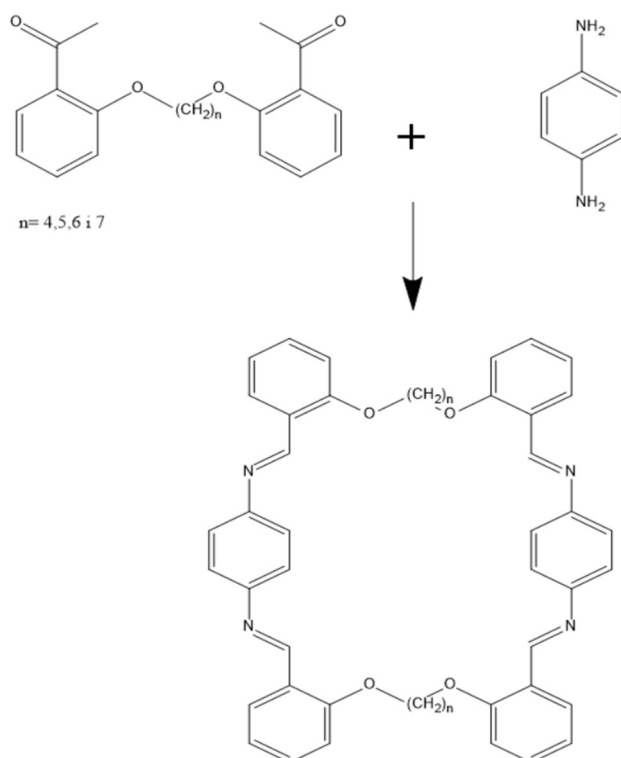
Sinteze makrocikličkih Schiffovih baza provedene su prema opisanom postupku koji je prikazan na Shemi 2a. (mDo5) i Shemi 2b.(pDoX, X=4,5,6,7). Oznake mDo5 i pDo5 imaju dodatne prefikse (*m*) i (*p*) za razliku od oznaka dialdehida, a one označavaju koji je diaminski prekursor korišten u reakcijama sa dialdehydima. Sukladno tome oznaka (*m*) dolazi od *m*-fenilendiamina, a (*p*) od *p*-fenilendiamina. Postupak sinteze uključuje reakciju odgovarajućih dialdehida s odgovarajućim diaminima u prisutnosti katalizatora. Ovi postupci su optimizirani kako bi se osigurala visoka čistoća i prinos konačnih proizvoda te kako bi se dobili kristali produkta pogodni za provedbu difrakcijskih ispitivanja i drugih analiza. Sinteza makrocikličkih Schiffovih baza pDo5 (1,6,20,25-tetraaza-2,5:8,9:17,18:21,24:27,28:36,37-heksabenz-10,16,29,35-tetraoksa-ciklooktatriakonta-1,6,20,25-tetraen) i mDo5(1,5-diaza-2,4:7,8:16,17-

tribenzo-9,15-dioksa-ciklooktadeka-1,5-dien) provedene su prema prethodno objavljenom postupku Balića i suradnika^{2,121} u kojima su detaljno opisani reakcijski uvjeti, katalizatori i metode kristalizacije. Ovi postupci su pokazali visoku učinkovitost i ponovljivost, što ih čini prikladnim za sintezu sličnih makrocikličkih spojeva. U ovom poglavlju opisane su sinteze Schiffovih baza pDo4 (pDo4= 1,6,19,24-tetraaza-2,5:8,9:16,17:20,23:26,27:34,35-heksabenz-10,15,28,33-tetraoksa-cikloheksatriakonta-1,6,19,24-tetraen), pDo6 (pDo6= 1,6,21,26-tetraaza-2,5:8,9:18,19:22,25:28,29:38,39-heksabenz-10,17,30,37-tetraoksa-ciklotetrakonta-1,6,21,26-tetraen), pDo7 (pDo7= 1,6,22,27-tetraaza-2,5:8,9:19,20:23,26:29,30:40,41-heksabenz-10,18,31,39-tetraoksa-ciklodotetrakonta-1,6,20,25-tetraen), koje su također provedene prema shematskom prikazu na shemi 2. uz manje modifikacije. Svi koraci sinteze, uključujući zagrijavanje, refluks, hlađenje i prekrizalizaciju, pažljivo su optimizirani kako bi se osigurala visoka čistoća i kristaliničnost krajnjih proizvoda, koji su dalje korišteni za strukturnu karakterizaciju i difrakcijska ispitivanja.



Shema 2a. Prikaz postupka priprave makrocikličke Schiffove baze mDo5.

§ 3. Eksperimentalni dio



Shema 2b. Prikaz postupka priprave makrocikličkih Schiffovih baza pDo4, pDo5, pDo6 i pDo7.

3.2.1. Priprava pDo4 (1,6,19,24-tetraaza-2,5:8,9:16,17:20,23:26,27:34,35-heksabenzotetraoksa-cikloheksatriakonta-1,6,19,24-tetraen)

0,5967 g (2 mmol) didaldehida Do4 otopljena je u okrugloj tikvici u 40,0 mL metanola te su dodane dvije kapi anhidrida octene kiseline. Otopina je zatim zagrijana na temperaturu refluksa te je dokapano 0,243 g (2,5 mmol) *p*-fenilendiamina otopljenog u 25,0 mL metanola. Smjesa je uz stalno mješanje grijana uz refluks tri sata pri čemu nastaje žuto smeđa suspenzija. Nakon završetka refluksiranja, reakcijska smjesa je ohlađena na sobnoj temperaturi uz kontinuirano mješanje. Hlađenjem nastaje crveno-smeđi talog. Dobiveni talog je prekrystaliziran iz kloroforma koji je stabiliziran 2-metil-2-butenom. Polaganim isparavanjem otapala nastao je praškasti produkt pogodan za provedbu daljnjih analiza. Iskorištenje reakcije iznosi 53 %.

3.2.2. Priprava pDo5 (1,6,20,25-tetraaza-2,5:8,9:17,18:21,24:27,28:36,37-heksabenzotetraoksa-cikloheksatriakonta-1,6,20,25-tetraen)

U okrugloj tikvici, 0,6246 g (2 mmol) didaldehida Do5 je otopljeno u 40 mL metanola, a zatim su dodane dvije kapi anhidrida octene kiseline kao katalizatora. Otopina je zagrijana

do temperature refluksa, a zatim je kap po kap dodano 0,243 g (2,5 mmol) *p*-fenilendiamina, koji je prethodno otopljen u 25 mL metanola. Smjesa je uz kontinuirano miješanje refluksirana 3 sata, pri čemu postupno nastaje žuto-smeđa suspenzija. Nakon završetka refluksiranja, reakcijska smjesa je ostavljena da se hladi na sobnoj temperaturi uz kontinuirano miješanje. Hlađenjem kristalizira talog karakteristične žute boje. Dobiveni talog se zbog uklanjanja vidljivih nečistoća prekrystalizira iz kloroforma stabiliziranog 2-metil-2-butenom te se nakon vruće filtracije ostavlja 24 h radi kristalizacije produkta. Polaganim isparavanjem otapala izlučuju se transparentni jedinični kristali, žute boje, pogodni za difrakcijska ispitivanja. Iskorištenje reakcije je 85 %.

3.2.3. Priprava pDo6 (1,6,21,26-tetraaza-2,5:8,9:18,19:22,25:28,29:38,39-heksabenzotetraena)

U dvogrloj tikvici od 500 mL, otopljeno je 0,6528 g (2 mmol) dialdehida Do6 u 40,0 mL metanola, nakon čega je dodano par kapi anhidrida octene kiseline u svrhu katalize reakcije. Otopina je zatim zagrijana do temperature refluksa (oko 65 °C). U drugoj čaši pripremljena je metanolna otopina (0,243 g; 2,5 mmol) *p*-fenilendiamina otopljenog u 25,0 mL metanola, koja se zatim dokapava u reakcijsku smjesu pomoću lijevka za dokapavanje tijekom. Smjesa se uz kontinuirano miješanje zagrijava uz refluks 3 sata, pri čemu postupno nastaje svijetlo žuta suspenzija. Nakon završetka zagrijavanja, smjesa se ostavlja hladiti na sobnoj temperaturi uz kontinuirano miješanje. Tijekom hlađenja, nastaje talog blijedo žute boje. U svrhu dodatnog pročišćavanja, talog je prekrystaliziran iz tetrahidrofurana (THF). Nakon vruće filtracije, otopina je ostavljena 24 sata na sobnoj temperaturi zbog kristalizacije produkta. Polaganim hlađenjem iz otopine nastaje žuti praškasti produkt pogodan za provedbu daljnjih analiza i ispitivanja. Iskorištenje ove reakcije je 68 %.

3.2.4. Priprava pDo7 (1,6,22,27-tetraaza-2,5:8,9:19,20:23,26:29,30:40,41-heksabenzotetraena)

Sinteza pDo7 Schiffove baze je provedena otapanjem 0,6808 g (2 mmol) dialdehida Do7 u 40,0 mL metanola u reakcijskoj posudi od 500 mL. Zatim su dodane dvije kapi anhidrida octene kiseline kao katalizatora kako bi se potaknula reakcija. Otopina je zatim zagrijana do temperature vrelišta otapala (oko 65 °C) uz kontinuirano miješanje na magnetnoj mješalici. Potom je dokapano 0,243 g (2,5 mmol) *p*-fenilendiamina otopljenog u 25,0 mL metanola. Smjesa je uz kontinuirano miješanje grijana uz refluks 3 sata, pri čemu je došlo do postupnog

nastanka žute suspenzije. Nakon završetka zagrijavanja, reakcijska smjesa je ostavljena da se hladi na sobnoj temperaturi uz nastavak miješanja. Tijekom hlađenja, nastaje praškasti talog žute boje. Za pročišćavanje, kao najpogodnije otapalo je korišten benzen, jer nije dobro topljiv u ostalim otapalima. Nakon vruće filtracije, otopina je ostavljena u zatvorenoj posudici preko noći na sobnoj temperaturi kako bi se omogućila kristalizacija produkta. Polaganim hlađenjem otopine došlo je do izlučivanja žutih igličastih kristala koji su bili pogodni za daljnje analize i difrakcijska ispitivanja. Iskorištenje ove reakcije 81 %.

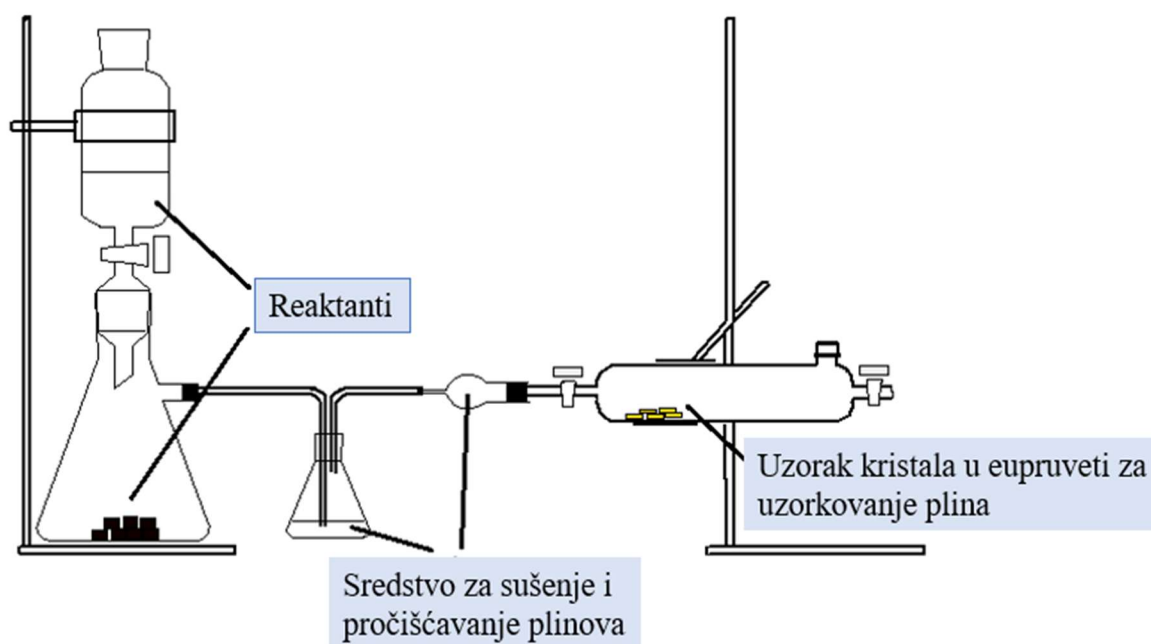
3.2.5. Priprava *mDo5* (1,5-diaza-2,4:7,8:16,17-tribenzo-9,15-dioksa-ciklooktadeka-1,5-dien)

U trogloj tikvici od 250 mL, 0,6246 g (2 mmol) dialdehida *Do5* otopljeno je u 40,0 mL apsolutnog etanola, a zatim je dodano 0,274 g (2 mmol) trietilamina kao katalizatora. Otopina je zagrijava do temperature vrelišta otapala (oko 78 °C), a zatim je dokapano 0,243 g (2,5 mmol) *m*-fenilendiamina, koji je prethodno otopljen u 25,0 mL apsolutnog etanola. Smjesa je zagrijavana uz povratno hladilo 4 sata, pri čemu se boja smjese postupno mijenjala iz žute u blijedo crvenu, uz pojavu taloga. Nakon završetka reakcije, smjesa je ostavljena na sobnoj temperaturi 24 sata radi hlađenja. Provedena je prekrizalizacija iz kloroforma radi uklanjanja nečistoća. Ukupno iskorištenje reakcije je 80 %.

3.3. Priprava inkluzijskih spojeva

3.3.1. Priprava makrocikličkih spojeva s inkludiranim plinovima

Makrociklički ligand korišten za reakcije priprave inkluzijskih spojeva (*pDo5* = 1,6,20,25-tetraaza-2,5:8,9:17,18:21,24:27,28:36,37-heksabenz-10,16,29,35-tetraoksaciklooktatriakonta-1,6,20,25-tetraen) sintetiziran je prema ranije objavljenoj metodi². Jedinični kristali dobiveni su pročišćavanjem spoja iz smjese diklormetana i *n*-heksana (1/1), a nakon toga je provedena prekrizalizacija iz kloroforma. Prekrizalizacijom iz kloroforma nastaje kloroformski solvat spoja *pDo5* (*pDo5*×CLF). Dobiveni jedinični kristali liganda (približno 100 mg) su zatim izloženi parama NH₃, H₂S, SO₂, Cl₂ i CO₂ kako bi se dobili inkluzijski spojevi (Shema 3). U epruveti za uzorkovanje plina (350 mL) tijekom 2 sata su jedinični kristali liganda izloženi parama NH₃, H₂S, SO₂ i Cl₂. Plinovi koji su korišteni su pripremljeni i generirani u laboratorijskim uvjetima (sobna temperatura i atmosferski tlak).



Shema 3. Prikaz aparture za pripremu inkluzijskih makrocikličkih spojeva.

3.3.2. Priprava makrocikličkog spoja $pDo5 \times EGC$

Za pripremu spoja $pDo5 \times EGC$ prvo je pripremljen spoj $pDo5 \times CO_2$, tako što su jedinični kristali kloroformnog solvata $pDo5 \times CLF$ uronjeni u superkritični CO_2 pomoću Tousimis Samdri-PVT-3D Supercritical CO_2 sušilice (napravljeno od strane suradnika na Department of Chemistry and Polymer Science, University of Stellenbosch, 7602, Matieland, South Africa). Zatim je $pDo5 \times CO_2$ aktiviran u EGC ćeliji (engl. EGC= „*Enviromental Gas Cell*“). Ova aktivacija je uključivala spajanje EGC ćelije na turbo-vakuumsku pumpu i držanje pod vakuumom (tlak od približno 3×10^{-3} mbar) oko 18 sati. Ovim procesom uklonjene su molekule CO_2 , što je rezultiralo nastankom prazne molekule domaćina (engl. apohost). Spoj $pDo5 \times EGC$ predstavlja aktiviranu, poroznu strukturu domaćina bez molekula gosta (plina ili otapala).

3.3.3. Priprava inkluzijskog spoja $pDo5 \times NH_3$

Kristali kloroformskog solvata makrocikličkog liganda $pDo5$ (100 mg) su stavljeni u komoru za uzorkovanje plina u koju se postupno propuštao generirani plin. Plinoviti amonijak (NH_3) je generiran tako da je u Erlenmeyerovu tikvicu stavljeno 4 g krutog natrijeva hidroksida, a u lijevak za dokapavanje je dodano 15 mL koncentrirane otopine amonijaka. Postupnim

dokapavanjem koncentrirane otopine amonijaka na kruti natrijev hidroksid uz blago zagrijavanje reakcijske posude dolazi do razvijanja plinovitog amonijaka unutar tikvice. Postupnim otvaranjem regulacijskog pipca uveden je amonijak u samu komoru te su kristali liganda bili izloženi parama plina u ukupnom trajanju od dva sata. Nakon provedenog uvođenja plina nije došlo do vidljive promjene boje kristala.

3.3.4. Priprava inkluzijskog spoja $pDo5 \times H_2S$

U ovom eksperimentu je 100 mg prethodno sintetiziranih i pročišćenih kristala $pDo5 \times CLF$ izloženo plinovitom sumporovodiku (H_2S) u komori za uzorkovanje plinova. Sumporovodik je dobiven u laboratoriju reakcijom željezova(II) sulfida s 20 % klorovodičnom kiselinom. Postupak je proveden u Kippovom aparatu za generiranje plinova gdje je na odvodnu cijev spojena ispiralica s kalcijevim kloridom kako bi se plin dodatno pročistio i osušio prije nego je pušten u komoru sa kristalima liganda. Uz kontroliranu regulaciju plina, kristali su bili izloženi plinu u trajanju od dva sata. Nakon završene reakcije došlo je do vidljive promjene boje kristala iz prozirno žute u narančastu (slika 12.).

3.3.5. Priprava inkluzijskog spoja $pDo5 \times SO_2$

SO_2 je generiran u laboratorijskim uvjetima reakcijom 5g praškastog natrijeva sulfita (Na_2SO_3) i 10 mL koncentrirane klorovodične kiseline. U reakcijsku posudu je stavljen natrijev sulfit, a zatim je preko lijevka za dokapavanje postupno dokapavana koncentrirana klorovodična kiselina kroz 15 minuta kako bi se polako razvila dovoljna količina plina sumporova(IV) oksida. Između reakcijske aparature i komore za uparavanje plinova postavljena je ispiralica napunjena koncentriranom sumpornom kiselinom kako bi se razvijeni plin dodatno pročistio i osušio. U samoj komori za uparavanje plinova stavljeni su žuti transparentni kristali makrocikličkog liganda $pDo5$. Regulacijom ventila na komori provedeno je uparavanje sumporova dioksida u komoru. Tijekom 2 sata kristali liganda su bili izloženi plinu u komori. Nakon završetka reakcije došlo je promjene boje kristala iz žute u narančasto-crvenu.

3.3.6. Priprava inkluzijskog spoja $pDo5 \times Cl_2$

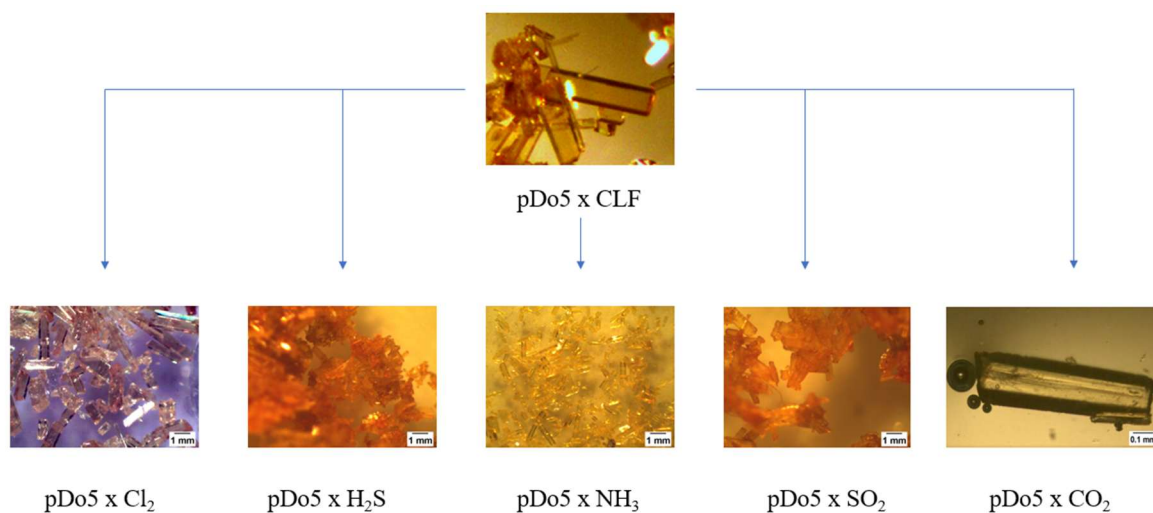
Žuti kristali $pDo5 \times CLF$ postavljeni su u komori za uparavanje plinova koja je spojena preko dvije ispiralice na aparaturu za generiranje plinova. Klor je pripremljen reakcijom 6 g krutog kalijeva permanganata ($KMnO_4$) i 20 mL koncentrirane klorovodične kiseline (HCl 37 %).

Milenko Korica Doktorska disertacija

%) koja je postupno dokapavana preko lijevka za dokapavanje. Kako bi se ubrzalo razvijanje klora reakcijska smjesa je blago zagrijavana. Razvijeni klor je proveden kroz dvije ispiralice, gdje se u prvoj ispiralici klor provodio kroz razrijeđenu otopinu kalijeva permanganata kako bi se uklonile zaostale pare razvijenog plinovitog klorovodika dok je kroz drugu ispiralicu napunjenu koncentriranom sumpornom kiselinom (H_2SO_4) zbog sušenja plina. Uparavanje pročišćenog i osušenog klora je napravljeno kroz dva sata. Završetkom reakcije uočena je značajna promjena boje kristala iz žute u tamno crvenu (slika 12.).

3.3.7. Priprava inkluzijskog spoja $\text{pDo5} \times \text{CO}_2$

Uzorak sa ugljikovim dioksidom je pripremljen uranjanjem jediničnih kristala liganda $\text{pDo5} \times \text{CLF}$ u superkritični CO_2 pomoću Tousimis Samdri-PVT-3D sušilice za superkritični ugljikov dioksid (eksperiment odrađen od strane suradnika sa Department of Chemistry and Polymer Science, University of Stellenbosch, 7602, Matieland, South Africa). Primjenom ovog tipa sušilica s preciznom kontrolom, temperature, tlaka i vremena izlaganja kristala optimiziran je proces inkluzije ugljikovog dioksida bez oštećenja kristalne strukture. Na dobivenom uzorku su provedene daljnje analize i karakterizacija. Prisutnost ugljikovog dioksida u kristalu potvrđena je SCXRD i ATR FT-IR analizama.



Slika 12. Fotografije dobivenih kristala spoja $\text{pDo5} \times \text{CLF}$, $\text{pDo5} \times \text{Cl}_2$, $\text{pDo5} \times \text{H}_2\text{S}$, $\text{pDo5} \times \text{NH}_3$, $\text{pDo5} \times \text{SO}_2$, $\text{pDo5} \times \text{CO}_2$

3.3.8. Priprava makrocikličkih spojeva s inkludiranim alkoholima

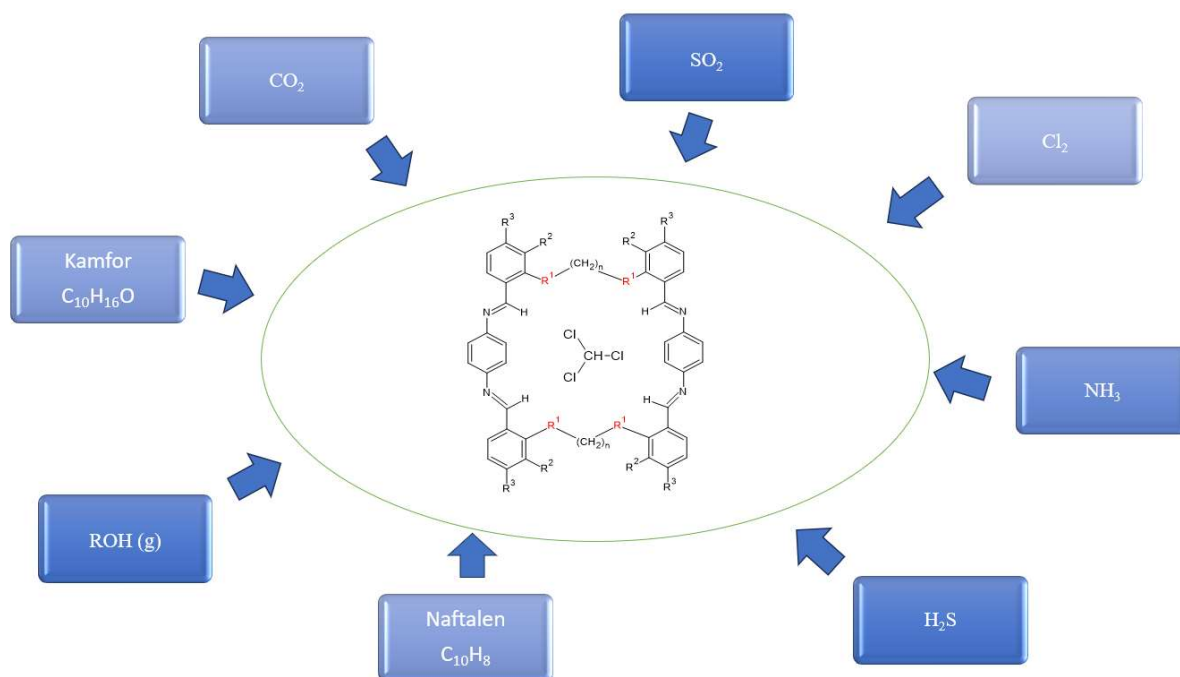
Sinteza inkluzijskih spojeva s parama lako hlapivih krutina i tekućina provedena je tako da su kristali makrocikličkog liganda pDo5 bili izloženi parama lako hlapivih tekućina kao što su metanol (MeOH), etanol (EtOH), butanol (ButOH), izopropanol (IzoOH) i dekanol (DekOH) i krutina kao što su naftalen i kamfor u vakuum eksikatoru (Shema 4). Osnovni koraci u sintezi su uključivali pripremu kristala liganda, uparavanje s lako hlapivom tvari, i na kraju analizu kristala kako bi se potvrdila inkluzija.

3.3.9. Postupak priprave inkluzijskih spojeva s alkoholima

Sinteza svih inkluzijskih spojeva pDo5×EtOH, pDo5×MetOH, pDo5×IzoOH, pDo5×ButOH, pDo5×DekOH) s alkoholima (metanol, etanol, 2-propanol, 1-butanol, 1-dekanol provedena je tako da je 100 mg žutih, igličastih kristala makrocikličkog liganda pDo5×CLF stavljeno u eksikator. Zatim je dodano u manju posudicu 100 mL alkohola, kako bi se stvorila što zasićenija atmosfera parama alkohola. Eksikator se zatim vakuumira i sustav je ostavljen pet dana na sobnoj temperaturi. Nakon uparavanja, boja kristala se nije promijenila te su kristali korišteni za daljnje analize.

3.3.10. Priprava inkluzijskog spoja s parama lako hlapivih krutina

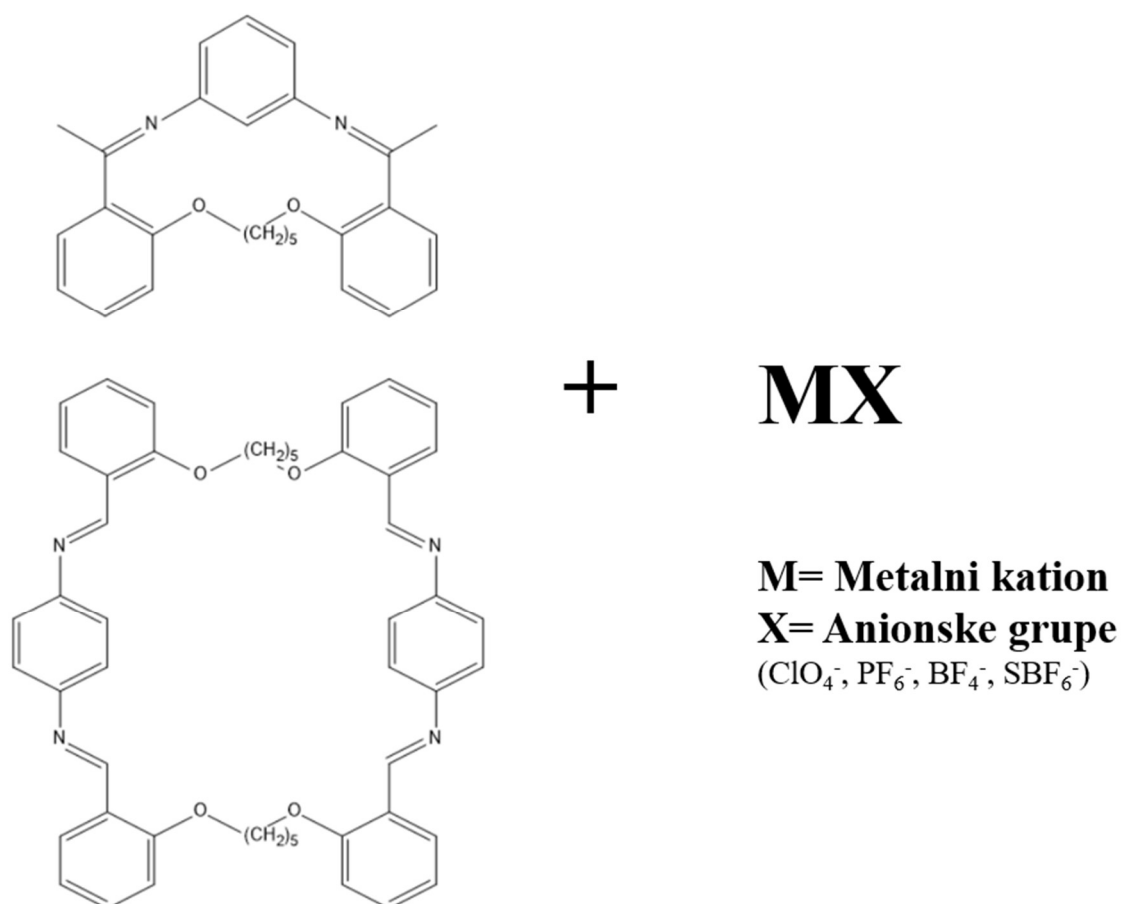
Kao i kod lako hlapivih tekućina, proveden je pokušaj sinteze inkluzijskih spojeva pDo5×C₁₀H₁₆O i pDo5×C₁₀H₈ sa parama lako hlapivih krutina. I u ovom slučaju prvo je izvagana masa od 100 mg kristala liganda koji su prenešeni u eksikator. U isti eksikator dodano je 100 mg lako hlapive krutine (kamfora, naftalena) te je eksikator vakuumiran i ostavljen narednih 5 dana na sobnoj temperaturi. Nakon 5 dana nisu uočene promjene boje kristala, a uzorci kristala su podvrgnuti daljnjim analizama radi potvrde uspješnosti nastanka inkluzijskog spoja. Nakon provedenih analiza utvrđeno je da nije došlo do inkluzije molekula kamfora i naftalena u molekulu domaćina.



Shema 4. Prikaz korištenih molekula gosta za pripremu inkluzijskih spojeva s makrocikličkom molekulom domaćina pDo5.

3.4. Priprava koordinacijskih polimera

Sinteza koordinacijskih polimera provedena je reakcijom srebravih soli s makrocikličkim ligandom (Shema 5.) u odgovarajućim otapalima korištenjem U-cijevi. Postupak se sastoji od dva koraka, gdje je prvo pripremljena otopina soli u metanolu/etanolu uz blago zagrijavanje i miješanje čime je pospješeno potpuno otapanje soli. U drugoj reakcijskoj posudi pripremljena je otopina makrocikličkog liganda otopljenog u diklormetanu pri čemu je također provedeno miješanje dok se ligand potpuno nije otopio. U U-cijev je prethodno dodano 2 mL kloroforma koji služi kao tekuća barijera između dviju faza. U drugom koraku ove dvije otopine dodane u U-cijev pomoću kapalice, svaka otopina kroz poseban otvor cijevi kako bi se spriječilo izravno miješanje. Nakon dodavanja otopina, U-cijev je pažljivo začepljena kako bi se spriječilo isparavanje otapala i ostavljena na tamnom mjestu pri sobnoj temperaturi nekoliko dana, tijekom kojih je došlo do postupnog nastanka kompleksa na granici faza ili unutar tekuće barijere. Izdvojeni su kristali kompleksa te su provedene analize spektroskopijom FTIR, TG mjerenjima i rendgenskom difrakcijom na jediničnim kristalima.



Shema 5. Prikaz priprave koordinacijskih polimera

3.4.1. Priprava $mDo5 \times AgPF_6$

19,2 mg (0,05 mmol) liganda otopljeno je u 4,0 mL diklormetana. Zatim je 12,6 mg srebrovog heksafluorofosata ($AgPF_6$), 0,05 mmol) otopljeno u 4,0 mL metanola. U U-cijev je dodano 2,0 mL kloroforma, a pripremljene otopine liganda i srebrove soli postupno su dodane svaka na jedan kraj cijevi. Nakon nekoliko dana, na rubovima cijevi nastali su prozirni monokristali prikladni za provedbu daljnjih analiza. Dobiveni rezultati elementarne analize pokazuju za spoj $C_{25}H_{24}AgN_2O_2PF_6$ eksperimentalno dobivene vrijednosti: C, 47.32, H, 3.61; N, 4.68. Iskorištenje reakcije je 90 %.

3.4.2. Priprava $mDo5 \times AgClO_4$

U čaši od 50 mL je otopljeno 10,3 mg (0,05 mmol) srebrovog perklorata ($AgClO_4$) u 4,0 mL metanola. U drugoj čaši istog volumena pripremljena je otopina makrocikličkog liganda otapanjem 19,2 mg (0,05 mmol) spoja u 4,0 mL diklormetana. Obje otopine su dodane u U-cijev u koju je prethodno dodano 2,0 mL kloroforma. Reakcijski sustav je dobro zatvoren

i ostavljen na sobnoj temperaturi bez prisustva svjetlosti nekoliko dana. Postupnom difuzijom izlučili su se transparentni kristali pogodni za daljnje analize. Iskorištenje reakcije je 77 %. Elementarna analiza za ovaj spoj nije provedena zbog eksplozivne prirode spoja.

3.4.3. Priprava $mDo5 \times AgSbF_6$

Pripremljene su otopine 0,05 mmol srebrovog heksafloroantimonata ($AgSbF_6$) u metanolu (17,2 mg soli otopljeno u 4,0 mL metanola i liganda $mDo5$ (0,05 mmol, 19,2 mg) u diklormetanu (4,0 mL). Ulijevanjem otopina u U-cijev u kojoj je prethodno dodan kloroform, započela je polagana difuzija reakcijskih otopina. U-cijev je zatim ostavljena nekoliko dana na sobnoj temperaturi na tamnom mjestu. Uspješno provedena reakcija je rezultirala nastankom jediničnih kristala pogodnih za provedbu daljnjih strukturnih analiza. Iskorištenje reakcije je 69 %. Elementarnom analizom dobivene su vrijednosti: C, 41,05, H, 3,28; N, 3,68 (računate vrijednosti C, 41,24; H, 3,32; N, 3,85) što odgovara formuli: $C_{25}H_{24}AgN_2O_2SbF_6$.

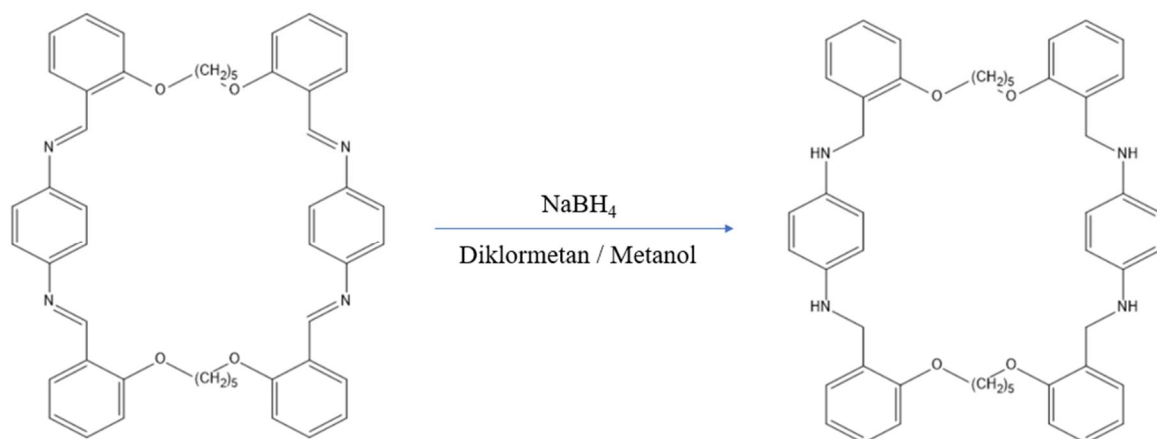
3.4.4. Priprava $mDo5 \times AgBF_4$

U dvije manje posude pripremljene su otopine makrocikličkog liganda $mDo5$ (0,05 mmol), gdje 19,2 mg liganda otopljeno u 4,0 mL diklormetana, te otopina srebrovog tetrafloroborata ($AgBF_4$) (0,05 mmol) otapanjem 9,7 mg soli u 4,0 mL metanola. Reakcijska posuda, tj. U-cijev pripremljena je za reakciju difuzije tako što je u nju prvotno uliveno 2,0 mL kloroforma koji je služio kao barijera. Nakon toga dodane su, svaka otopina na zasebni kraj U-cijevi pomoću kapalice te je reakcijska posuda začepljena i ostavljena na tamnom mjestu pri sobnoj temperaturi. Stajanjem nekoliko dana u tim uvjetima, došlo je do izlučivanja kristala na stijenkama U-cijevi. Provedene su daljnje analize nastalih jediničnih kristala. Iskorištenje reakcije je 82 %. Dobiveni rezultati elementarne analize za spoj formule $C_{25}H_{24}AgN_2O_2BF_4$ pokazuju sljedeće eksperimentalne vrijednosti: C, 52,01, H, 4,28; N, 4,58 (računate vrijednosti: C, 51,85; H, 4,18; N, 4,84).

3.5. Priprava ostalih makrocikličkih liganada

3.5.1. Redukcija makrocikličkih Schiffovih baza

Redukcijom makrocikličkih Schiffovih baza nastaju sekundarni amini (shema 6.) koji se dalje mogu koristiti za sintezu pendantnih makrocikličkih spojeva. (sheme 7. i 8.).



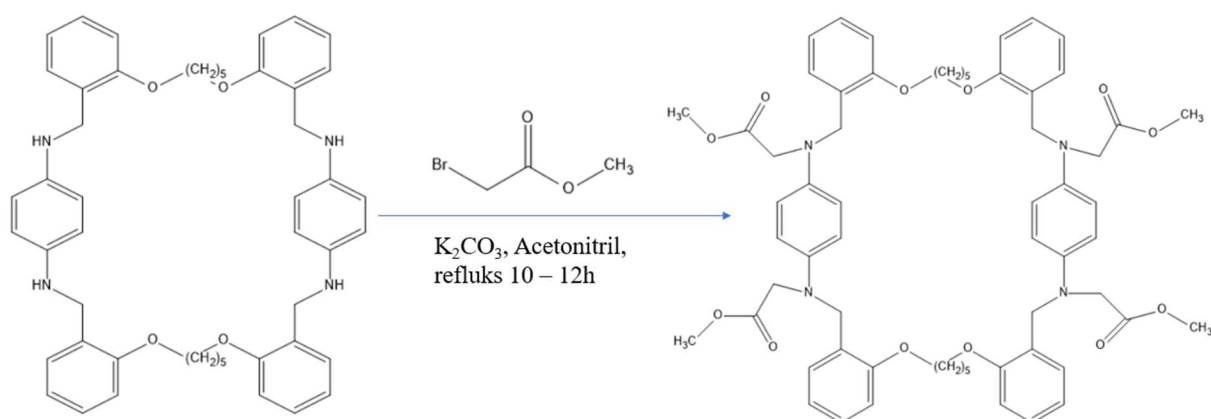
Shema 6. Prikaz reakcijskih uvjeta redukcije makrocikličkih Schiffovih baza.

3.5.2. Priprava makrocikličkog spoja pDo5R redukcijom makrocikličke Schiffove baze pDo5

U okruglu tikvicu volumena 50 mL dodano je 150 mg prekrizaliziranog makrocikličkog spoja pDo5. Spoj je otopljen u smjesi bezvodnog diklormetana i metanola, u omjeru 3:1 (21,0 mL:7,0 mL). Dobivena otopina je konstantno miješana i hlađena na ledenoj kupelji u trajanju od sat vremena. Nakon što se sav uzorak spoja pDo5 otopio, postupno je u nekoliko manjih obroka dodavan kruti natrijev borhidrid. Reakcijska smjesa je miješana tijekom sljedeća 24 sata, a po završetku je dodana mala količina destilirane vode i 5,0 mL metanola. Nakon nekoliko dana stajanja pri sobnoj temperaturi nastaje blijedo žuti talog. Prekrizalizacijom spoja iz raznih otapala nisu dobiveni jedinični kristali. Iskorištenje reakcije iznosi 54 %.

3.5.3. Priprava pendantnog makrocikličkog spoja pDo5R×MBA

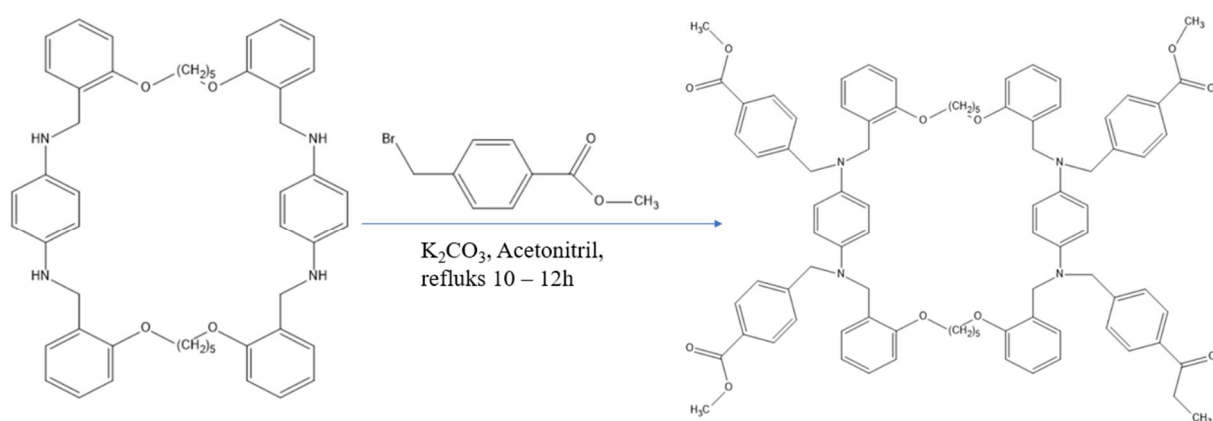
U dvogrloj tikvici je pomješano 30 mg reduciranog spoja pDo5R i 5,103 g kalijeva karbonata otopljeno u 50,0 mL acetonitrila (ACN). Smjesa je zagrijana do temperature vrenja te je dokapana otopina metil bromacetata (MBA) (0,3 mL metil bromacetata otopljeno u 10,0 mL acetonitrila). Smjesa je potom zagrijavana uz refluks 3 sata, a po završetku je ostavljena 24 sata na sobnoj temperaturi. Hlađenjem nastaje praškasti produkt žute boje. Reakcija je praćena tankoslojnom kromatografijom, pri čemu je mobilna faza bila smjesa etil-acetata i *n*-heksana u omjeru 1:1. Iskorištenje reakcije je 51 %.



Shema 7. Prikaz sintetskog put priprave pendantnog makrocikličkog spoja pDo5R x MBA

3.5.4. Priprava pendantnog makrocikličkog spoja pDo5R x M4BMB

U dvogrllu tikvicu od 250 mL je dodano 50 mg (0,07 mmol) reduciranog spoja pDo5R i 5 g (0,06 mol) krutog kalijeva karbonata. Reakcijska smjesa je pomješana u 40,0 mL acetonitrila. Uz refluks smjesa je zagrijana do temperature vrenja otapala (82 °C), a zatim je dokapana otopina metil-4-(bromometil)benzoata (M4BMB - 150 mg otopljeno u 20 mL acetonitrila). Smjesa je zagrijavana tijekom 3 sata. Po završetku reakcije, reakcijska smjesa je ostavljena 24 sata da se hladi na sobnu temperaturu. Postupnim hlađenjem nastao je žuti praškasti talog. Reakcija je praćena tankoslojnom kromatografijom, pri čemu je mobilna faza bila smjesa etil-acetata i *n*-heksana u omjeru 1:1. Iskorištenje reakcije iznosi 46 %.



Shema 8. Prikaz sintetskog puta priprave pendantnog makrocikličkog spoja pDo5R x M4BMB

3.6. Instrumentne metode

3.6.1. Infracrvena (IR) spektroskopija

IR spektri su snimljeni su pomoću spektrofotometra Shimadzu FTIR 8400S opremljenog DRS 8000 nastavkom za analizu čvrstih uzoraka. Snimanje je obavljeno u valnom području od 4000 do 400 cm^{-1} . Radi postizanja optimalnog odnosa signal-šum, za svaku mjernu seriju prikupljeno je 20 uzastopnih snimaka uz primjenu standardizirane procedure utočnjavanja podataka. Eksperimentalna postavka uključivala je korištenje spektralne rezolucije od 2 cm^{-1} . Za kontrolu mjernih parametara i obradu spektara korišten je ugrađeni softver proizvođača s implementiranim algoritmima za korekciju bazne linije i normalizaciju reflektancije *IR Solution 1.30*.¹²² Prikaz IR spektara za pojedini spoj dan je u dodatku 8.2.

3.6.2. Termička ispitivanja (TGA)

Analiza sintetiziranih materijala provedena je primjenom simultane termogravimetrijske analize (TGA) i razlikovne pretražne kalorimetrije (DSC) korištenjem visokopreciznog uređaja Mettler Toledo TGA/DSC 1. Eksperimentalni postupak sastojao se od ispitivanja u dvije različite atmosfere: standardni uzorci analizirani su u inertnom okruženju dušika (N_2), dok su kompleksni spojevi ispitani u struji uvjetima kisika (O_2). Protokol snimanja uključuje linearno zagrijavanje od 30 $^{\circ}\text{C}$ do 500 $^{\circ}\text{C}$ (odnosno 550 $^{\circ}\text{C}$ za odabrane uzorke) uz brzinu zagrijavanja od 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Protok reakcijskih plinova održavan je na 200 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$. Eksperimentalni podaci, uključujući masene promjene i toplinske efekte, digitalizirani su i interpretirani korištenjem specijaliziranog softverskog paketa *STARe Software* (verzija 10.0.62)¹²³, omogućavajući kvantitativnu analizu termičke stabilnosti i faznih prijelaza. Grafički prikazi TGA/DSC krivulja dostupni su u priloženom dokumentu u dodatku 8.3.

3.6.3. Elementarna analiza (CHN)

Elementarna analiza ugljika (C), vodika (H) i dušika (N) provedena je na PerkinElmer 2400 Series II CHNS/O sustavu na Fakultetu agrobiotehničkih znanosti Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku.

3.6.4. Rendgenska strukturna analiza

Podaci za rendgensku difrakciju na jediničnom kristalu prikupljeni su na tri različita difraktometra. Mjerenja su napravljena pomoću XtaLAB Synergy-S difraktometra s

HyPix6000E detektorom i $\text{CuK}\alpha$ zračenjem ($\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$) pri 170(2) K na Kemijskom odsjeku Sveučilišta u Zagrebu Prirodoslovno-matematičkog fakulteta (Horvatovac 102a, Zagreb, Hrvatska), zatim u Ljubljani (Fakulteta za kemiju in kemijsko tehnologiju, Univerza v Ljubljani, Večna pot 113, 1000, Ljubljana Slovenia), gdje su korištene dvije metode snimanja – na sobnoj i sniženoj temperaturi. Prilikom snimanja uzoraka na sniženoj temperaturi uzorci su uronjeni u imerzijsko ulje i „uhvaćeni“ omčom koja je zatim postavljena u struju dušika kako bi se provelo snimanje jer se određeni kristali raspadaju pri normalnim uvjetima. Snimanja na jediničnom kristalu provedena su još i na Oxford Diffraction SuperNova CCD difraktometru pri temperaturi od 150 K, koristeći grafitno monokromatsko $\text{MoK}\alpha$ zračenje ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) te na Bruker D8 Venture difraktometru (Department of Chemistry and Polymer Science, University of Stellenbosch, 7602, Matieland, South Africa) koji je opremljen s Incoatec $I\mu\text{S}$ 3.0 mikrožarišnom rendgenskom lampom s molibdenskom anodom ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) i Photon II CPAD detektorom. Difraktometar je dodatno opremljen Oxford Cryosystems 800 Series Cryostream Plus kriostatom. Rendgenska difrakcija na prahu provedena je na Philips 1840 difraktometru s $\text{CuK}\alpha$ zračenjem ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) pri temperaturi od 295(2) K. Difrakcijski uzorci snimljeni su u rasponu 2θ od 5° do 50° s korakom od $0,022^\circ$ i vremenom mjerenja od 1,3 sekunde po koraku (Department of Chemistry and Polymer Science, University of Stellenbosch, 7602, Matieland, South Africa). Analiza podataka obavljena je softverskim paketom CrysAlisPro.¹²⁴ Strukture su riješene programom olex2.solve¹²⁵ korištenjem metode Charge Flipping te korištenjem programa SHELXT.¹²⁶ Utočnjavanje struktura provedeno je pomoću SHELXL-2018/3¹²⁷ uz grafičko korisničko sučelje X-Seed.^{128,129} Primjenom BYPASS metode unutar programskog sučelja Olex2 utočnjene su određene strukture molekula koje su se nalazile u izrazitom položajnom neredu ili u kojima nije bilo moguće precizno odrediti položaj molekula otapala. Geometrijski proračuni obavljeni su pomoću PLATON programa,¹³⁰ a za prikazivanje molekulске i kristalne građe korišteni su programi ORTEPIII¹³¹ i MERCURY.¹³² Frakcijske koordinate atoma zajedno sa anizotropnim i izotropnim temperaturnim faktorima kao i drugi geometrijski parametri prikazani su u dodatku 8.1.

3.6.5. UV-VIS spektroskopija čvrstog stanja

UV-VIS spektri uzoraka u čvrstom stanju snimljeni su pomoću spektrofotometra Analytik Jena SPECORD 210 PLUS (Department of Chemistry and Polymer Science, University of Stellenbosch, 7602, Matieland, South Africa), koji je opremljen integrirajućom

sferom (korak mjerenja: 2 nm). Sva mjerenja provedena su u temperaturno kontroliranim uvjetima pri temperaturi od 25 °C.

3.6.6. NMR spektroskopija u otopini

Nuklearna magnetska rezonancija (NMR) u otopini snimljena je pri 298 K na Bruker Avance NEO 600 spektrometru na Fakultetu za kemiju i kemijsko tehnologiju, Univerza v Ljubljani, Večna pot 113, 1000 Ljubljana, Slovenia, te na Bruker Avance NEO 600 spektrometru na Kemijskom odsjeku Sveučilišta u Zagrebu Prirodoslovno-matematičkog fakulteta, Horvatovac 102a, Zagreb, Hrvatska, koji je opremljen s 5 mm Prodigy TCI krioprobom. Kao otapala korišteni su deuterirani dimetilsulfoksid (DMSO- d_6) i kloroform ($CDCl_3$), a tetrametilsilan (TMS) kao interni standard. 1H NMR spektri su prikupljeni korištenjem 16 ciklusa snimanja, spektralnom širinom od 11,9 kHz i digitalnom rezolucijom 0,36 Hz.

3.6.7. Gravimetrijska analiza apsorpcije plinova

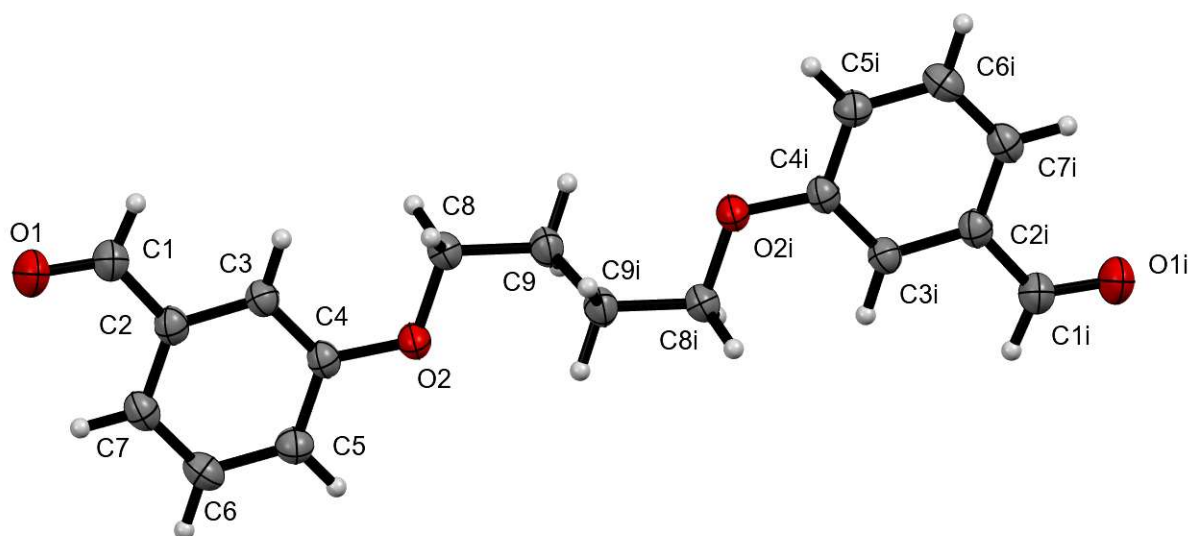
Analiza interakcije plinova s makrocikličkim spojevima provedena su na gravimetrijskom analizatoru (IGA) tvrtke Hiden Isochema (UK)¹³⁴ koji je opremljen sustavom za kontrolu tlaka (do 20 bara) i termostatom (Department of Chemistry and Polymer Science, University of Stellenbosch, 7602, Matieland, South Africa).

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Kristalna i molekulska struktura pripremljenih aldehida

4.1.1. Kristalna struktura spoja Dm4

Dialdehid Dm4 priređen je reakcijom 1,4-dibrombutana i 3-hidroksibenzaldehida. Iz osnovnih kristalografskih podataka koji se nalaze u tablici 1 može se vidjeti da spoj kristalizira u monoklinskom sustavu, $P2_1/n$ prostornoj grupi, $Z=2$. U asimetričnoj jedinici nalazi se pola molekule dok se druga polovica molekule generira putem centra inverzije. U planarnoj molekuli, dva su benzaldehidna prstena povezana s četiri metilenske skupine. Molekulska građa je prikazana na slici 12. Vrijednosti torzijskih kuteva u alifatskom lancu za C4-O2-C8-C9 iznose $177,71(13)^\circ$ te za C8-C9-C9i-C8i $180(19)^\circ$ što upućuje na *trans*-konformaciju dijela alifatskog lanca, dok vrijednost kuta za O2-C8-C9-C9i iznosi $67,27(16)^\circ$ što upućuje na *gauche*-konformaciju.



Slika 13. ORTEP prikaz strukture spoja s oznakama nevodikovih atoma. Termalni elipsoidi nevodikovih atoma prikazani su s 50 % vjerojatnosti elektronske gustoće, [$i = 1/2 - x, 1 - y, 3 - z$].

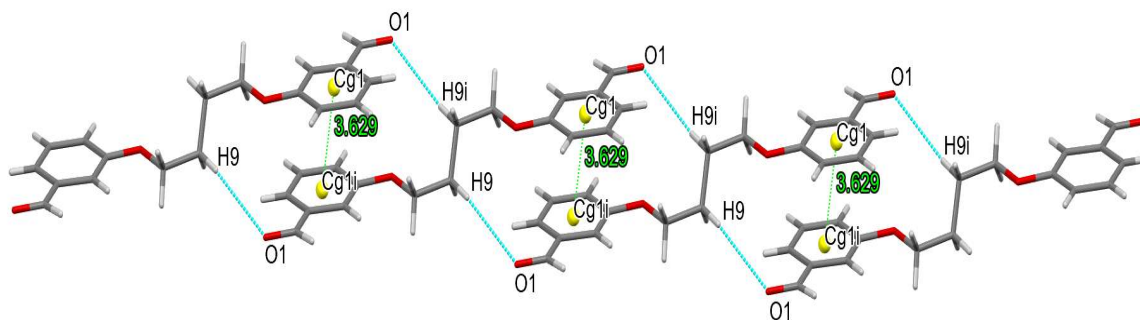
U kristalu se molekule povezuju u dimere primarno Cg1 (C2→C7) $\cdots$ Cg1i (C2i→C7i) [$i = 1 - x, 1 - y, 2 - z$] interakcijama što odgovara $\pi \cdots \pi$ interakcijama i C9-H9 $\cdots$ O1 [$i = 1 + x, y, 1 + z$]

interakcijama što je vidljivo na slici 13. Dimeri se međusobno povezuju C6-H6 $\cdots$ O2i [$i = -1/2+x, 3/2-y, -1/2+z$] interakcijama tvoreći supramolekulski motiv dvostrukog lanca (slika 14.).

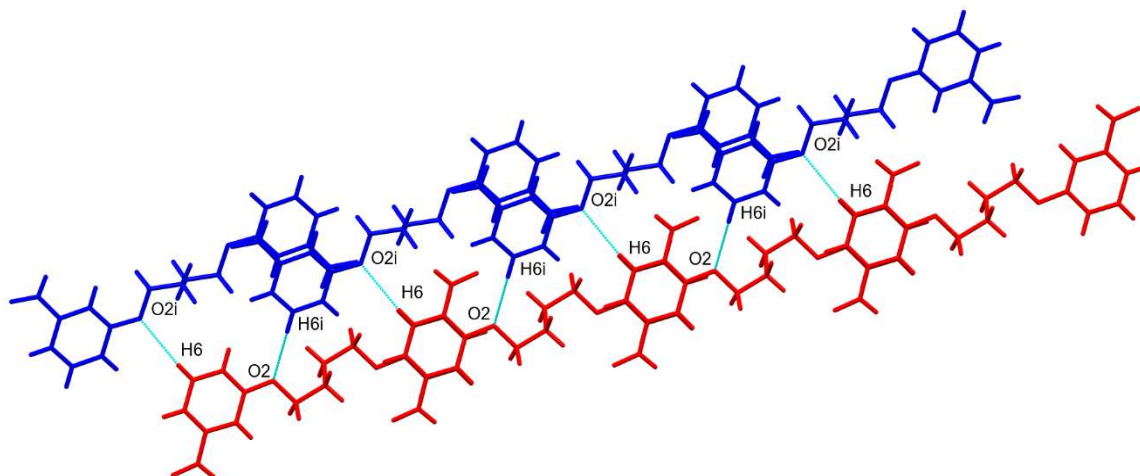
Tablica 1. Opći kristalografski podaci za spoj Dm4

Kristalografski podaci	Vrijednosti
Identifikacijska oznaka spoja	Dm4
Empirijska formula	C ₁₈ H ₁₈ O ₄
Relativna molekulska masa M_r	298,341
Temperatura/K	169,99(10)
Kristalni sustav	monoklinski
Prostorna grupa	$P2_1/n$
$a/\text{\AA}$	7,5308(7)
$b/\text{\AA}$	11,4549(11)
$c/\text{\AA}$	8,8787(8)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	105,329(9)
$\gamma/^\circ$	90
Volumen/ $\text{\AA}^3$	738,67(12)
Broj formulačkih jedinki, Z	2
$\rho_{\text{izračunato}}, \text{g cm}^{-3}$	1,341
Linearni apsorpcijski koeficijent, μ/mm^{-1}	0,771
F(000)	317,1
Dimenzije kristala/ mm^3	0,5 $\times$ 0,07 $\times$ 0,05
Valna duljina zračenja	CuK α ($\lambda = 1,54184$)

Kristalografski podaci	Vrijednosti
2 θ raspon za prikupljanje podataka/ °	12,9 - 162,84
Raspon indeksa	$-9 \leq h \leq 9$, $-14 \leq k \leq 14$, $-11 \leq l \leq 10$
Ukupan broj refleksa	5037
Broj neovisnih refleksa	1571
Podaci/ograničenja/parametri	1571/0/100
Valjanost slaganja	1,042
Konačni R kloroformski [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_I = 0,0728$, $wR_2 = 0,2175$
Konačni R kloroformski, svi podaci	$R_I = 0,0770$, $wR_2 = 0,2314$
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}/ e \text{ \AA}^{-3}$	0,57 / -0,34



Slika 14. Povezivanje molekula spoja Dm4 u dimere slabim vodikovim vezama i $\pi \cdots \pi$ interakcijama. Zeleno označene brojčane vrijednosti prikazuju udaljenost između centroida aromatskih prstenova koja iznosi 3,629 Å [$i = 1-x, 1-y, 2-z$].



Slika 15. Povezivanje dimera spoja Dm4 C6-H6 $\cdots$ O2i interakcijama duž kristalografskog smjera [110].

4.1.1.1. Rezultati IR spektroskopije

FTIR analizom sintetiziranog dialdehida uočeni su karakteristični apsorpcijski signali koji potvrđuju građu i strukturu samog spoja. U spektru (Slika I1 u dodatku) dominira istezna vibracija C_{ar}-O-C_{alif} istezanja (1242 cm^{-1}) te C_{ar}-O vibracije (1012 cm^{-1}), uz asimetrično i simetrično istezanje CH₂ skupine (2947 i 2873 cm^{-1}), što ukazuje na to da je alifatski lanac kovalentno vezan na aromatski sustav preko eterske veze. Karakteristični maksimum pri 1693 cm^{-1} odgovara karbonilnoj skupini aromatskih aldehida, dok se u nižem području ističu maksimumi za *m*-supstituirani benzen (775 cm^{-1}) i aromatske C=C istezne vibracije (1600 cm^{-1}). Za razliku od početnog aldehida, spektar ne pokazuje široku apsorpciju hidroksilne skupine u području 3170 cm^{-1} , što ukazuje na odsutnost OH grupa u spoju.

4.1.1.2. Rezultati termičke analize

TG krivulja spoja Dm4 prikazuje termički raspad spoja koji započinje pri 264 °C , a završava pri 413 °C . Termički raspad se odvija u jednom koraku (slika T1. – u dodatku). Ukupni gubitak mase u tom koraku je 76 %. Na DSC krivulji je uočljiv endotermni maksimum pri 57 °C s entalpijom taljenja $56,42\text{ J g}^{-1}$ koji se može tumačiti kao talište spoja Dm4.

4.1.2. Kristalna struktura spoja Dm5

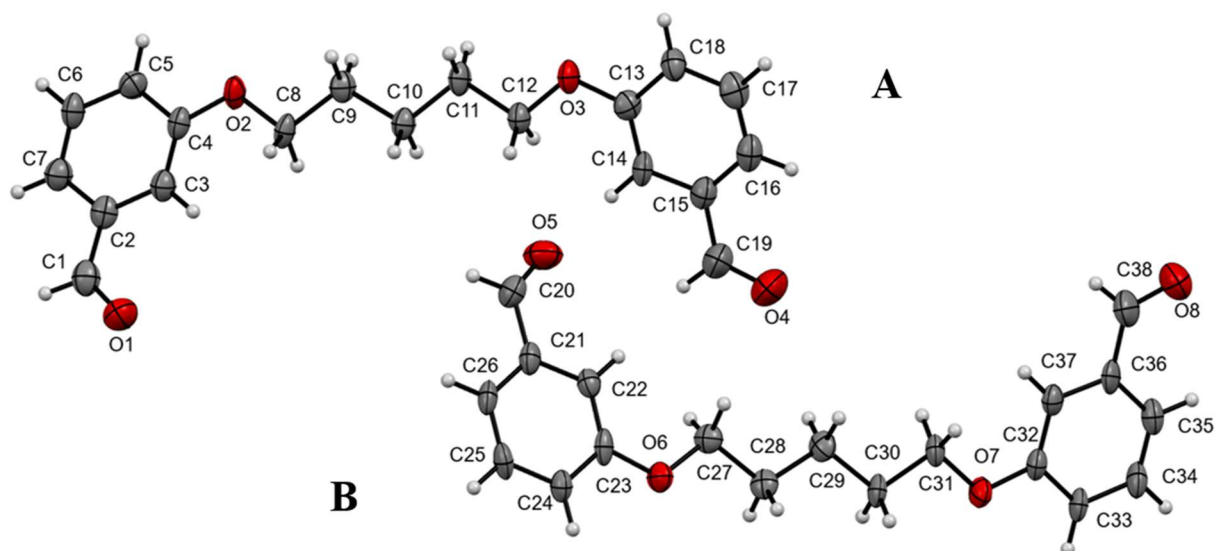
Spoj Dm5 pripremljen je reakcijom 3-hidroksibenzaldehida s 1,5-dibrompentanom. Kristalizira u monoklinskom sustavu, Pc prostornoj grupi, $Z=4$. Osnovni kristalografski podaci navedeni su u tablici 2, a molekulska građa spoja je prikazana na slici 15. U asimetričnoj jedinki nalaze se dvije jedinstvene molekule spoja označene sa A (C1-C19) i B (C20-C38).

Tablica 2. Opći kristalografski podaci za spoj Dm5

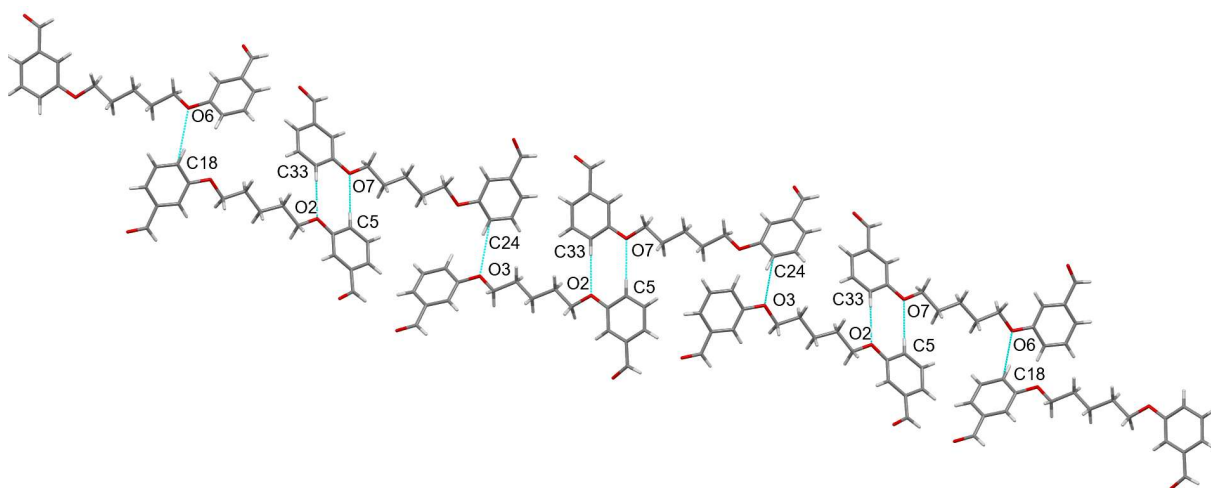
Kristalografski podaci	Vrijednosti
Identifikacijska oznaka spoja	Dm5
Empirijska formula	$C_{19}H_{20}O_4$
Relativna molekulska masa M_r	312,368
Temperatura/K	170,15
Kristalni sustav	monoklinski
Prostorna grupa	Pc
$a/\text{\AA}$	11,8559(8)
$b/\text{\AA}$	3,9829(2)
$c/\text{\AA}$	34,1987(17)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	92,155(6)
$\gamma/^\circ$	90
Volumen/ $\text{\AA}^3$	1613,75(16)
Broj formulskih jedinki, Z	4
$\rho_{\text{izračunato}}, \text{g cm}^{-3}$	1,286
Linearni apsorpcijski koeficijent, μ/mm^{-1}	0,730
F(000)	666,3
Dimenzije kristala/ mm^3	0,5×0,2×0,15
Valna duljina zračenja	$\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54184$)

Kristalografski podaci	Vrijednosti
2θ raspon za prikupljanje podataka/ $^{\circ}$	5,18 - 154,5
Raspon indeksa	$-14 \leq h \leq 14, -5 \leq k \leq 5, -34 \leq l \leq 42$
Ukupan broj refleksa	5906
Broj neovisnih refleksa	5906
Podaci/ograničenja/parametri	5906/2/416
Valjanost slaganja	1,435
Konačni R faktori [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_I = 0,1079, wR_2 = 0,2855$
Konačni R faktori, svi podaci	$R_I = 0,1090, wR_2 = 0,2882$
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}/e \text{ \AA}^{-3}$	0,52/-0,27
Flackov parametar	0,10(8)

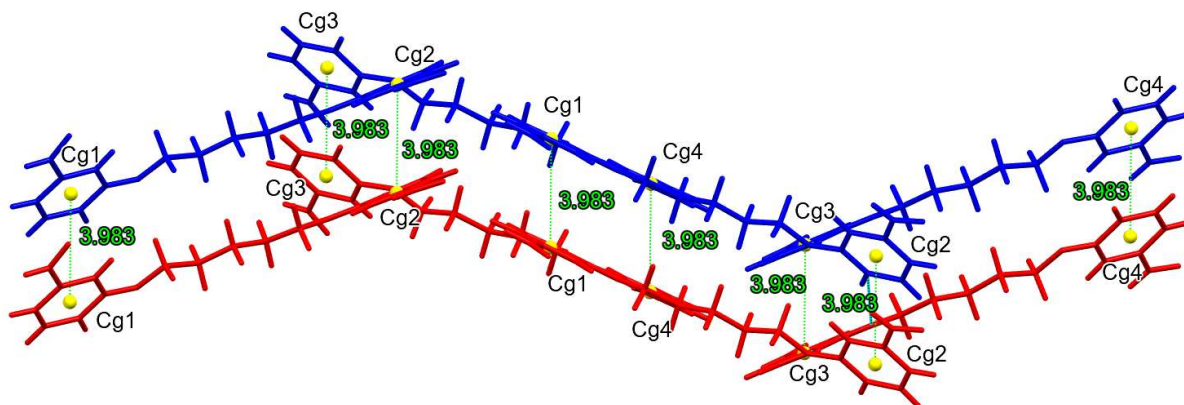
U molekuli **A** diedarski kut između dva benzenska prstena iznosi $31,15(3)^{\circ}$ dok u molekuli **B** iznosi $32,38(4)^{\circ}$. Alifatski lanac u obje molekule je u *trans*-konformaciji (vidi torzijske kutove u tablici 27. u dodatku). U kristalu dobivenog spoja nisu uočene jake međumolekulske interakcije. Molekule spoja Dm5 se povezuju duž osi *c* putem slabih C18-H18 $\cdots$ O6 [$i=x, 1-y, 1/2+z$], C24-H24 $\cdots$ O3 [$i=-1+x, y, z$], C33-H33 $\cdots$ O2 [$i=1+x, -1+y, z$] i C5-H5 $\cdots$ O7 [$i=-1+x, 2-y, -1/2+z$] interakcija (slika 16.) u obliku supramolekulskog cik-cak motiva. Također susjedni lanci se međusobno povezuju duž osi *b*, Cg1(C2 $\rightarrow$ C7) $\cdots$ Cg1(C2 $\rightarrow$ C7) [$i=x, -1+y, z$] Cg2(C13 $\rightarrow$ C18) $\cdots$ Cg2(C13 $\rightarrow$ C18) [$i=x, -1+y, z$] Cg3(C21 $\rightarrow$ C26) $\cdots$ Cg3(C21 $\rightarrow$ C26) [$i=x, -1+y, z$] i Cg4(C32 $\rightarrow$ C37) $\cdots$ Cg4(C32 $\rightarrow$ C37) [$i=x, -1+y, z$] interakcijama te se ovdje može govoriti o $\pi\cdots\pi$ interakcijama, što u konačnici dodatno doprinosi stabilizaciji kristalne strukture (slika 17).



Slika 16. ORTEP prikaz strukture spoja Dm5 s oznakama nevodikovih atomima. Termalni elipsoidi nevodikovih atoma prikazani su s 50 % vjerojatnosti elektronske gustoće.



Slika 17. Povezivanje molekula A (gornji red) i molekula B (donji red) spoja Dm5 pomoću C-H...O slabih interakcija [$i = -1+x, 2-y, -1/2+z$; $i = x, 1-y, 1/2+z$; $i = -1+x, y, z$; $i = 1+x, 2-y, 1/2+z$; $i = 1+x, -1+y, z$]



Slika 18. Povezivanje molekula susjednih lanaca u spoju Dm5. Povezivanje pomoću $\pi \cdots \pi$ interakcija [$i = x, -1+y, z$]. Zeleno označene brojčane vrijednosti prikazuju udaljenost između centroida aromatskih prstenova koja iznosi 3,983 Å.

4.1.2.1. Rezultati IR spektroskopije

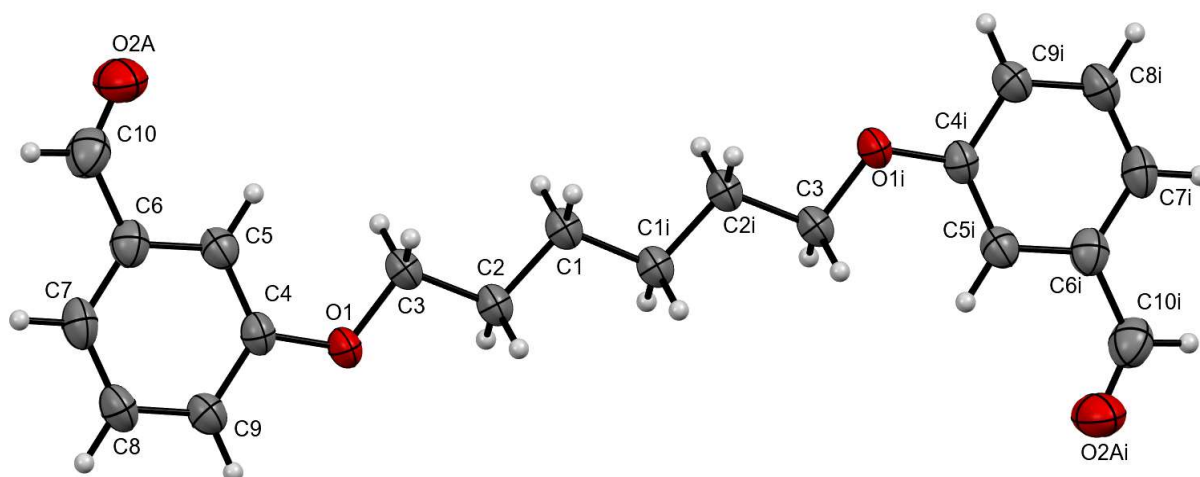
Infracrveni spektar spoja Dm5 (Slika I2) u načelu nema značajnije razlike od prethodno opisanog spektra osim u određenim malim pomacima valnih brojeva. $C_{ar}-O-C$ istežanja su pri 1241 cm^{-1} , $C_{ar}-O$ pri 1016 cm^{-1} i istežanja CH_2 grupe pri 2949 i 2881 cm^{-1} . U spektru su prisutni maksimumi karakteristični za aromatske aldehide pri 1698 cm^{-1} , *m*-supstituirani benzenski prsten (779 cm^{-1}) te $C=C$ istežne vibracije benzenskog prstena pri 1600 cm^{-1} . Također se može uočiti izostanak vibracija OH skupine pri 3170 cm^{-1} .

4.1.2.2. Rezultati termičke analize

Na TG krivulji spoja Dm5 uočava se termički raspad spoja koji započinje pri 269 °C , a završava pri 449 °C te se odvija u jednom koraku (slika T2). Ukupni gubitak mase u ovom koraku je 82 %. Na DSC krivulji može se uočiti endotermni maksimum pri 52 °C koji se može pripisati talištu spoja s obzirom da nema promjene mase. Entalpija taljenja iznosi $33,61\text{ J g}^{-1}$.

4.1.3. Kristalna struktura spoja Dm6

Dm6 dialdehid je pripravljen reakcijom 3-hidroksibenzaldehida i 1,6-dibromheksana. Dobiveni spoj kristalizira u triklinskom sustavu, *P*-1 prostornoj grupi, $Z=2$. U asimetričnoj jedinki nalazi se pola molekule spoja. Druga polovica molekule generira se putem centra inverzije. Molekulska građa prikazana je na slici 18, a osnovni kristalografski podaci dani su u tablici 3. Molekula je planarna, diedarski kut između dva benzenska prstena iznosi 0° . Alifatski lanac je u *trans*-konformaciji.



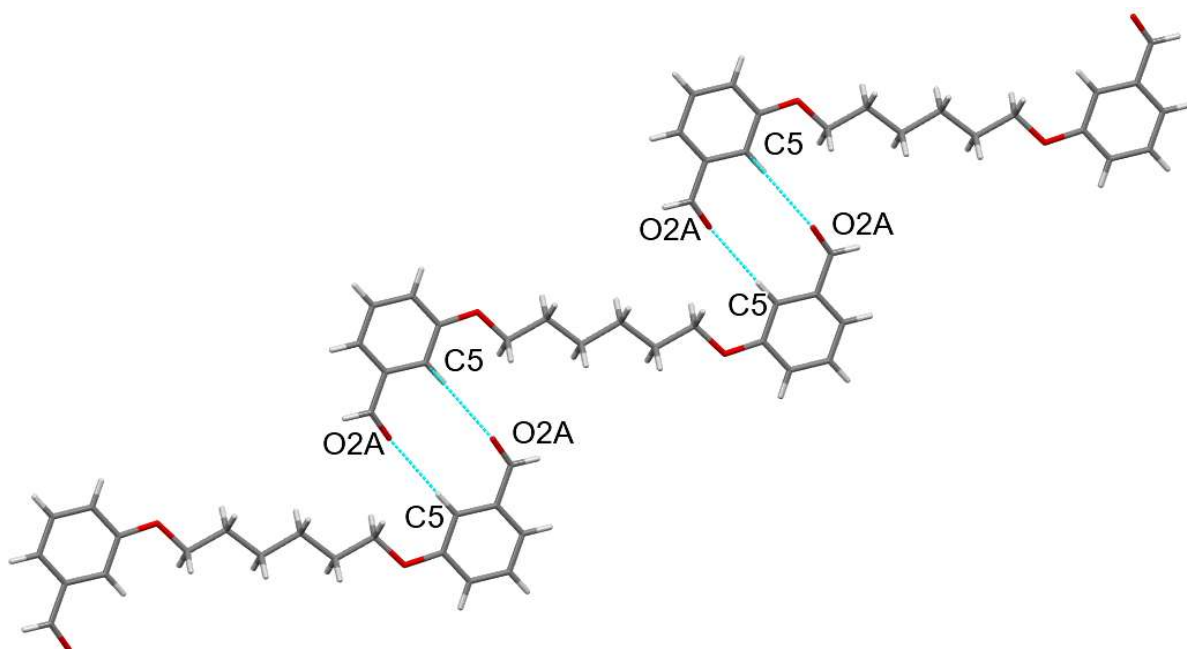
Slika 19. Struktura spoja Dm6 prikazana je s oznakama nevodikovih atoma. Termalni elipsoidi nevodikovih atoma prikazani su s 50 % vjerojatnosti elektronske gustoće. [$i = 1/2 - x, 1 - y, 3 - z$].

Tablica 3. Kristalografski podaci za spoj Dm6

Kristalografski podaci	Vrijednosti
Identifikacijska oznaka spoja	Dm6
Empirijska formula	C ₁₀ H ₁₁ O ₂
Relativna molekulska masa M_r	163,19
Temperatura/ K	171(2)
Kristalni sustav	triklinski
Prostorna grupa	$P-1$
$a/\text{\AA}$	6,1346(2)
$b/\text{\AA}$	7,3963(2)
$c/\text{\AA}$	10,2289(2)
$\alpha/^\circ$	92,548(2)
$\beta/^\circ$	98,221(2)
$\gamma/^\circ$	109,421(2)
Volumen/ $\text{\AA}^3$	431,10(2)
Broj formula jedinki, Z	2
$\rho_{\text{izračunato}}, \text{g cm}^{-3}$	1,257

Kristalografski podaci	Vrijednosti
Linearni apsorpcijski koeficijent, μ/mm^{-1}	0,702
F(000)	174,0
Dimenzije kristala/ mm^3	0,35×0,15×0,11
Valna duljina zračenja	CuK α ($\lambda = 1,54184$)
2 θ raspon za prikupljanje podataka/ $^\circ$	12,752 – 132,932
Raspon indeksa	$-7 \leq h \leq 7$, $-8 \leq k \leq 8$, $-12 \leq l \leq 12$
Ukupan broj refleksa	9941
Broj neovisnih refleksa	1521
Podaci/ograničenja/parametri	1521/1/119
Valjanost slaganja	1,063
Konačni R faktori, [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_I = 0,0384$, $wR_2 = 0,1078$
Konačni R faktori, svi podaci	$R_I = 0,0497$, $wR_2 = 0,1127$
$\Delta\rho_{\text{max}}$, $\Delta\rho_{\text{min}}/e \text{ \AA}^{-3}$	0,14/ -0,19

U kristalu nisu uočene jake međumolekulske interakcije. Molekule se povezuju duž kristalografskog smjera [111] putem vrlo slabih C5-H5 $\cdots$ O2A [$i=2-x, 1-y, 1-z$] interakcija. Tako nastale slojevite strukture međusobno su udaljene oko 4 Å te se povezuju slabim C-H $\cdots$ C interakcijama (slika 19). Takvim povezivanjem nastaje supramolekulska 2D slojevita struktura.



Slika 20. Povezivanje Dm6 molekula C-H $\cdots$ O interakcijama duž kristalografskog pravca [111], [$i=1-x, 1-y, 2-z$].

4.1.3.1. Rezultati IR spektroskopije

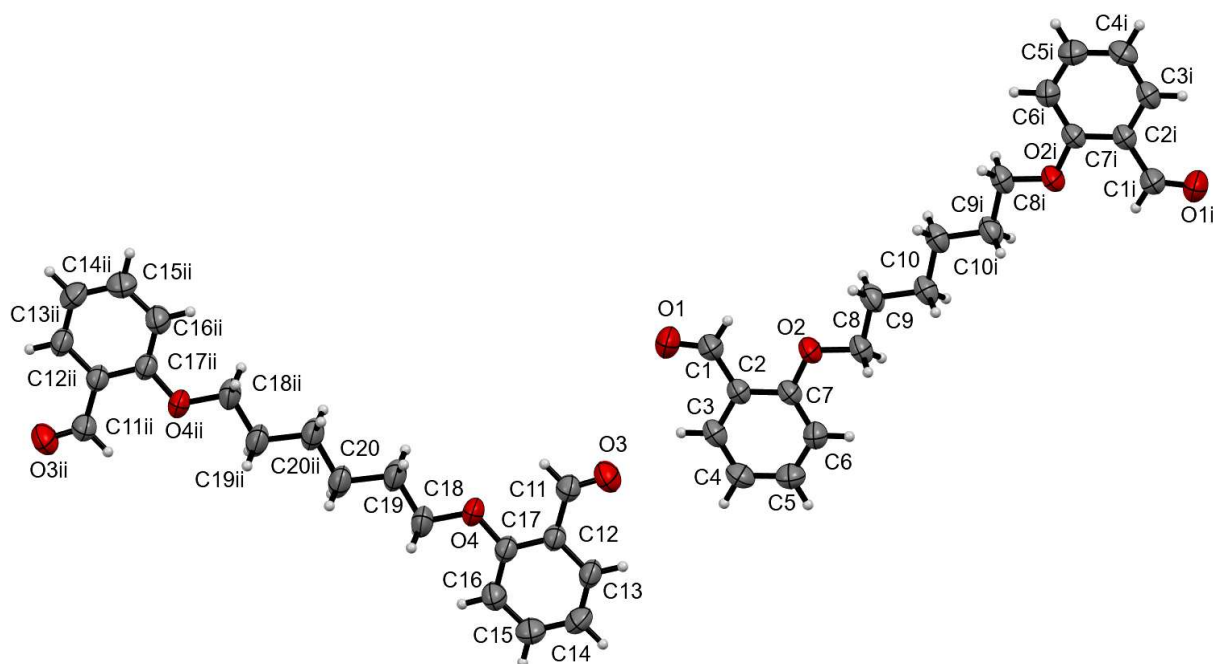
Infracrveni spektar spoja Dm6 (Slika I3) razlikuje se samo po određenim malim pomacima valnih brojeva od prethodno opisanih spektara. U spektru su prisutni maksimumi karakteristični za aromatske aldehide pri 1696 cm^{-1} , *m*-supstituirani benzenski prsten (782 cm^{-1}) te C=C istežne vibracije benzenskog prstena pri 1600 cm^{-1} . Za C_{ar}-O-C istežanja vidljiv je karakterističan mali pomak pri 1247 cm^{-1} , C_{ar}-O pri 1013 cm^{-1} i istežanja CH₂ grupe pri 2945 i 2876 cm^{-1} . Također je primjetno ne postojanje vibracija OH skupine pri 3170 cm^{-1} .

4.1.3.2. Rezultati termičke analize

Na TG krivulji spoja Dm6 uočava se termički raspad spoja koji započinje u temperaturnom intervalu pri 267 °C , a završava pri 414 °C . Termički raspad se odvija u jednom koraku (Slika T3). Ukupni gubitak mase u tom koraku je 70 %. Endotermni maksimum pri 67 °C vidljiv je na DSC krivulji s pripadajućom entalpijom taljenja od $100,09\text{ J g}^{-1}$ koji se može tumačiti kao talište spoja Dm6.

4.1.4. Kristalna struktura spoja Do6

Spoj Do6 pripremljen je reakcijom 2-hidroksibenzaldehida i 1,6-dibromheksana. Osnovni kristalografski podaci dani su u tablici 4, a molekulska strukturna građa prikazana je na slici 20.



Slika 21. Prikaz strukture spoja Do6 s oznakama nevodikovih atoma. S 50 % vjerojatnosti elektronske gustoće su prikazani termalni elipsoidi nevodikovih atoma gdje je [$i = -1-x, 1-y, 2-z$; $ii = 1-x, 2-y, -1-z$].

Spoj kristalizira u monoklinskom kristalnom sustavu, u $P2_1/c$ prostornoj grupi. Asimetrična jedinka spoja Do6 sastoji se od dvije polovice dvije jedinstvene molekule, koje imaju centar inverzije između C10 i C10i u jednoj jedinstvenoj molekuli i centar inverzije između C20 i C20ii u drugoj jedinstvenoj molekuli. Molekule su planarne, a diedarski kut između dva benzenska prestena iznosi 0° . Analizom torzijskih kutova alifatskog lanca je potvrđeno da se lanac nalazi u potpunosti u *trans*-konformaciji.

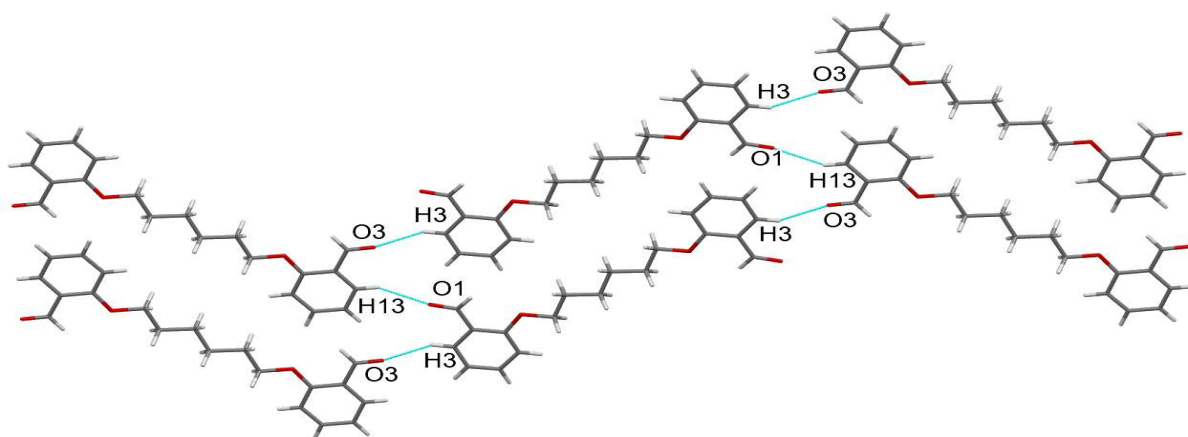
Tablica 4. Osnovni kristalografski podaci za spoj Do6.

Kristalografski podaci	Vrijednosti
Identifikacijska oznaka spoja	Do6
Empirijska formula	$C_{20}H_{22}O_4$

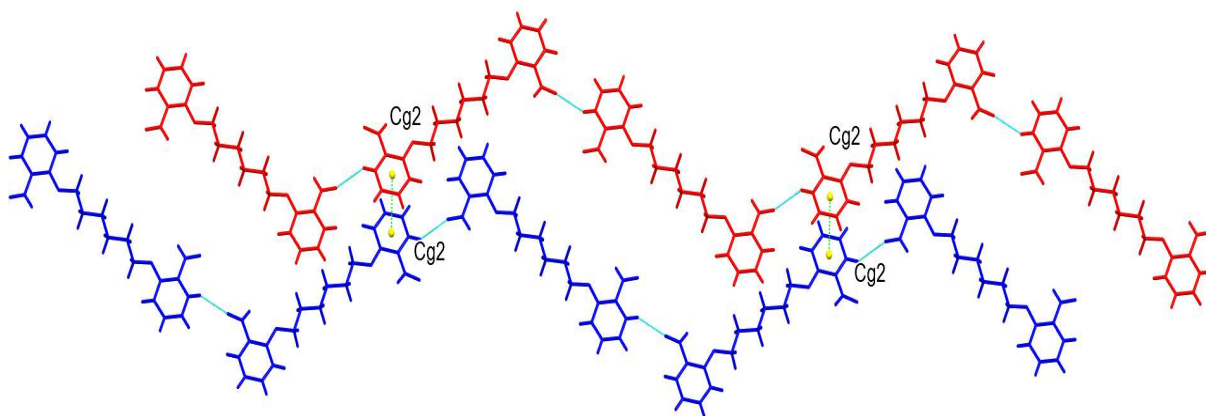
Kristalografski podaci	Vrijednosti
Relativna molekulska masa M_r	326,37
Temperatura/ K	170,15
Kristalni sustav	monoklinski
Prostorna grupa	$P 2_1/c$
$a/\text{\AA}$	9,0844(5)
$b/\text{\AA}$	20,8207(18)
$c/\text{\AA}$	16,5708(7)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	96,737(5)
$\gamma/^\circ$	90
Volumen/ $\text{\AA}^3$	3112,6(3)
Broj formulskih jedinki, Z	2
$\rho_{\text{izračunato}}, \text{g cm}^{-3}$	1,172
Linearni apsorpcijski koeficijent, μ/mm^{-1}	0,559
F(000)	1174,0
Dimenzije kristala/ mm^3	0,5×0,2×0,1
Valna duljina zračenja	$\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54184$)
2θ raspon za prikupljanje podataka/ $^\circ$	9,804 do 162,516

Kristalografski podaci	Vrijednosti
Raspon indeksa	$-11 \leq h \leq 11$, $-26 \leq k \leq 26$, $-21 \leq l \leq 19$
Ukupan broj refleksa	36682
Broj neovisnih refleksa	6069
Podaci/ograničenja/parametri	6069/0/400
Valjanost slaganja	1,068
Konačni R faktori [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,1093$, $wR_2 = 0,2954$
Konačni R faktori, svi podaci	$R_1 = 0,1350$, $wR_2 = 0,3208$
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}/e \text{ \AA}^{-3}$	0,29/ -0,22

Molekule se povezuju u dimere preko slabih C-H $\cdots$ O [$i=1+x, y, z$] interakcija stvarajući supramolekulsku strukturu 2D lanca što je vidljivo na slici 22. Nadalje dva susjedna lanca se međusobno povezuju Cg2(C12 $\rightarrow$ C17) [$i=2-x, 2-y, -z$] $\cdots$ Cg2(C12 $\rightarrow$ C17) [$i=2-x, 2-y, -z$]. Ovakvim povezivanje nastaje supramolekulska struktura isprepletenih lanaca. Prikaz ovih interakcija između benzenskih prstena susjednih lanaca se nalazi na slici 23. Ove interakcije dodatno stabiliziraju strukturu spoja Do6.



Slika 22. Povezivanje molekula spoja u dimere putem slabih C-H $\cdots$ O u spoju Do6 [$i=1+x, y, z$].



Slika 23. Prikaz $\pi \cdots \pi$ interakcija između dimera spoja Do6 [$i = 2-x, 2-y, -z$].

4.1.4.1. Rezultati IR spektroskopije

U IR spektru spoja (Slika I4) Do6 očituju se $C_{ar}-O-C$ istezanja pri 1253 cm^{-1} , $C_{ar}-O$ pri 1030 cm^{-1} i istezanja CH_2 grupe pri 2942 i 2871 cm^{-1} . Pojave ovih maksimuma te izostanak vibracija OH skupine pri 3170 cm^{-1} potvrđuju molekulsku strukturu spoja. Također u spektru se očituju maksimumi karakteristični za aromatske aldehide pri 1690 cm^{-1} , *o*-supstituirani benzenski prsten (752 cm^{-1}) te $C=C$ istezne vibracije benzenskog prstena pri 1600 i 1574 cm^{-1} .

4.1.4.2. Rezultati termičke analize

TG krivulja spoja Do6 pokazuje termički raspad spoja koji se odvija u jednom koraku a započinje pri temperaturi od 257 °C i završava na 426 °C . Na DSC krivulji primjetan je endotermni maksimum na 80 °C što se može pripisati temperature taljenja spoja Do6. Entalpija taljenja iznosi $113,34\text{ J g}^{-1}$. TG/DSC krivulje prikazane su na slici T4.

4.1.5. Kristalna struktura spoja Do7

Sinteza spoja Do7 provedena je reakcijom salicilaldehida (2-hidroksibenzaldehida) i 1,7-dibromheptana. Spoj kristalizira u monoklinskom sustavu, u prostornoj grupi $P2_1/c$, $Z=4$. Osnovni kristalografski podaci su prikazani u tablici 5, a molekulska građa spoja prikazana je ORTEP prikazom na slici 24.

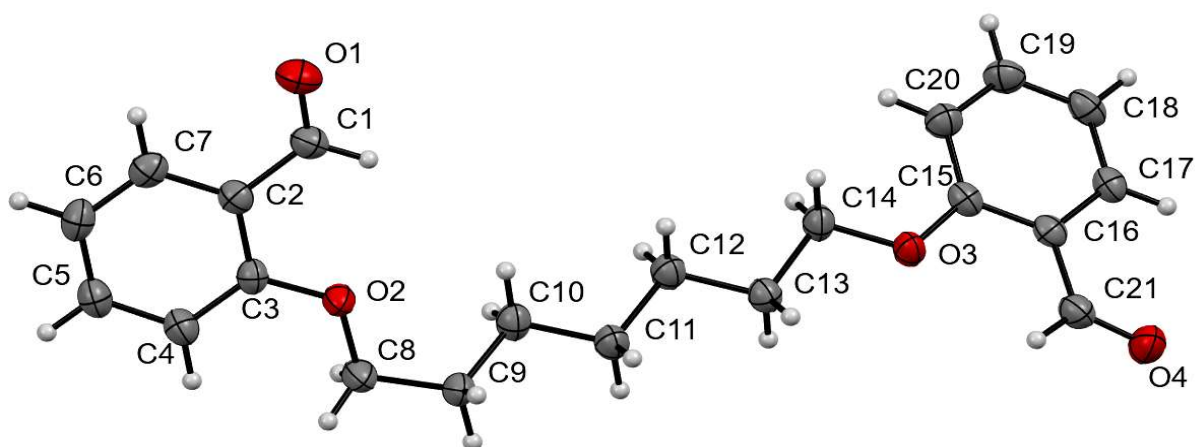
Tablica 5. Opći kristalografski podaci za spoj Do7.

Kristalografski podaci	Vrijednosti
Identifikacijska oznaka spoja	Do7

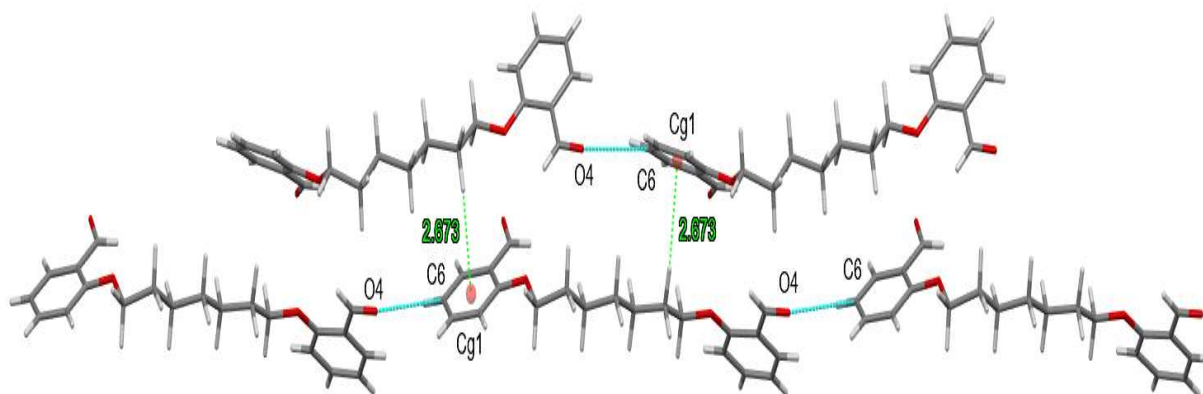
Kristalografski podaci	Vrijednosti
Empirijska formula	$C_{21}H_{24}O_4$
Relativna molekulska masa M_r	340,422
Temperatura/ K	170,15
Kristalni sustav	monoklinski
Prostorna grupa	$P2_1/c$
$a/\text{\AA}$	12,4189(9)
$b/\text{\AA}$	7,6051(4)
$c/\text{\AA}$	19,8539(14)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	102,962(7)
$\gamma/^\circ$	90
Volumen/ $\text{\AA}^3$	1827,4(2)
Broj formulskih jedinki, Z	4
$\rho_{\text{izračunato}}, \text{g cm}^{-3}$	1,237
Linearni apsorpcijski koeficijent, μ/mm^{-1}	0,683
$F(000)$	730,5
Dimenzije kristala/ mm^3	0,4×0,07×0,03
Valna duljina zračenja	$\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54184$)
2θ raspon za prikupljanje podataka/ $^\circ$	7,3 to 132,98
Raspon indeksa	$-15 \leq h \leq 15, -9 \leq k \leq 9, -25 \leq l \leq 25$
Ukupan broj refleksa	14108
Broj neovisnih refleksa	3194
Podaci/ograničenja/parametri	3194/0/226

Kristalografski podaci	Vrijednosti
Valjanost slaganja	1,011
Konačni R faktori [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_I = 0,0590$, $wR_2 = 0,1578$
Konačni R faktori, svi podaci	$R_I = 0,0701$, $wR_2 = 0,1831$
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}/e \text{ \AA}^{-3}$	0,32/ -0,50

Dva benzaldehidna prstena su povezana sa 7 metilenskih C atoma. Diedarski kut između dvije benzenske jezgre iznosi $42,63(16)^\circ$, a među aldehydним skupinama $57,28(9)^\circ$. Torzijski kutovi u alifatskom lancu upućuju na *trans*-konformaciju lanca s iznimkom za O2-C8-C9 gdje je riječ o *gauche*-konformaciji. U kristalu molekule se povezuju u beskončane lance preko aldehydних skupina putem C6-H6 $\cdots$ O4 [$i = x, y, -1+z$] interakcija duž osi c što je vidljivo na slici 25. Unutar kristala vidljive su međumolekulske C13-H13B $\cdots$ Cg1 [$i = x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$] interakcije.



Slika 24. Struktura spoja Do7 s oznakama nevodikovih atoma. Termalni elipsoidi nevodikovih atoma prikazani su s 50 % vjerojatnosti elektronske gustoće.



Slika 25. Prikaz povezivanja molekula spoja Do7 $C6-H6 \cdots O4$ [$i = x, y, -1+z$] interakcijama u beskonačne lance i $C13-H13B \cdots Cg1$ [$i = x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$] interakcijama između susjednih lanaca. Zeleno označene brojčane vrijednosti prikazuju udaljenost $C13-H13B \cdots Cg1$ interakcija koja iznosi 2,673 Å.

4.1.5.1. Rezultati IR spektroskopije

U IR spektru se očituju maksimumi karakteristični za aromatske aldehide pri 1690 cm^{-1} , *o*-supstituirani benzenski prsten (753 cm^{-1}) te $C=C$ istežne vibracije benzenskog prstena pri 1600 i 1573 cm^{-1} spoja. Također u spektru za spoj Do7 očituju se $C_{ar}-O-C$ istežanja pri 1256 cm^{-1} , $C_{ar}-O$ pri 1029 cm^{-1} kao i istežanja CH_2 grupe pri 2939 i 2869 cm^{-1} . Izostanak vibracija OH skupine pri 3170 cm^{-1} i pojava prethodno opisanih maksimuma potvrđuju molekulsku strukturu spoja (Slika I5).

4.1.5.2. Rezultati termičke analize

TG krivulja (Slika T5) pripremljenog spoja Do7 prikazuje jasno vidljivi termički raspad koji započinje pri 279 °C , a završava na 442 °C . Ukupni gubitak mase u ovom koraku je 86 %. Na DSC krivulji (Slika T5) izražen je endotermni maksimum pri 62 °C s entalpijom taljenja koja iznosi $47,47\text{ J g}^{-1}$. Kako u ovom koraku nema značajne promjene mase, ova pojava se može pripisati talištu spoja.

4.2. Molekulska i kristalna građa makrocikličkih spojeva s inkludiranim plinovima

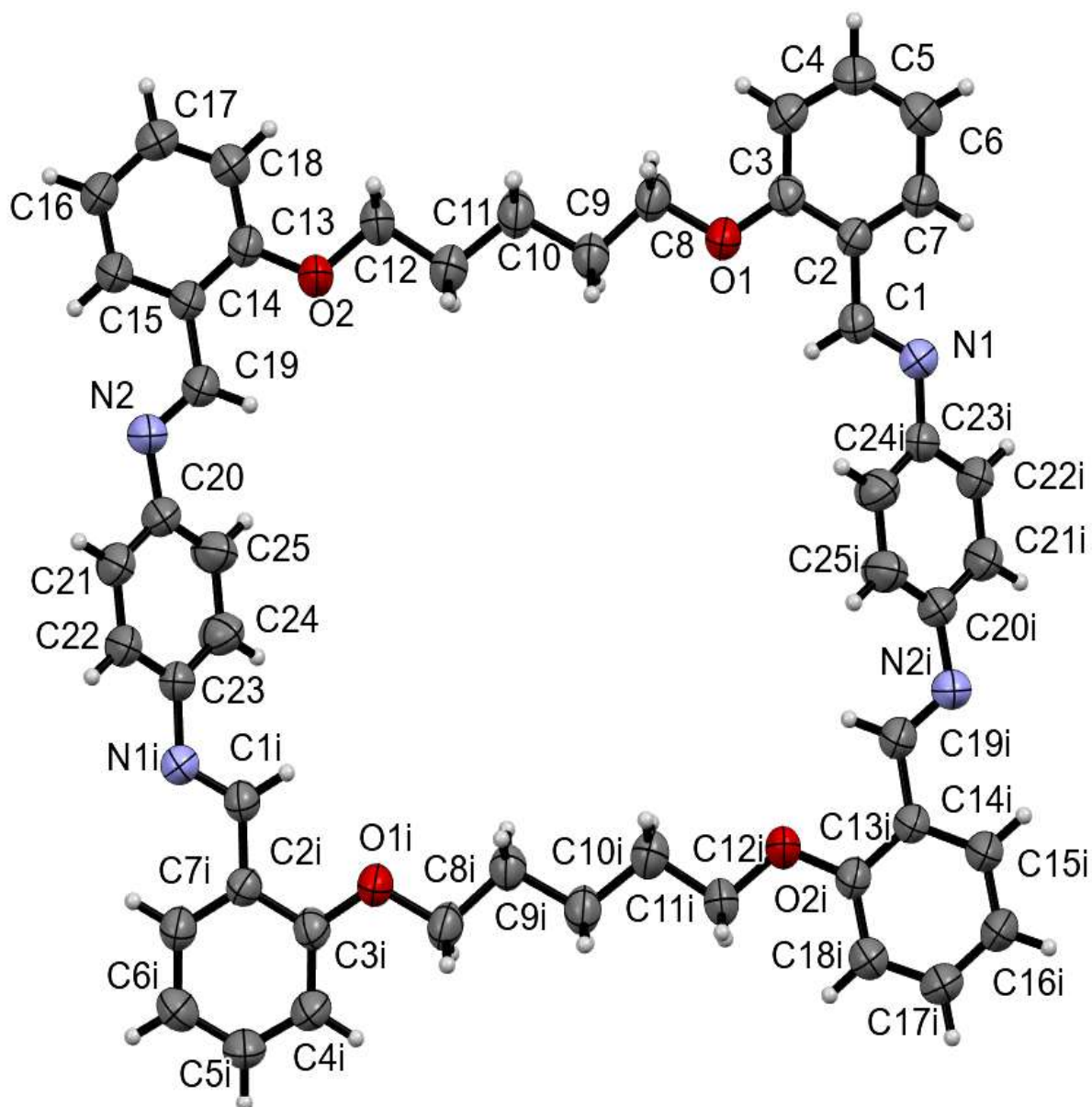
Kristalne strukture molekula domaćina pDo5 i kloroformnog solvata ($pDo5 \times CLF$) prethodno su opisane.² Zbog potrebe tumačenja dobivenih rezultata i rasprave navest ćemo

opis strukture spoja pDo5×CLF. Kloroformski solvat (pDo5×CLF) kristalizira u monoklinskom kristalnom sustavu u prostornoj grupi $P2_1/c$. Molekula domaćina je kvadratnog oblika i gotovo planarna. Manja odstupanja od planarnosti uočavaju se kod benzenskih prstenova C2→C7 i C13→C18 ($3,85(8)^\circ$ odnosno $7,29(8)^\circ$). Izračunate dijagonalne udaljenosti između atoma dušika i kisika iznose 13,48 Å (d_{N-N}) odnosno 11,20 Å (d_{O-O}). Donorski atomi dušika su *egzo*-orijentirani, dok su atomi kisika *endo*-orijentirani. Takve su orijentacije uobičajene za ovu klasu makrocikla.^{60,61} Molekule domaćina povezuju se u cjevaste motive duž kristalografske osi *a* putem slabih C-H...N i C-H... π interakcija. Takvim povezivanje nastaju kontinuirane pore unutar cjevastih motiva u koje se mogu smještati molekule gosta. Susjedne cjevaste strukture povezane su slabim C-H...N interakcijama duž [011] kristalografskog pravca. Ranije je utvrđeno da se potencijalno mjesto vezanja gosta nalazi blizu središta makrocikličkog prstena². Nadalje, kod diklormetanskog solvata (pDo5×DCM - CSD šifra SADGOW), dodatno mjesto može nastati između cjevastih struktura uslijed transformacije izazvane prisutnošću molekula gosta (u ovom slučaju molekula diklormetana). U ovoj disertaciji prvi put su opisane kristalne strukture praznog spoja (bez molekula gosta) pDo5×EGC (tablica 6 i slika 26) koji je eksperimentalno pripremljen uranjanjem kloroformnog solvata pDo5×CLF u superkritični CO₂, kao i kristalne strukture spojeva nastale reakcijom kloroformnog solvata s adsorbiranim plinovima. Sušenje superkritičnim CO₂ nakon vakuumske obrade može se koristiti za pripremu trajno poroznog (aktiviranog) materijala. SQUEEZE¹³³ postupak za pDo5×EGC ukazuje na prisutnost šupljina dostupnih otapalu od 424 Å³ po jediničnoj ćeliji (približno 18 % po jediničnoj ćeliji). Kristalna struktura u EGC-u (pDo5×EGC) izostrukturalna je prethodno opisanoj strukturi pDo5 (CSD šifra SADGAI).² Opći kristalografski podaci za dobivene inkluzijske spojeve kloroformnog solvata u ovom radu prikazani su u tablicama 7-11.

Tablica 6. Opći kristalografski podaci za spoj pDo5×EGC

Kristalografski podaci	Vrijednosti
Identifikacijska oznaka spoja	pDo5×EGC
Empirijska formula	C ₅₀ H ₄₈ N ₄ O ₄
Relativna molekulska masa M_r	768,92
Temperatura/K	298(2)

Kristalni sustav	monoklinski
Prostorna grupa	$P2_1/c$
$a/\text{\AA}$	6,5794(16)
$b/\text{\AA}$	21,722(5)
$c/\text{\AA}$	16,874(4)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	97,937(4)
$\gamma/^\circ$	90
Volumen/ $\text{\AA}^3$	2388,6(10)
Broj formulačkih jedinica, Z	2
$\rho_{\text{izračunato}}, \text{g cm}^{-3}$	1,069
Linearni apsorpcijski koeficijent, μ/mm^{-1}	0,068
$F(000)$	816,4
Dimenzije kristala/ mm^3	0,302×0,228×0,132
Valna duljina zračenja	MoK α ($\lambda = 0,71073$)
2θ raspon za prikupljanje podataka/ $^\circ$	3,074 do 50,054
Raspon indeksa	$-7 \leq h \leq 7, -25 \leq k \leq 25, -20 \leq l \leq 20$
Ukupan broj refleksa	28512
Broj neovisnih refleksa	4214
Podaci/ograničenja/parametri	4214/0/263
Valjanost slaganja	1,061
Konačni R faktori [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_I = 0,0807, wR_2 = 0,2116$
Konačni R faktori, svi podaci	$R_I = 0,1567, wR_2 = 0,2586$
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}/e \text{\AA}^{-3}$	0,55/-0,34



Slika 26. Prikaz strukture spoja pDo5×EGC (ORTEP) sa oznakama nevodikovih atoma. Termalni elipsoidi nevodikovih atoma su prikazani s 50 % vjerojatnosti elektronske gustoće gdje je $[i=2-x, 1-y, 1-z]$.

Tablica 7. Opći kristalografski podaci za spoj pDo5×CO₂

Kristalografski podaci	Vrijednosti
Identifikacijska oznaka spoja	pDo5×CO ₂
Empirijska formula	C ₅₁ H ₄₈ N ₄ O ₆
Relativna molekulska masa M_r	812,93

Temperatura/ K	100 (2)
Kristalni sustav	monoklinski
Prostorna grupa	$P2_1/c$
$a/\text{\AA}$	6,5809(10)
$b/\text{\AA}$	21,674(3)
$c/\text{\AA}$	16,433(3)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	99,402(3)
$\gamma/^\circ$	90
Volumen/ $\text{\AA}^3$	2312,4(6)
Broj formulskih jedinki, Z	2
$\rho_{\text{izračunato}}, \text{g cm}^{-3}$	1,168
Linearni apsorpcijski koeficijent, μ/mm^{-1}	0,077
$F(000)$	860,0
Dimenzije kristala/ mm^3	0,31×0,23×0,20
Valna duljina zračenja	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0,71073$)
2θ raspon za prikupljanje podataka/ $^\circ$	3,14 do 56,74
Raspon indeksa	$8 \leq h \leq 7, -28 \leq k \leq 28, -21 \leq l \leq 21$
Ukupan broj refleksa	36953
Broj neovisnih refleksa	5761
Podaci/ograničenja/parametri	5761/6/316
Valjanost slaganja	1,032
Konačni R faktori [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_I = 0,0550, wR_2 = 0,1678$
Konačni R faktori, svi podaci	$R_I = 0,0697, wR_2 = 0,1791$
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}/e \text{\AA}^{-3}$	0,34/ -0,40

Tablica 8. Kristalografski podaci za spoj pDo5×NH₃

Kristalografski podaci	Vrijednosti
Identifikacijska oznaka spoja	pDo5×NH ₃
Empirijska formula	C ₅₀ H ₄₈ N ₇ O ₄
Relativna molekulska masa M_r	810,95
Temperatura/ K	169,98(10)
Kristalni sustav	monoklinski
Prostorna grupa	$P2_1/c$
$a/\text{\AA}$	6,5874(3)
$b/\text{\AA}$	21,5601(10)
$c/\text{\AA}$	16,6824(9)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	98,838(4)
$\gamma/^\circ$	90
Volumen/ $\text{\AA}^3$	2341,2(2)
Broj formulskih jedinki, Z	2
$\rho_{\text{izračunato}}, \text{g cm}^{-3}$	1,150
Linearni apsorpcijski koeficijent, μ/mm^{-1}	0,594
F(000)	860,6
Dimenzije kristala/ mm^3	0,51×0,18×0,12
Valna duljina zračenja	CuK α ($\lambda = 1,54184$)
2θ raspon za prikupljanje podataka/ $^\circ$	6,74 do 163,66
Raspon indeksa	$-8 \leq h \leq 7, -28 \leq k \leq 28, -21 \leq l \leq 21$
Ukupan broj refleksa	18723
Broj neovisnih refleksa	4993

Podaci/ograničenja/parametri	4993/0/280
Valjanost slaganja	1,038
Konačni R faktori [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_I = 0,0808$, $wR_2 = 0,2549$
Konačni R faktori, svi podaci	$R_I = 0,0868$, $wR_2 = 0,2692$
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}/e\text{ Å}^{-3}$	1,16/ -0,33

Tablica 9. Kristalografski podaci za spoj pDo5×Cl₂

Kristalografski podaci	Vrijednosti
Identifikacijska oznaka spoja	pDo5×Cl ₂
Empirijska formula	C ₅₀ H ₄₈ N ₄ O ₄
Relativna molekulska masa M_r	768,92
Temperatura/ K	100 (2)
Kristalni sustav	monoklinski
Prostorna grupa	$P2_1/c$
$a/\text{Å}$	6,5799(4)
$b/\text{Å}$	21,6381(13)
$c/\text{Å}$	16,5694(10)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	99,326(2)
$\gamma/^\circ$	90
Volumen/ Å^3	2327,9(2)
Broj formulskih jedinki, Z	2
$\rho_{\text{izračunato}}$, g cm^{-3}	1,097
Linearni apsorpcijski koeficijent, μ/mm^{-1}	0,070
$F(000)$	816,4
Dimenzije kristala/ mm^3	0,54×0,16×0,13
Valna duljina zračenja	MoK α ($\lambda = 0,71073$)

2θ raspon za prikupljanje podataka/ $^{\circ}$	6,74 do 163,66
Raspon indeksa	$8 \leq h \leq 7, -28 \leq k \leq 28, -21 \leq l \leq 21$
Ukupan broj refleksa	65425
Broj neovisnih refleksa	4993
Podaci/ograničenja/parametri	5792/0/262
Valjanost slaganja	1,042
Konačni R faktori [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0980, wR_2 = 0,1773$
Konačni R faktori, svi podaci	$R_1 = 0,0980, wR_2 = 0,1773$
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}/e \text{ \AA}^{-3}$	0,40/ -0,39

Tablica 10. Kristalografski podaci za spoj pDo5 $\times$ SO₂

Kristalografski podaci	Vrijednosti
Identifikacijska oznaka spoja	pDo5 $\times$ SO ₂
Empirijska formula	C ₅₀ H ₄₈ N ₄ O ₄
Relativna molekulska masa M_r	768,92
Temperatura/ K	100 (2)
Kristalni sustav	monoklinski
Prostorna grupa	$P2_1/c$
$a/\text{\AA}$	6,5819(3)
$b/\text{\AA}$	21,5819(11)
$c/\text{\AA}$	16,5785(8)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	99,238(2)
$\gamma/^\circ$	90
Volumen/ $\text{\AA}^3$	2324,43(19)
Broj formulačkih jedinica, Z	2

$\rho_{\text{izračunato}}, \text{g cm}^{-3}$	1,099
Linearni apsorpcijski koeficijent, μ/mm^{-1}	0,070
F(000)	816,4
Dimenzije kristala/ mm^3	0,45×0,14×0,08
Valna duljina zračenja	MoK α ($\lambda = 0,71073$)
2θ raspon za prikupljanje podataka/ $^\circ$	4,98 do 56,6
Raspon indeksa	$-8 \leq h \leq 7, -28 \leq k \leq 28, -21 \leq l \leq 21$
Ukupan broj refleksa	81341
Broj neovisnih refleksa	5765
Podaci/ograničenja/parametri	5765/0/262
Valjanost slaganja	1,047
Konačni R faktori [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_I = 0,0779, wR_2 = 0,1744$
Konačni R faktori, svi podaci	$R_I = 0,0859, wR_2 = 0,1788$
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}/e \text{ \AA}^{-3}$	0,34/ -0,40

Tablica 11. Kristalografski podaci za spoj pDo5×H₂S

Kristalografski podaci	Vrijednosti
Identifikacijska oznaka spoja	pDo5×H ₂ S
Empirijska formula	C ₅₀ H ₄₈ N ₄ O ₄
Relativna molekulska masa M_r	768,92
Temperatura/ K	100 (2)
Kristalni sustav	monoklinski
Prostorna grupa	$P2_1/c$
$a/\text{\AA}$	6,5654(3)
$b/\text{\AA}$	21,6576(12)
$c/\text{\AA}$	16,5863(9)

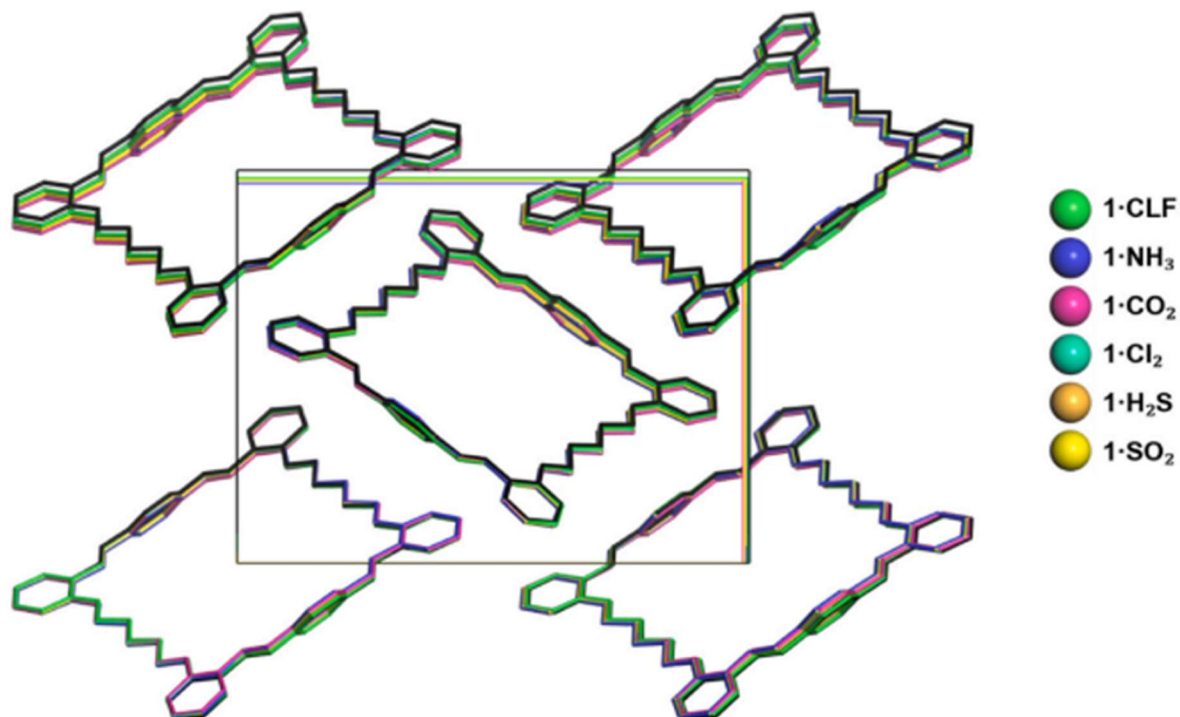
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	99,324(2)
$\gamma/^\circ$	90
Volumen/ $\text{\AA}^3$	2327,3(2)
Broj formulskih jedinki, Z	2
$\rho_{\text{izračunato}}, \text{g cm}^{-3}$	1,097
Linearni apsorpcijski koeficijent, μ/mm^{-1}	0,070
$F(000)$	816,4
Dimenzije kristala/ mm^3	0,395×0,134×0,102
Valna duljina zračenja	MoK α ($\lambda = 0,71073$)
2θ raspon za prikupljanje podataka/ $^\circ$	4,52 do 54,96
Raspon indeksa	$-8 \leq h \leq 7, -28 \leq k \leq 28, -21 \leq l \leq 21$
Ukupan broj refleksa	66942
Broj neovisnih refleksa	5361
Podaci/ograničenja/parametri	5361/0/262
Valjanost slaganja	1,056
Konačni R faktori [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_I = 0,0799, wR_2 = 0,1681$
Konačni R faktori, svi podaci	$R_I = 0,0980, wR_2 = 0,1773$
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}/e \text{ \AA}^{-3}$	0,39/-0,46

U analiziranim spojevima s apsorbiranim plinovima uočen je izraziti položajni nered molekula gosta na višestrukim pozicijama. Kao primarna metoda utočnjavanja korištena je BYPASS metoda unutar Olex2 softverskog paketa, čija je svrha bila kvantificiranje ukupne elektronske gustoće. BYPASS metoda u Olex2 programu odnosi se na postupak korišten u strukturnoj analizi kristala za rješavanje kompleksnih problema poput nereda u kristalnoj strukturi ili za utočnjavanje strukture ukoliko nije moguće odrediti položaj određenih atoma ili skupina. Ova metoda omogućuje korisniku da „zaobiđe“ (engl. „bypass“) određene faze u

procesu utočnjavanja koje bi inače zahtijevale ručnu intervenciju ili detaljnu analizu uzoraka. Ova metoda se najčešće koristi kada kvaliteta podataka rendgenske difrakcije nije dovoljna za precizno utočnjavanje, ali se želi postići prihvatljiv model strukture. U korištenoj metodi moguće je provesti utočnjavanje tako da se elektronska gustoća koja se ne može pripisati određenoj molekuli ukloni iz molekule korištenjem maske otapala. Program ima mogućnost izračuna broja elektrona u preostaloj gustoći koja se može pripisati određenoj molekuli gosta. Na taj način su dobiveni podaci o broju molekula gosta prikazani u tablici 12. (Broj elektrona određen BYPASS metodom). Paralelno je provedeno utočnjavanje položaja molekula gosta metodom slobodnih varijabli, no sa ograničenim uspjehom. Zadovoljavajući rezultati dobiveni su isključivo za spojeve $\text{pDo5} \times \text{CO}_2$ i $\text{pDo5} \times \text{NH}_3$, dok za ostale spojeve zbog izrazitog nereda molekula gosta i slabog vezanja nije bilo moguće odrediti točan položaj molekule gosta. Ova nejednolikost ukazuje na nedostatak jakih interakcija između molekula domaćina i gosta. Nepouzdanost u utočnjavanju korištenjem slobodnih varijabli naglašava termodinamičku nestabilnost kompleksa, koja se očituje kroz minimalne strukturne promjene molekulske građe domaćina nakon apsorpcije (slika 26). Ova opažanja upućuju na prisutnost slabih van der Waalsovih interakcija, koje su nedovoljno jake za selektivno vezanje plinova. Ovo ujedno ukazuje na nužnost modifikacije molekule domaćina s ciljem povećanja selektivnosti tj. povećanja afiniteta prema ciljnim plinovima (primjerice priprava sekundarnih amina ili pendantnih spojeva).

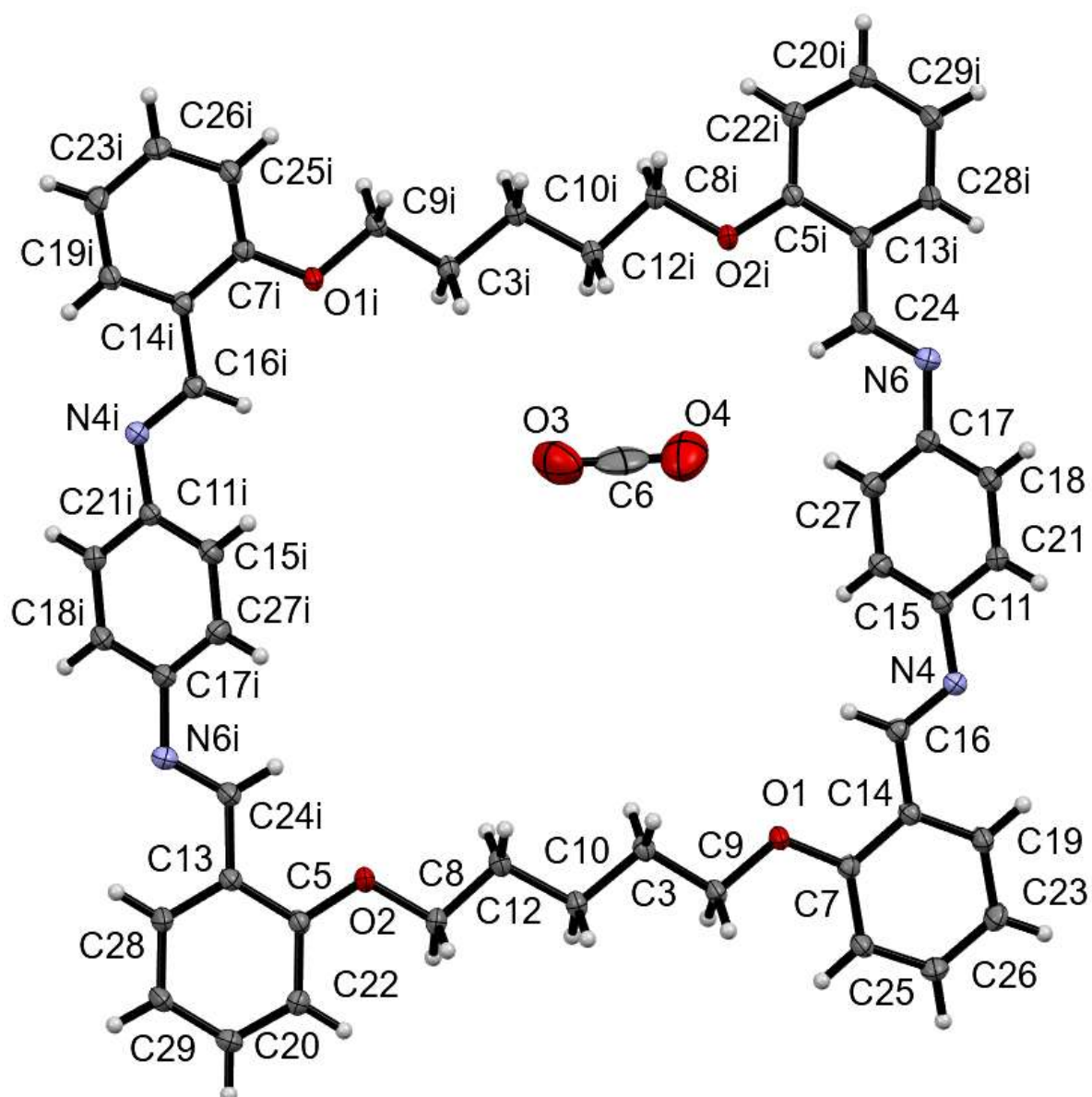
Tablica 12. Omjeri molekula domaćin:gost u spojevima određeni termogravimetrijskom analizom (TG) i rendgenskom strukturnom analizom na monokristalu.

Spoj	$\text{pDo5} \times \text{SO}_2$	$\text{pDo5} \times \text{H}_2\text{S}$	$\text{pDo5} \times \text{NH}_3$	$\text{pDo5} \times \text{Cl}_2$	$\text{pDo5} \times \text{CO}_2$
TG analiza	1:1,75	1:3,6	1:4,5	1:1,47	*
XRD analiza (utočnjene okupancije)	*	*	1:3	*	1:1
BYPASS metoda	1:2	1:3,8	1:5	1:2	1:1,6

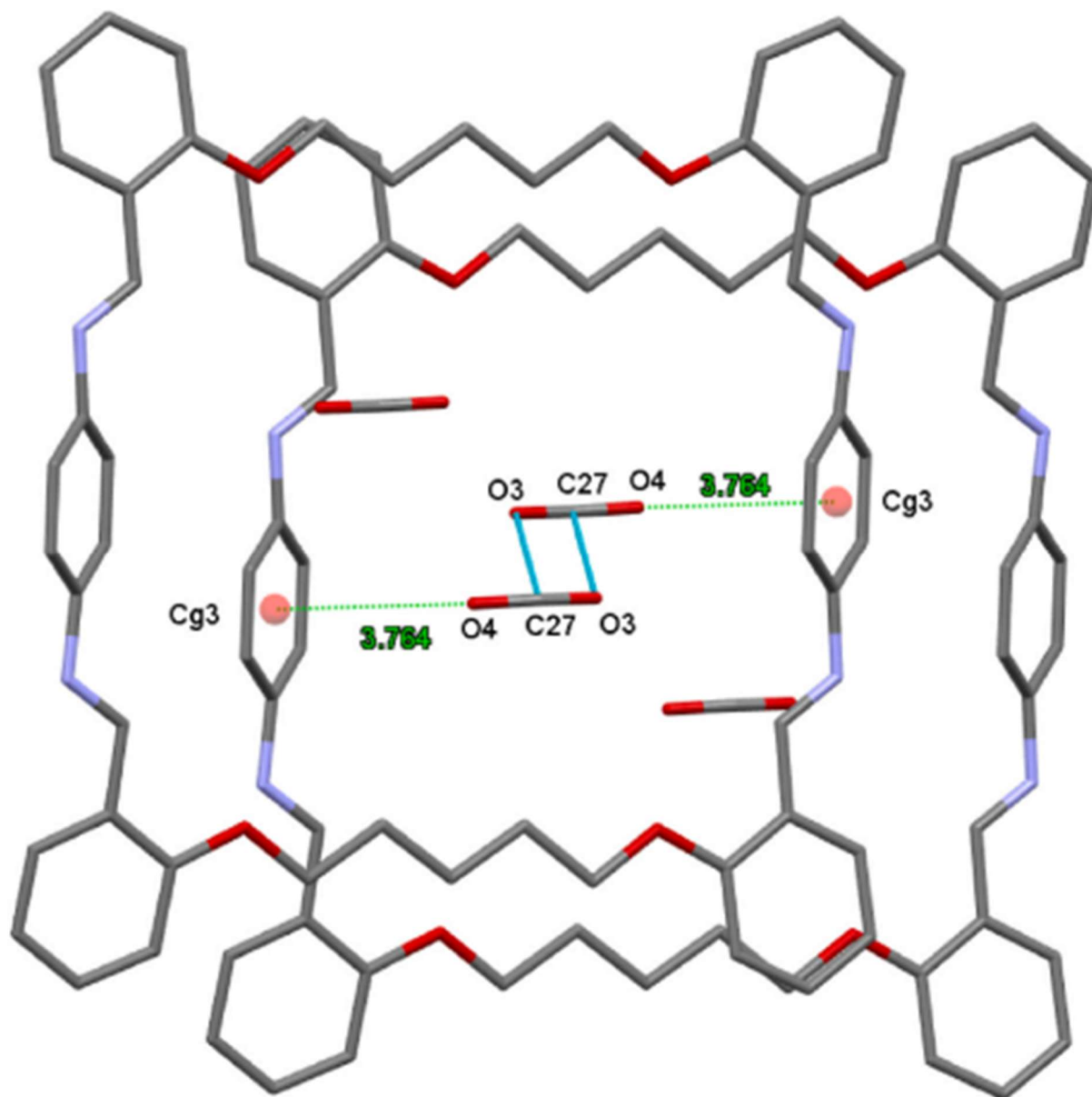


Slika 27. Preklapanje kristalnih struktura centriranih u ishodištu (dolje lijevo) duž kristalografske osi a koje pokazuje zanemarive promjene u molekularnoj strukturi domaćina.

Rendgenskom strukturnom analizom spoja $\text{pDo5} \times \text{CO}_2$ nisu uočene značajne razlike u građi molekula domaćina, u usporedbi sa spojem $\text{pDo5} \times \text{CLF}$. Molekule CO_2 se nalaze vezane u sredini makrocikličkog prstena te su u položajnom neredu (slika 28). Omjer domaćin:gost iznosi 1:1. Omjer domaćin:gost izračunat iz broja elektrona korištenjem BYPASS metode iznosi 1:1,6. Molekule CO_2 smještene su u ravnini makrocikličkog prstena i slabim $\text{C-O} \cdots \pi$ ($\text{C27-O4} \cdots \text{Cg3}$) interakcijama vezane za molekule domaćina. Dodatno, molekule CO_2 međusobno su povezane slabim $\text{C} \cdots \text{O}$ interakcijama (slika 29).



Slika 28. Struktura spoja pDo5·CO₂ s prikazanim većinskim prostornim neredom molekule CO₂. Termalni elipsoidi nevodikovih atoma su prikazani s 50 % vjerojatnosti elektronske gustoće gdje je [*i*=1-*x*, -*y*, 1-*z*].

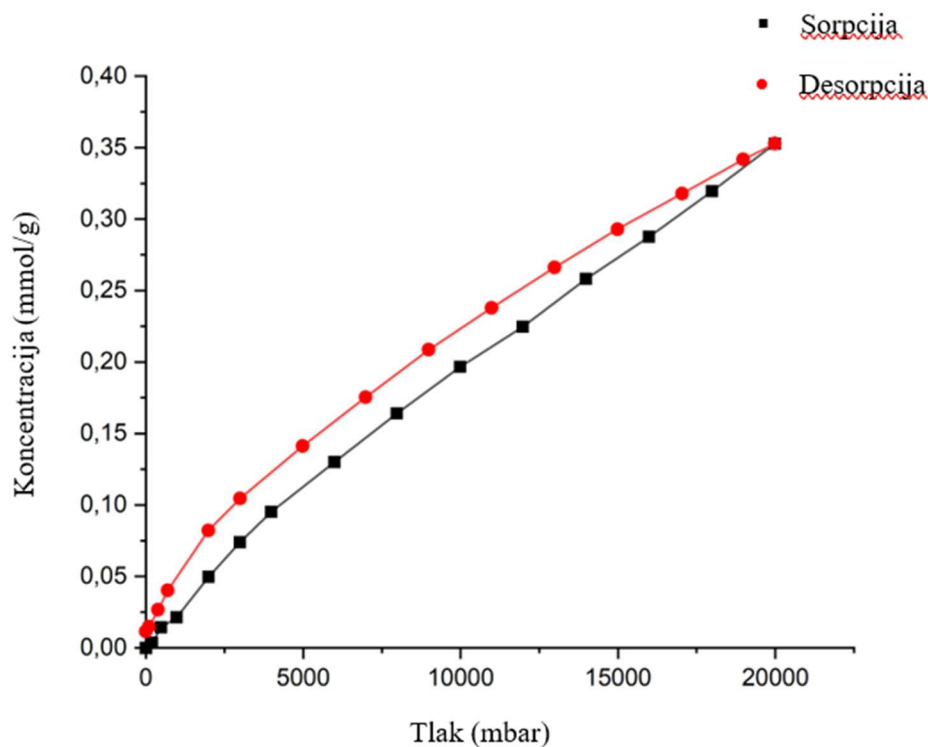


Slika 29. Povezivanje molekula domaćina s molekulama gosta (CO_2) putem $\text{C}-\text{O}\cdots\pi$ ($\text{C27}-\text{O4}\cdots\text{Cg3}$) interakcija [$i=1+x, y, z$] čija duljina iznosi 3,764 Å te međusobno povezivanje molekula gosta $\text{C}\cdots\text{O}$ ($\text{C27}-\text{H27}\cdots\text{O3}$) interakcijama [$i=1+x, y, z$].

Gravimetrijska analiza apsorpcije plina na aktiviranom pDo5×EGC ukazuje na mali kapacitet molekule domaćina prema apsorpciji CO_2 (0,35 mmol/g) pri 298 K (Slika 30). Slični rezultati dobiveni su i objašnjeni u radu² gdje je pDo5×CLF aktiviran na 80 °C pod vakuumom u trajanju od 12 sati te je kao takav korišten za mjerenje. U usporedbi s većim adsorpcijskim kapacitetima drugih poroznih organskih materijala,¹³⁴ količina apsorbiranog ugljikovog dioksida je skromna, što ukazuje na nužnost modifikacije materijala za poboljšanje apsorpcije

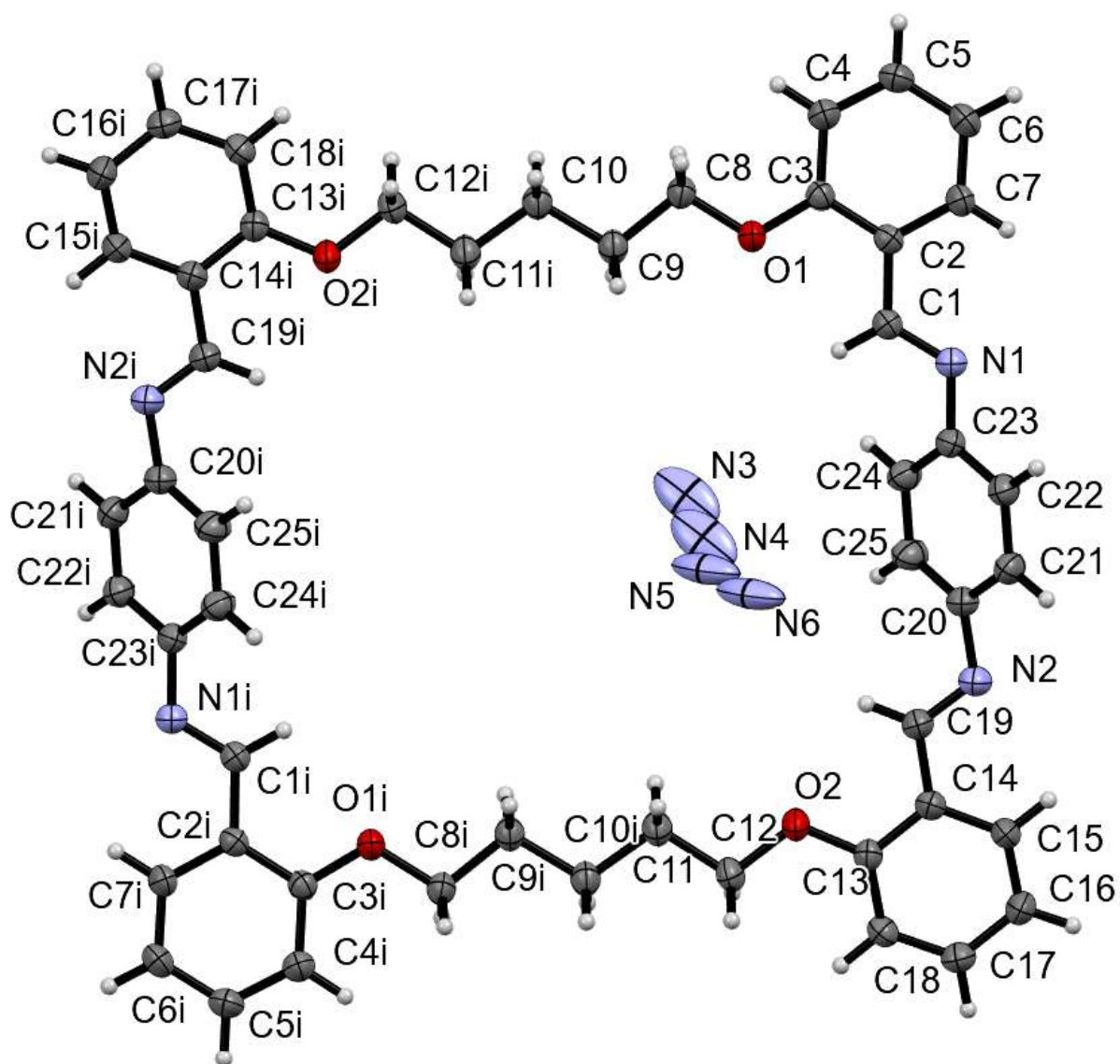
ugljikovog dioksida (npr. priprema analoga sekundarnih i tercijarnih amina). PXRD analiza za $pDo5 \times CLF$, $pDo5 \times SO_2$, $pDo5 \times H_2S$, $pDo5 \times Cl_2$ i $pDo5 \times NH_3$ provedena je kako bi se provjerila konzistentnost kristalne strukture nakon apsorpcije plinova (difraktogrami su prikazani na slikama R1.-R4. u dodatku). U usporedbi s difraktogramom $pDo5 \times CLF$, uočene su manje razlike u intenzitetima i položaju difrakcijskih pikova, što se može objasniti prisutnošću različitih molekula domaćina. Dobiveni rezultati ukazuju na postojanu kristalnu strukturu molekula domaćina čak i nakon inkluzije plinova. Ako se uzmu u obzir svi podaci istraživanja, može se zaključiti da su inkludirani plinovi prvenstveno povezani vrlo slabim silama s molekulama domaćina, odnosno da se radi o fizisorpciji. Na proces fizisorpcije ukazuju dva opažanja:

- Podaci dobiveni analizom na jediničnim kristalima ukazuju da su molekule plinova u položajnom neredu s velikim brojem mogućih položaja, što znači da vezanje molekula gosta nije specifično za određeno mjesto. U kristalnim strukturama $pDo5 \times SO_2$, $pDo5 \times H_2S$, $pDo5 \times Cl_2$ i $pDo5 \times NH_3$ elektronska gustoća je raširena po praznom prostoru (unutar cjevastih struktura), što ukazuje na slabe interakcije s molekulama domaćina. Iznimka je spoj $pDo5 \times CO_2$, gdje su CO_2 molekule slabo vezane za fenilendiaminski dio putem $C-O \cdots \pi$ interakcija [$i=1+x, y, z$].
- Izračun energije vezanja napravljen je pomoću CrystalExplorer programa¹³⁵ a pokazao je da su te interakcije vrlo slabe ($-6,4 \text{ kJ mol}^{-1}$) i prvenstveno disperzivne prirode.

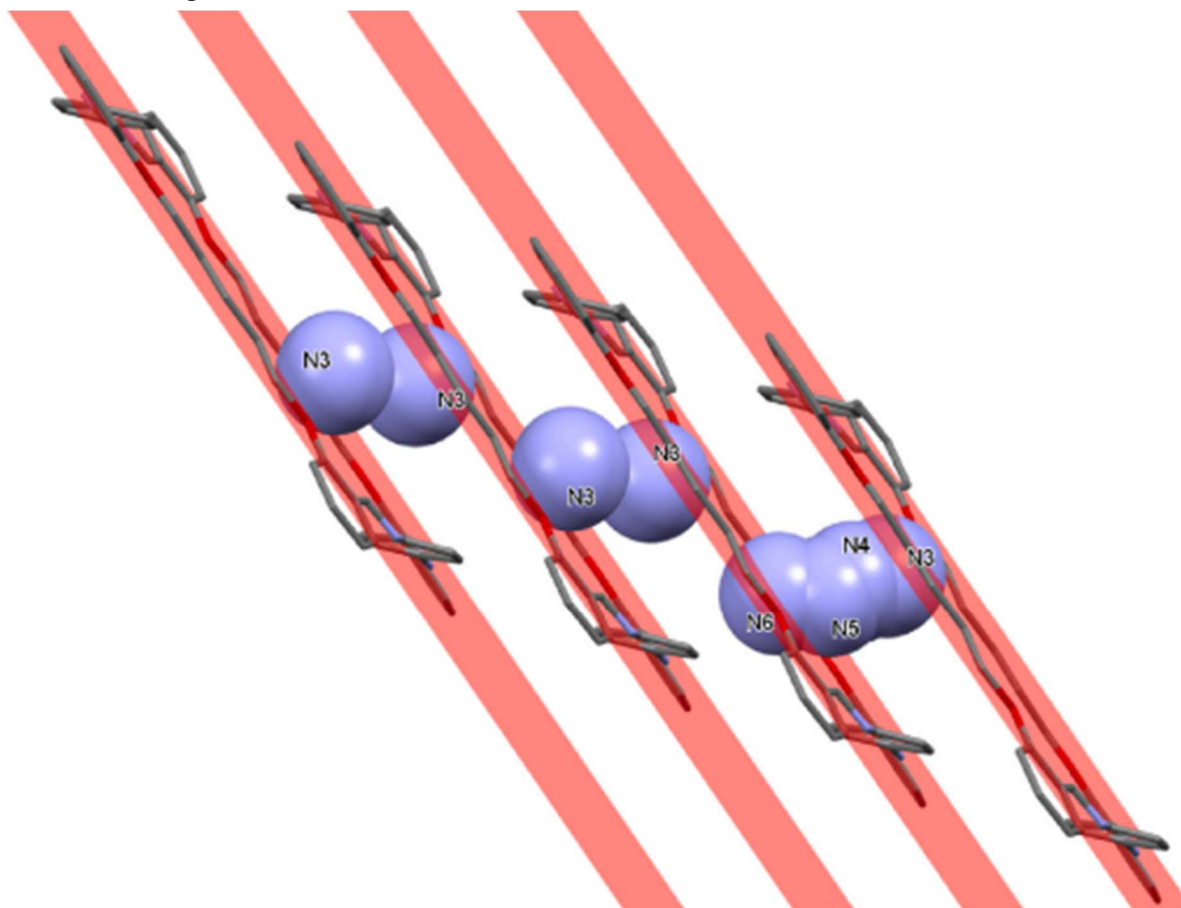


Slika 30. CO₂ adsorpcijska izoterma za pDo5×EGC pri 298 K.

U kristalnoj strukturi pDo5×NH₃ molekule amonijaka nalaze se u neredu na četiri različite pozicije s ukupnim omjerom domaćin:gost 1:3 (slika 31). Zbog nereda u strukturi točni položaji atoma vodika molekula amonijaka nisu određeni, stoga detaljna analiza interakcija domaćin-gost nije bila moguća. Omjer domaćin-gost određen BYPASS metodom iznosi 1:5. Za razliku od pDo5×CO₂, u spoju s amonijakom pozicije molekula amonijaka značajno odstupaju od ravnine računane kroz sve atome makrocikličkog prstena domaćina (slika 32).



Slika 31. ORTEP Prikaz strukture spoja pDo5·NH₃ s oznakama nevodikovih atoma. Termalni elipsoidi su prikazani s 50 % vjerojatnosti elektronske gustoće gdje je [*i*= 2-*x*, 1-*y*, 1-*z*].



Slika 32. Odstupanje molekula amonijaka (plave sfere) od izračunate ravnine (crvena boja) kroz makrociklički prsten.

Zbog izraženog položajnog nereda inkludiranih molekula, kod spojeva $\text{pDo5} \times \text{SO}_2$, $\text{pDo5} \times \text{H}_2\text{S}$ i $\text{pDo5} \times \text{Cl}_2$ nije bilo moguće odrediti točne položaje atoma gosta niti intermolekulske interakcije. Jasan znak ugradnje molekula gosta predstavlja intenzivna promjena boje kristala molekula domaćina pri izlaganju parama navedenih plinova, što je i potvrđeno ostalim analizama. Korištenjem BYPASS metode određen je približan omjer domaćin: gost u ovima spojevima, koji iznosi 1:2 za $\text{pDo5} \times \text{SO}_2$ i $\text{pDo5} \times \text{Cl}_2$, i 1:3,8 za $\text{pDo5} \times \text{H}_2\text{S}$. Značajno je napomenuti samu činjenicu da spojevi koji su tretirani izrazito reaktivnim i korozivnim plinovima imaju postojanu kristalnu strukturu, što je vrlo značajna informacija u eventualnoj primjeni u detekciji navedenih plinova.

4.2.1. Rezultati IR spektroskopije

Analizom FT-IR spektara za spojeve $\text{pDo5} \times \text{EGC}$, $\text{pDo5} \times \text{SO}_2$, $\text{pDo5} \times \text{H}_2\text{S}$, $\text{pDo5} \times \text{NH}_3$ i $\text{pDo5} \times \text{Cl}_2$ (Slika I6 - I10) uočene su karakteristični maksimumi za molekulu domaćina: 2955

- 2879 cm^{-1} istezne vibracije C-H veza, zatim istezne vibracije C=N veze na 1616 cm^{-1} , istezanje C=C veze aromatskog prstena na 1600 cm^{-1} . Osim navedenih uočene su i vibracije C-O-C veze na 1251 cm^{-1} te izvanravninsko savijanje C-H veza za *para*- i *orto*-supstituirane benzenske prstenove na 835 cm^{-1} , odnosno 752 cm^{-1} . IR spektri uzoraka s adsorbiranim plinom identični su spektru pDo5×EGC, što ukazuje na postojanost i stabilnost strukture molekule domaćina nakon inkluzije. Kod uzorka pDo5×CO₂ (Slika I11), može se uočiti asimetrično istezanje CO₂ u spektru snimljenom neposredno nakon sušenja superkritičnim CO₂.

4.2.2. Rezultati termičke analize

Rezultati termogravimetrijske analize (TG analize) sažeti su u tablici 13, a pojedinačni termogrami prikazani su na slikama (slike T6 – T9 u dodatku). Vidljivo je da je desorpcija inkludiranih plinova vrlo slična u svim slučajevima. Desorpcija se odvija u dva termička koraka. Prvi korak ima temperaturni interval koji počinje na (T_{on}) 60 °C, 72 °C, 85 °C i 100 °C za pDo5×NH₃, pDo5×H₂S, pDo5×Cl₂ i pDo5×SO₂. Ovi termički procesi odvijaju se u širokom temperaturnom intervalu i mogu se pripisati postupnoj desorpciji slabo vezanih molekula gosta. Drugi termički korak, u užem temperaturnom intervalu, počinje pri 123 °C, 136 °C, 146 °C i 147 °C za pDo5×H₂S, pDo5×NH₃, pDo5×Cl₂ i pDo5×SO₂. Na temelju ukupnog gubitka mase povezanog s ova dva koraka izračunati su omjeri domaćin-gost (tablica 13). Relativna termička stabilnost sustava domaćin:gost može se izraziti kao razlika $T_{\text{on}} - T_{\text{b}}$, gdje je T_{b} temperatura vrelišta gosta.¹³⁶ Parametri ($T_{\text{on}} - T_{\text{b}}$) iznose 93 °C, 110 °C, 120 °C i 132 °C za pDo5×NH₃, pDo5×SO₂, pDo5×Cl₂ i pDo5×H₂S (tablica 9).

Tablica 13. Rezultati termičke analize.

Spoj	Metoda	Gubitak mase %	Temperaturni interval / °C	Termička pojava	($T_{\text{on}} - T_{\text{b}}$)
pDo5×SO ₂	N2, 25-500	12,7	100-186	SO ₂ desorpcija	110 °C
pDo5×H ₂ S	N2, 25-500	13,8	72-195	H ₂ S desorpcija	132 °C
pDo5×NH ₃	N2, 25-200	9,1	60-164	NH ₃ desorpcija	93 °C
pDo5×Cl ₂	N2, 25-200	11,9	85-197	Cl ₂ desorpcija	120 °C

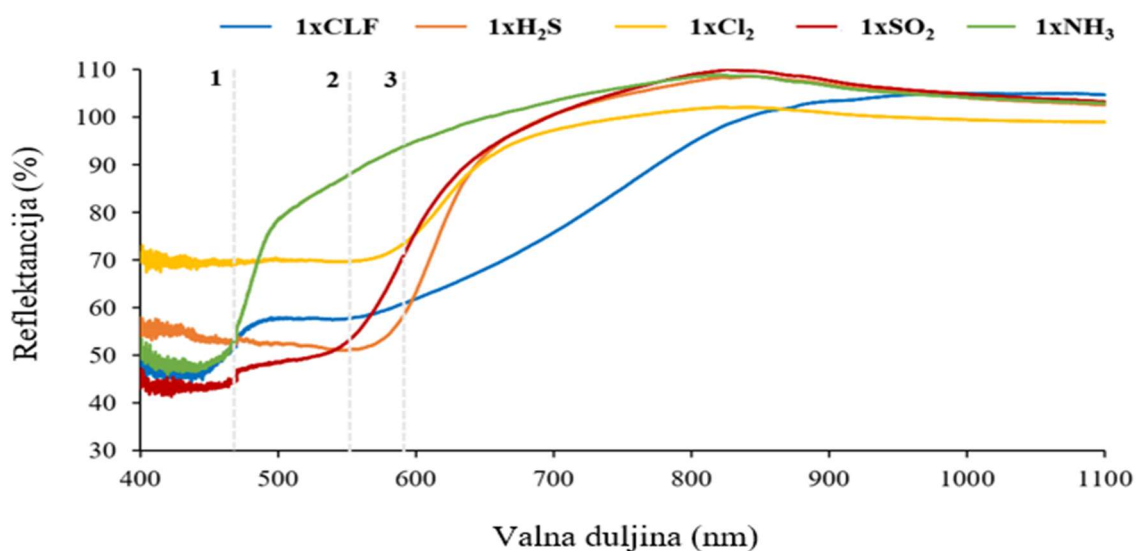
Ove vrijednosti ukazuju na neuobičajeno visoku termičku stabilnost za plinovite molekule gosta, što upućuje na moguću primjenu molekula domaćina za inkapsuliranje plinovitih vrsta. Podaci pokazuju da relativna termička stabilnost nije ovisna o volumenu

molekule gosta (H_2S ($29,7 \text{ \AA}^3$) > Cl_2 ($39,5 \text{ \AA}^3$) > SO_2 ($41,2 \text{ \AA}^3$) > NH_3 ($22,3 \text{ \AA}^3$)).⁵ S druge strane, omjer domaćin:gost pokazuje određenu ovisnost o volumenu gosta u nizu: Cl_2 ($39,49 \text{ \AA}^3$) < SO_2 ($41,19 \text{ \AA}^3$) < H_2S ($29,67 \text{ \AA}^3$) < NH_3 ($22,86 \text{ \AA}^3$). Usporedbom s podacima SCXRD analize, rezultate TG analize možemo objasniti sljedećim tvrdnjama:

- Desorpcija se odvija u dva koraka što odgovara pretpostavci o slabo apsorbiranim molekulama gosta u šupljini te neredu molekula gosta
- temperatura desorpcije i omjer domaćin:gost prvenstveno ovise o veličini (volumenu) molekula gosta, dok su međumolekulske interakcije od manjeg značaja.

4.2.3. Rezultati UV-VIS spektroskopije čvrstog stanja

UV-Vis difuzni reflektancijski spektri za pDo5×CLF, pDo5×SO₂, pDo5×H₂S, pDo5×NH₃ i pDo5×Cl₂ prikazani su na slici 33. Promjene u boji kristala potkrijepljene su reflektancijskim spektrima. Oba spoja pDo5×CLF i pDo5×NH₃ su žute boje i pokazuju najizraženiji plavi pomak reflektancije u seriji (slika 33, oznaka 1). Narančasti inkluzijski spojevi (pDo5×SO₂ i pDo5×H₂S) pokazuju srednje valne duljine reflektancije (slika 33, oznaka 2). Spoj pDo5×Cl₂, tamnocrvene boje, ima najizraženiji crveni pomak reflektancije u seriji (slika 32, oznaka 3). UV-VIS spektri su ujedno i dokaz ugradnje plinova u strukturu domaćina te ukazuju na moguću primjenu spoja u detekciji korozivnih plinova.



Slika 33. Prikaz UV-VIS spektara u čvrstom stanju za spojeve pDo5×CLF (plava), pDo5×SO₂ (crvena), pDo5×H₂S (narančasta), pDo5×NH₃ (zeleno) i pDo5×Cl₂ (žuta). Oznake (markeri) ukazuju na približne početne točke porasta reflektancije za materijale sličnih opaženih boja.

Na temelju provedenog istraživanja inkluzije plinova moguće je donijeti sljedeće zaključke:

- Podaci dobiveni analizom na jediničnim kristalima ukazuju da su molekule plinova u položajnom neredu s velikim brojem mogućih položaja, što znači da vezanje molekula gosta nije specifično za određeno mjesto. U kristalnim strukturama $pDo5 \times SO_2$, $pDo5 \times H_2S$, $pDo5 \times Cl_2$ i $pDo5 \times NH_3$ elektronska gustoća je raširena po praznom prostoru (unutar cjevastih struktura), što ukazuje na slabe interakcije s molekulama domaćina. Iznimka je spoj $pDo5 \times CO_2$, gdje su CO_2 molekule slabo vezane za fenilendiaminski dio putem $C-O \cdots \pi$ interakcija [$i=1+x, y, z$].
- Rendgenska strukturna analiza praha provedena na uzorcima $pDo5 \times CLF$, $pDo5 \times SO_2$, $pDo5 \times H_2S$, $pDo5 \times Cl_2$ i $pDo5 \times NH_3$ (Slika R1-R4 u dodatku, poglavlje 8.5.) pokazala je kako molekula domaćina zadržava svoju kristalnu strukturu čak i nakon procesa apsorpcije plinova. Usporedba difrakcijskih uzoraka kloroformskog solvata ($pDo5 \times CLF$) s onima s apsorbiranim plinovima otkrila je manje razlike u intenzitetu i položaju difrakcijskih maksimuma. Te razlike, međutim, ne ukazuju na strukturnu degradaciju, već se mogu pripisati interakcijama između molekula domaćina i apsorbiranih plinova. Na primjer, pomaci pikova u položajima 2θ upućuju na minimalne promjene parametara kristalne rešetke, poput blagog širenja ili sažimanja, koji nastaju prilikom ugradnje plinova u strukturu. Promjene u intenzitetu pak mogu biti posljedica razlika u elektronskoj gustoći između molekula domaćina i plinova.
- Izračun energije vezanja napravljen je pomoću CrystalExplorer programa,¹³⁵ a pokazao je da su te interakcije vrlo slabe ($-6,4 \text{ kJ mol}^{-1}$) i prvenstveno disperzivne prirode što upućuje na fizisorpciju.

4.3. Kristalna struktura makrocikličkih spojeva s inkludiranim alkoholima

Kao molekula domaćina korišten je makrociklički kloroformski solvat ($pDo5 \times CLF$) čija je kristalna struktura detaljno opisana u prethodnom poglavlju. Opći kristalografski podaci za dobivene inkluzijske spojeve kloroformskog solvata s apsorbiranim alkoholima prikazani su u tablicama 14-17., a molekulska građa za inkluzijski spoj $pDo5 \times EtOH$ prikazana je na slici 34. U svim spojevima s inkludiranim plinovima molekule gosta pokazuju određeni stupanj nereda, a strukture spojeva su izostrukturne sa strukturom kloroformnog solvata $pDo5 \times CLF$.

Tablica 14. Kristalografski podaci za spoj pDo5×EtOH

Kristalografski podaci	Vrijednosti
Identifikacijska oznaka spoja	pDo5×EtOH
Empirijska formula	C ₅₂ H ₅₄ N ₄ O ₅
Relativna molekulska masa M_r	814,99
Temperatura/ K	170,15
Kristalni sustav	monoklinski
Prostorna grupa	$P2_1/c$
$a/\text{\AA}$	6,58970(10)
$b/\text{\AA}$	21,5720(2)
$c/\text{\AA}$	16,6606(2)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	98,8720(10)
$\gamma/^\circ$	90
Volumen/ $\text{\AA}^3$	2340,02(5)
Broj formulskih jedinki, Z	2
$\rho_{\text{izračunato}}, \text{g cm}^{-3}$	1,157
Linearni apsorpcijski koeficijent, μ/mm^{-1}	0,592
F(000)	868,0
Dimenzije kristala/ mm^3	0,33×0,21×0,16
Valna duljina zračenja	CuK α ($\lambda = 1,54184$)
2θ raspon za prikupljanje podataka/ $^\circ$	6,754 do 154,144
Raspon indeksa	$-8 \leq h \leq 8, -11 \leq k \leq 26, -21 \leq l \leq 20$
Ukupan broj refleksa	16806
Broj neovisnih refleksa	4723

Podaci/ograničenja/parametri	4723/24/291
Valjanost slaganja	1,097
Konačni R faktori [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_I = 0,0783$, $wR_2 = 0,2512$
Konačni R faktori, svi podaci	$R_I = 0,0826$, $wR_2 = 0,2580$
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}/e\text{ Å}^{-3}$	1,07/-0,24

Tablica 15. Opći kristalografski podaci za spoj pDo5×MetOH

Kristalografski podaci	Vrijednosti
Identifikacijska oznaka spoja	pDo5×MetOH
Empirijska formula	$C_{53}H_{60}N_4O_7$
Relativna molekulska masa M_r	865,05
Temperatura/ K	169,99(10)
Kristalni sustav	monoklinski
Prostorna grupa	$P2_1/c$
$a/\text{Å}$	6,58230(10)
$b/\text{Å}$	21,5549(2)
$c/\text{Å}$	16,6887(2)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	98,8250(10)
$\gamma/^\circ$	90
Volumen/ Å^3	1,225
Broj formulačkih jedinica, Z	2
$\rho_{\text{izračunato}}$, g cm^{-3}	0,652
Linearni apsorpcijski koeficijent, μ/mm^{-1}	0,077
$F(000)$	924,0
Dimenzije kristala/ mm^3	0,31×0,23×0,20
Valna duljina zračenja	$\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54184$)

2θ raspon za prikupljanje podataka/ $^{\circ}$	6,748 do 153,824
Raspon indeksa	$-8 \leq h \leq 5, -26 \leq k \leq 26, -21 \leq l \leq 21$
Ukupan broj refleksa	15750
Broj neovisnih refleksa	4669
Podaci/ograničenja/parametri	4669/0/262
Valjanost slaganja	1,062
Konačni R faktori [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_I = 0,0440, wR_2 = 0,1301$
Konačni R faktori, svi podaci	$R_I = 0,0467, wR_2 = 0,1325$
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}/e \text{ \AA}^{-3}$	0,75/ -0,23

Tablica 16. Kristalografski podaci za spoj pDo5×IzoOH

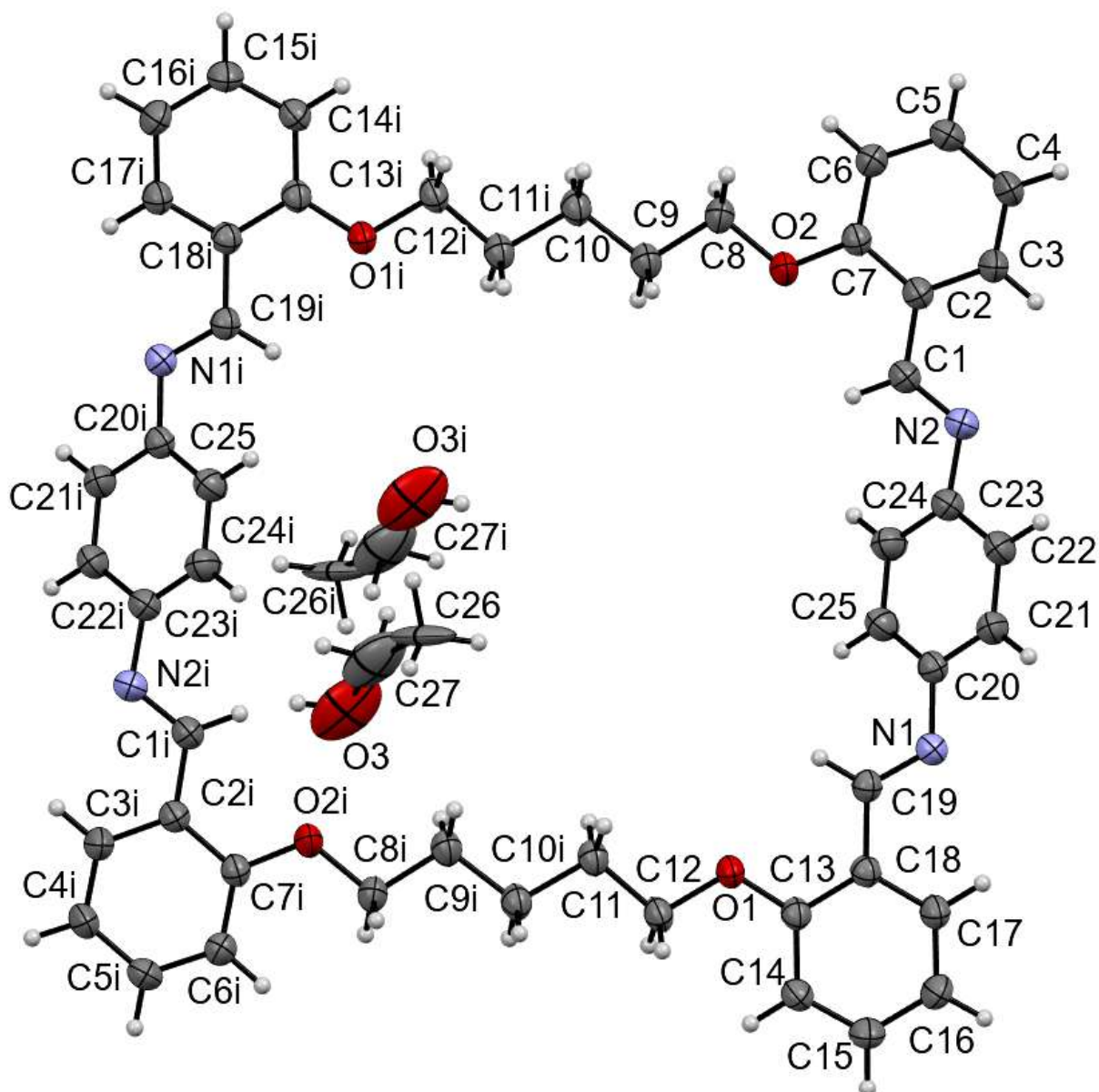
Kristalografski podaci	Vrijednosti
Identifikacijska oznaka spoja	pDo5×IzoOH
Empirijska formula	$C_{55.25}H_{62}N_4O_{5.75}$
Relativna molekulska masa M_r	874,08
Temperatura/ K	169,99(10)
Kristalni sustav	monoklinski
Prostorna grupa	$P2_1/c$
$a/\text{\AA}$	6,59220(10)
$b/\text{\AA}$	21,6513(2)
$c/\text{\AA}$	16,6292(2)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	98,7990(10)
$\gamma/^\circ$	90
Volumen/ $\text{\AA}^3$	2345,55(5)
Broj formulskih jedinica, Z	2

$\rho_{\text{izračunato}}, \text{g cm}^{-3}$	1,238
Linearni apsorpcijski koeficijent, μ/mm^{-1}	0,635
F(000)	935,0
Dimenzije kristala/ mm^3	0,32×0,23×0,15
Valna duljina zračenja	CuK α ($\lambda = 1,54184$)
2θ raspon za prikupljanje podataka/ $^\circ$	9,784 do 153,736
Raspon indeksa	$-8 \leq h \leq 7, -17 \leq k \leq 26, -18 \leq l \leq 20$
Ukupan broj refleksa	17133
Broj neovisnih refleksa	4671
Podaci/ograničenja/parametri	4671/0/262
Valjanost slaganja	1,070
Konačni R faktori [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_I = 0,0389, wR_2 = 0,1063$
Konačni R faktori, svi podaci	$R_I = 0,0431, wR_2 = 0,1085$
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}/e \text{ \AA}^{-3}$	0,16/ -0,19

Tablica 17. Kristalografski podaci za spoj pDo5×ButOH

Kristalografski podaci	Vrijednosti
Identifikacijska oznaka spoja	pDo5×ButOH
Empirijska formula	C ₅₆ H ₆₃ N ₄ O _{5.5}
Relativna molekulska masa M_r	880,10
Temperatura/ K	169,99(10)
Kristalni sustav	monoklinski
Prostorna grupa	$P2_1/c$
$a/\text{\AA}$	6,60418(10)
$b/\text{\AA}$	21,6010(3)
$c/\text{\AA}$	16,6209(3)

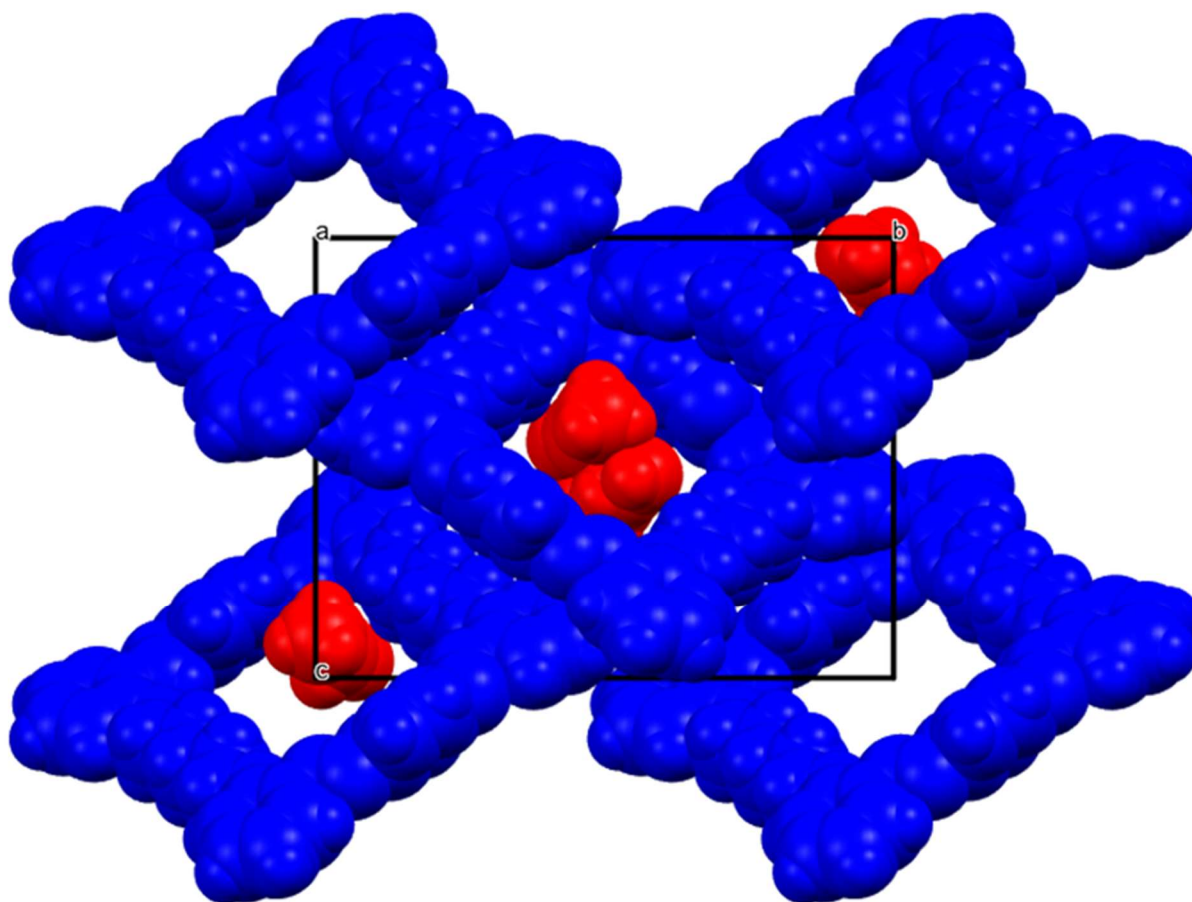
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	98,7272(15)
$\gamma/^\circ$	90
Volumen/ $\text{\AA}^3$	2343,64(7)
Broj formulskih jedinki, Z	2
$\rho_{\text{izračunato}}, \text{g cm}^{-3}$	1,247
Linearni apsorpcijski koeficijent, μ/mm^{-1}	0,635
F(000)	942,0
Dimenzije kristala/ mm^3	$0,30 \times 0,21 \times 0,16$
Valna duljina zračenja	CuK α ($\lambda = 1,54184$)
2θ raspon za prikupljanje podataka/ $^\circ$	9,8 to 131,95
Raspon indeksa	$-7 \leq h \leq 7, -22 \leq k \leq 25, -19 \leq l \leq 17$
Ukupan broj refleksa	14897
Broj neovisnih refleksa	4067
Podaci/ograničenja/parametri	4067/0/262
Valjanost slaganja	1.108
Konačni R faktori [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_I = 0,0478, wR_2 = 0,1324$
Konačni R faktori, svi podaci	$R_I = 0,0540, wR_2 = 0,1352$
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}/e \text{ \AA}^{-3}$	0,16/-0,20



Slika 34. Prikaz strukture spoja pDo5×EtOH s oznakama nevodikovih atoma. Termalni elipsoidi nevodikovih atoma prikazani su s 50 % vjerojatnosti elektronske gustoće [$i = -x, 1-y, 1-z$].

U strukturi spoja pDo5×EtOH uočeno je da se molekule etanola povezuju putem vrlo slabih CH...C interakcija te osim njih nisu uočene druge interakcije kojim bi se povezivale molekule etanola i molekule makrocikla (slika 35). U analiziranim spojevima pDo5×MetOH, pDo5×IzoOH i pDo5×ButOH (gdje MetOH označava metanol, IzoOH izopropanol, a ButOH butanol), utočnjavanje je provedeno korištenjem BYPASS metode. Na temelju analize elektronske gustoće i primjene maske otapala u Olex2, izračunati su omjeri molekula domaćina

i molekula gosta prikazani u tablici 18. Cilj je bio kvantificirati ukupnu elektronsku gustoću te identificirati položaje molekula gosta (alkohola) unutar kristalne strukture domaćina.



Slika 35. Prikaz slaganja molekula u kristalu spoja $\text{pDo5} \times \text{EtOH}$ duž osi a .

4.3.1. Rezultati IR spektroskopije

FT-IR spektri inkluzijskih spojeva (Slika I12.-I15. u dodatku) s alkoholima ($\text{pDo5} \times \text{MeOH}$, $\text{pDo5} \times \text{EtOH}$, $\text{pDo5} \times \text{IzoOH}$, $\text{pDo5} \times \text{ButOH}$) su snimani spektroskopijom difuzne reflektancije (DRS) bez upotrebe kalijeva bromida (KBr-a) kako bi se spriječilo isparavanje alkohola iz pora spoja, koje se događa tijekom mljevenja uzorka s bezvodnim kalijevim bromidom. Zbog ovakvog načina pripreme, intenziteti maksimuma (postotak transmitancije) znatno su niži u usporedbi s metodom snimanja s uporabom kalijeva bromida, što ograničava mogućnost detaljne spektroskopske analize. U spektrima svih spojeva jasno su identificirane vibracijske vrpce karakteristične za makrocikličke sustave (opisane u prethodnom poglavlju). Dva nova signala na približno 3600 cm^{-1} i 3900 cm^{-1} uočljiva su isključivo u uzorcima tretiranim alkoholima. Ove vrpce mogu se pripisati O-H isteznim

vibracijama alkoholnih funkcijskih skupina. Na osnovu ovih podataka vezanih za prisutnost O-H vibracija može se pretpostaviti i potvrditi uspješnost inkluzije alkohola u poroznu strukturu samog spoja. Zapaženi osnovni vibracijski maksimumi karakteristični za makrocikličke sustave (C-H i C=N vibracije) ukazuju na postojanost i stabilnost molekule domaćina te je time potvrđeno da nije došlo do degradacije spoja tijekom inkluzije.

4.3.2. Rezultati termičke analize

Termogravimetrijska analiza provedena je temperaturnom rasponu od 30 do 200 °C. Nakon analize iz prikupljenih podataka, uključujući priložene termogravimetrijske krivulje (T10-T13 u dodatku) i sažete vrijednosti rezultata koji su priloženi u tablici 18, može se zaključiti da korišteni kloroformni solvat (početni reaktant) pokazuje inicijalno isparavanje već pri 47 °C dok nasuprot tome, spojevi s alkoholima pokazuju više temperature isparavanja (preko 120 °C). Na osnovu toga može se pretpostaviti da je došlo do uspješne inkluzije alkohola u šupljine početnog makrocikličkog spoja. Izlaganje kloroformnog solvata parama alkohola potiče istodobni proces izmjene otapala, odnosno protudifuzije, gdje kloroform, koji je slabije vezan u strukturi, napušta šupljinu molekule domaćina, a molekule alkohola ulaze u šupljinu molekula domaćina i zauzimaju prazan prostor. Također su uočene razlike u početnim temperaturama isparavanja (T_{on}) između kloroformskog solvata i inkluzijskih produkata ($\Delta T > 70$ °C). Ova povećana stabilnost može se objasniti jakim interakcijama unutar makrocikla. Ukoliko se promatraju razlike u T_{on} parametru (početna temperatura isparavanja) u seriji ovih alkohola, može se uočiti da postoji određena korelacija između T_{on} parametra i temperature vrelišta alkohola (T_b). Što je više vrelište alkohola to je viša i temperatura isparavanja. $T_{on}-T_b$ parametar također pokazuje postupni pad vrijednosti od alkohola s manjom molarnom masom (manjih molekula) prema alkoholima s većom molarnom masom. Prema vrijednostima omjera domaćin-gost sasvim je jasno da molekule domaćina (makrocikličkog spoja) mogu prihvatiti najveću količinu metanola.

Tablica 18. Prikaz odabranih podataka TG analize za inkluzijske spojeve s alkoholima

Spoj	BYPASS metoda	TG analiza	T_{on} / °C	T_{infl} / °C	T_{end} / °C	T_b / °C	$T_{on} - T_b$ / °C
pDo5 x MeOH	1:3	1:2	168	199	208	MeOH / 65	103
pDo5 x EtOH	1:2	1:1	175	200	207	EtOH / 78	97

pDo5 x IzoOH	1:1,75	1:1	174	199	208	IzoOH / 82	92
pDo5 x ButOH	1:1,5	1:1,7	182	199	207	ButOH / 118	64
pDo5 x CLF	*	1:1	47	98	179	CLF / 61	-14

T_{on} - Početna temperatura isparavanja, T_{inf} - Srednja temperatura isparavanja (temperatura infleksije), T_{end} - Završna temperatura isparavanja, T_b - Temperatura vrelišta inkludirane tvari

4.4. Molekulska građa makrocikličkih spojeva pDo4, pDo6 i pDo7×BENZ

4.4.1. Molekulska građa makrocikličkih spojeva pDo4 i pDo6

Makrociklički spojevi pDo4 i pDo6 pripremljeni su putem [2+2] ciklokondenzacijskih reakcija, gdje *o*-supstituirani dialdehidi reagiraju s *p*-fenilendiaminom tvoreći makrocikličke Schiffove baze tipa N₄O₄. Kao i kod drugih makrocikličkih Schiffovih baza dobivenih ovim reakcijama, konformacija donorih atoma je *egzo*-orijentirana (prema van) za *N*-atome i *endo*-orijentirana (prema unutra) za *O*-atome. Alifatski lanac koji povezuje dvije aldehidne skupine nalazi se potpuno u *trans*-konformaciji, što je tipično za alifatske sustave s neparnim brojem metilnih skupina.^{137,138} Ispitivanjem topljivosti dobivenih spojeva uočeno je da su spojevi pDo4 i pDo6, koji imaju paran broj metilenskih skupina u alifatskom lancu, topljivi samo u otapalima s velikom dielektričnom konstantom (DMSO i DMF), dok s druge strane spojevi kao što su pDo5 i pDo7 (neparan broj metilenskih skupina u alifatskom lancu) su izrazito dobro topljivi u uobičajenim aprotičnim organskim otapalima (benzen, toluen, kloroform). Ova opažanja mogu se povezati sa suptilnim razlikama u konformaciji ovih makrocikala učinkovitosti njihovog kristalnog slaganja. Molekulske strukture spojeva pDo4 (Slika N1. u dodatku) i pDo6 (Slika N2. u dodatku) okarakterizirane su u otopini kombiniranom uporabom NMR analize te primjenom IR i TG analiza u čvrstom stanju. Kemijski pomaci NMR signala za spojeve u DMSO-*d*₆ (Slika N1. i N3. u dodatku) i CDCl₃ (Slika N2. i N4. u dodatku) sažeti su u Tablici 12. Uočeno je da su kemijski pomaci za obje makrocikličke Schiffove baze bili ovisni o otapalu. Promjena otapala iz DMSO-*d*₆ u CDCl₃ dovela je do smanjenja zasjenjenja protona pDo4 i pDo6 za 0,15 odnosno 0,21 ppm. Najveće razlike u vrijednostima kemijskih pomaka (ppm) uočene su kod protona *p*-fenilendiamina, iminskih protona te aromatskih protona na pozicijama 1(1') i 21(21') (tablica 19). S druge strane, promjena otapala imala je suprotan učinak na rezonancije protona 8a(8a'), 22a (22a'), 4(4') i 18(18'), koji su bili zaštićeni do -0,23

Milenko Korica Doktorska disertacija

ppm. Ovaj efekt bio je izraženiji kod pDo4, gdje je dodatno uočen pomak prema višem polju za protone 3(3') i 19(19'), što ukazuje na konformacijske razlike između makrocikala u interakciji s molekulama otapala.

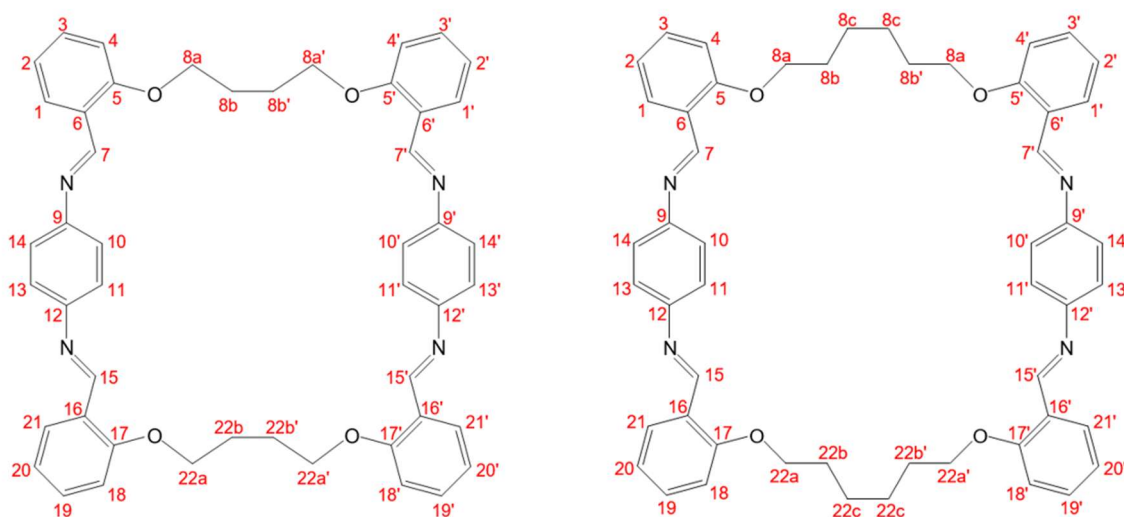
Tablica 19. ^1H NMR kemijski pomaci za **pDo4** i **pDo6** u DMSO-d_6 i CDCl_3 .

Atom	$\delta(^1\text{H})/\text{ppm}$			
	pDo4		pDo6	
	DMSO-d_6	CDCl_3	DMSO-d_6	CDCl_3
1(1'), 21(21')	7,99	8,14	7,95	8,13
2(2'), 20(20')	7,04	7,03	7,00	7,01
3(3'), 19(19')	7,51	7,41	7,40	7,40
4(4'), 18(18')	7,17	6,94	7,07	6,93
7(7'), 15(15')	8,88	8,94	8,84	8,95
8a(8a'), 22a(22a')	4,20	4,12	4,09	4,05
8b(8b'), 22b(22b')	2,01	2,04	1,81	1,87
8c(8c'), 22c(22c')	*	*	1,55	1,59
8d(22d)	*	*	*	*
10(10'), 11(11'), 13(13'), 14(14')	7,06	7,17	7,03	7,24

U ^{13}C NMR spektrima, promjena otapala izazvala je pomake prema nižem polju kod atoma dušika iminske skupine. Kao što je prikazano u tablici 20, iminski ugljici pDo6 pokazali su znatno veće pomake (5,63 ppm) u usporedbi s pDo4 (0,97 ppm). Slično je uočeno i za ugljike 9(9') i 12(12') kod pDo4 i pDo6, s pomacima od 0,68 odnosno 3,53 ppm. Ove razlike mogu se objasniti većom fleksibilnošću većeg makrocikla pDo6, koja omogućuje dodatne orijentacije prstena i interakcije s molekulama otapala.

U IR spektrima (Slika I16 i I17), vibracije blizu 2940 i 2850 cm^{-1} odgovaraju C-H isteznim vibracijama. Osim tih, najintenzivnije vibracije u spektrima javljaju se pri valnim brojevima 1610 , 1595 i 1250 cm^{-1} , koje se mogu pripisati vibracijama istezanja $\text{C}=\text{N}$ i $\text{C}=\text{C}$ veza te vibracijama istezanja $\text{C}_{\text{ar}}-\text{O}-\text{C}_{\text{al}}$. Vibracije pri približno 830 i 750 cm^{-1} mogu se povezati s izvanravninskim C-H savijanjem kod *para*- i *orto*- supstituiranih benzenskih skupina.

Termogravimetrijskom analizom određeno je da raspad za pDo4 počinje pri 345 °C, a završava na 441 °C, dok je za pDo6 interval termičkog raspada od 341 °C do 434 °C. Na DSC krivuljama nisu uočeni značajniji maksimumi koji bi se mogli povezati s talištem ili drugim faznim prijelazima (Slika T14 i T15). Iz ovih mjerenja može se zaključiti samo da je termička stabilnost ovih spojeva relativno visoka. Prema svim navedenim rezultatima pretpostavljene su strukture spojeva pDo4 i pDo6 prikazane na slici 36.



Slika 36. Pretpostavljene strukture spojeva pDo4 (lijevo) i pDo6 (desno).

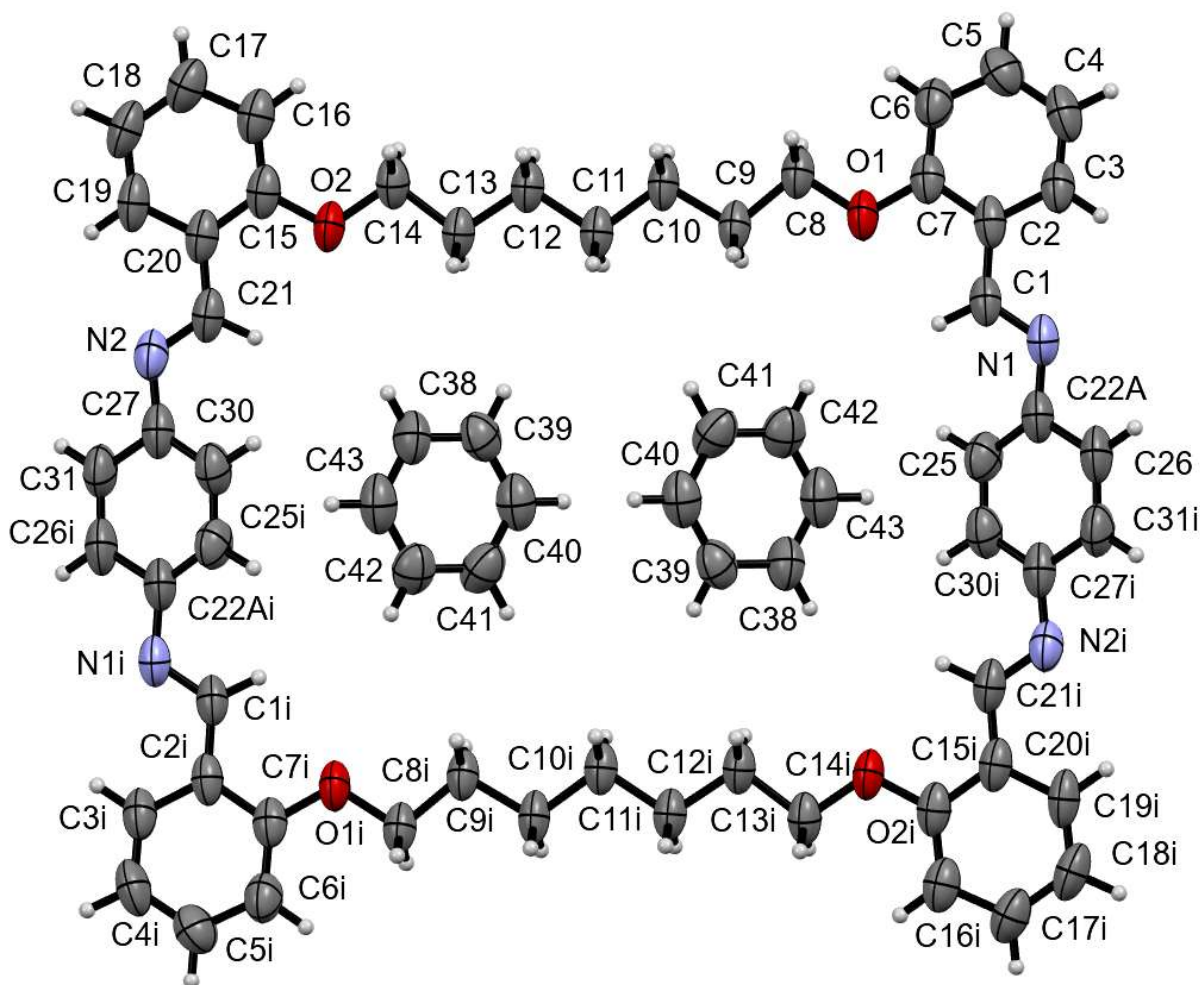
Tablica 20. ^{13}C NMR kemijski pomaci za pDo4 i pDo6 u DMSO- d_6 i CDCl_3 .

Atom	$\delta(^{13}\text{C})/\text{ppm}$			
	pDo4		pDo6	
	DMSO- d_6	CDCl_3	DMSO- d_6	CDCl_3
1(1'), 21(21')	126,69	127,70	126,71	127,61
2(2'), 20(20')	121,98	120,94	120,91	120,93
3(3'), 19(19')	133,00	132,70	132,36	132,59
4(4'), 18(18')	112,70	111,82	113,20	112,05
5(5'), 17(17')	158,63	158,92	157,58	159,20
6(6'), 16(16')	123,72	124,90	124,28	125,09
7(7'), 15(15')	154,51	155,48	149,85	155,48

8a(8a'), 22a(22a')	67,69	67,95	68,51	68,20
8b(8b'), 22b(22b')	25,17	26,60	28,92	26,20
8c(8c'), 22c(22c')	*	*	25,71	26,04
8d, 22d				
9(9'), 12(12')	149,88	150,56	147,17	150,70
10(10'), 11(11'), 13(13'), 14(14')	121,35	121,92	122,66	122,12
1(1'), 21(21')	126,69	127,70	126,71	127,61
2(2'), 20(20')	121,98	120,94	120,91	120,93
3(3'), 19(19')	133,00	132,70	132,36	132,59
4(4'), 18(18')	112,70	111,82	113,20	112,05

4.4.2. Kristalna i strukturna građa inkluzijskog spoja $pDo7 \times BENZ$

Dobiveni monokristali spoja $pDo7 \times BENZ$ ($pDo7 = 1,6,22,27$ -tetraaza-2,5:8,9:19,20:23,26:29,30:40,41-heksabenz-10,18,31,39-tetraoksa-ciklodotetrakonta-1,6,20,25-tetraen) postojani su isključivo u matičnici. Nakon uklanjanja kristala iz matičnice, kristali gotovo trenutno postanu neprozirni, što upućuje na raspad koji je vjerojatno uzrokovan isparavanjem otapala. Ovo opažanje se podudara s TG analizom jer se na TG krivulji spoja $pDo7 \times BENZ$ ne uočava gubitak mase koji se može pripisati otapalu (Slika T16). Spoj $pDo7 \times BENZ$ kristalizira kao benzenski solvat u monoklinskom kristalnom sustavu, prostornoj skupini $P2_1/c$. Opći kristalografski podaci dani su u tablici 14. Spoj je makrociklička Schiffova baza sa $N_4O_4^-$ donorskim setom atoma, koja sadrži 42 atoma u unutarnjem makrocikličkom prstenu (slika 37). Kao i kod prethodno opisanog spoja $pDo5$, *N*-donorski atomi su *egzo*-orijentirani, *O*-donorski atomi *endo*-orijentirani, a alifatski lanac je potpuno u *trans*-konformaciji.



Slika 37. Kristalna struktura spoja pDo7×BENZ s oznakama nevodikovih atoma. Termalni elipsoidi nevodikovih atoma su prikazani s 50 % vjerojatnosti elektronske gustoće. Struktura molekule spoja je prikazana s većim stupnjem nereda. [$i = 1-x, -y, 1-z$].

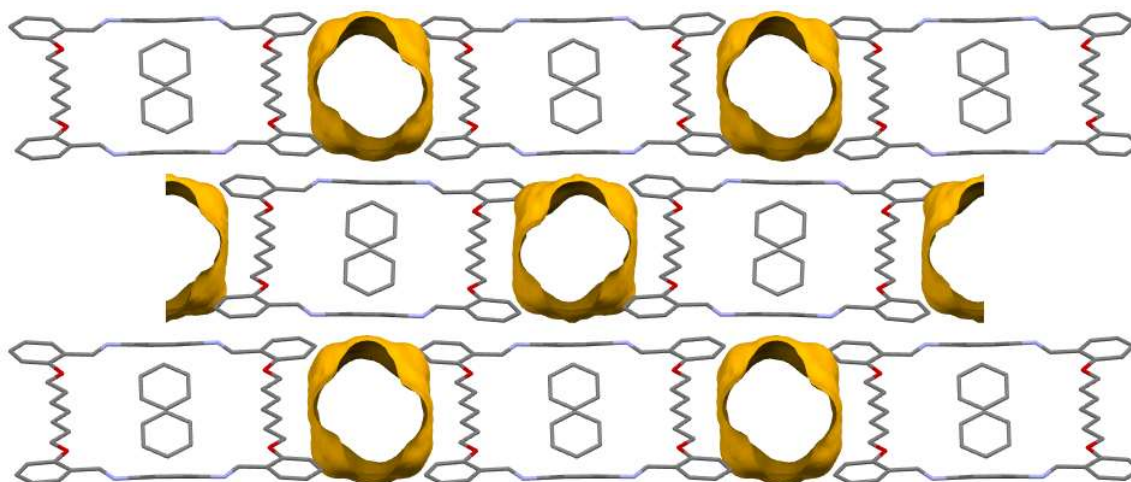
Benzenski prstenovi *p*-fenilendiaminskih skupina se nalaze u položajnom neredu s omjerom zastupljenosti 0,6:0,4 (veći udio nereda naprema manjem). Molekula je u osnovi planarna, s manjim odstupanjem *p*-fenilendiaminskih skupina od ravnine izračunate kroz sve atome makrocikličkog prstena. Dvije molekule otapala (benzena) nalaze se u središtu makrocikličkog prstena te su u položajnom neredu s jednakim udjelima zastupljenosti (50:50). Zbog izraženog nereda, moguće je bilo odrediti i utočniti samo položaj ovih dviju molekula otapala (prikazano na slici 35), dok je preostala elektronska gustoća obrađena korištenjem prethodno opisane BYPASS metode. Konačno utočnjavanje preostale gustoće ukazuje na prisutnost još 1,5 dodatnih molekula benzena po molekuli pDo7 u kristalnoj strukturi, koje su smještene između susjednih molekula. Konačni sastav kristala može se prikazati formulom $\text{pDo7} \times 2(\text{C}_6\text{H}_6) \times 1,5 (\text{C}_6\text{H}_6)$.

Tablica 21. Opći kristalografski podaci za spoj pDo7×BENZ

Kristalografski podaci	Vrijednosti
Identifikacijska oznaka spoja	pDo7×BENZ
Empirijska formula	C ₇₅ H ₇₇ N ₄ O ₄
Relativna molekulska masa M_r	1098,40
Temperatura/ K	170,15
Kristalni sustav	monoklinski
Prostorna grupa	$P2_1/c$
$a/\text{\AA}$	9,0844(5)
$b/\text{\AA}$	20,8207(18)
$c/\text{\AA}$	16,5708(7)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	96,737(5)
$\gamma/^\circ$	90
Volumen/ $\text{\AA}^3$	3112,6(3)
Broj formulskih jedinki, Z	2
$\rho_{\text{izračunato}}, \text{g cm}^{-3}$	1,172
Linearni apsorpcijski koeficijent, μ/mm^{-1}	0,559
F(000)	1174,0
Dimenzije kristala/ mm^3	0,50×0,21×0,13
Valna duljina zračenja	CuK α ($\lambda = 1.54184$)
2θ raspon za prikupljanje podataka/ $^\circ$	9,804 do 162,516
Raspon indeksa	$-11 \leq h \leq 11, -26 \leq k \leq 26, -21 \leq l \leq 19$
Ukupan broj refleksa	36682
Broj neovisnih refleksa	6069

Podaci/ograničenja/parametri	6069/0/400
Valjanost slaganja	1,068
Konačni R faktori [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_I = 0,1093$, $wR_2 = 0,2954$
Konačni R faktori, svi podaci	$R_I = 0,1350$, $wR_2 = 0,3208$
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}/e\text{ Å}^{-3}$	0,29/ -0,22

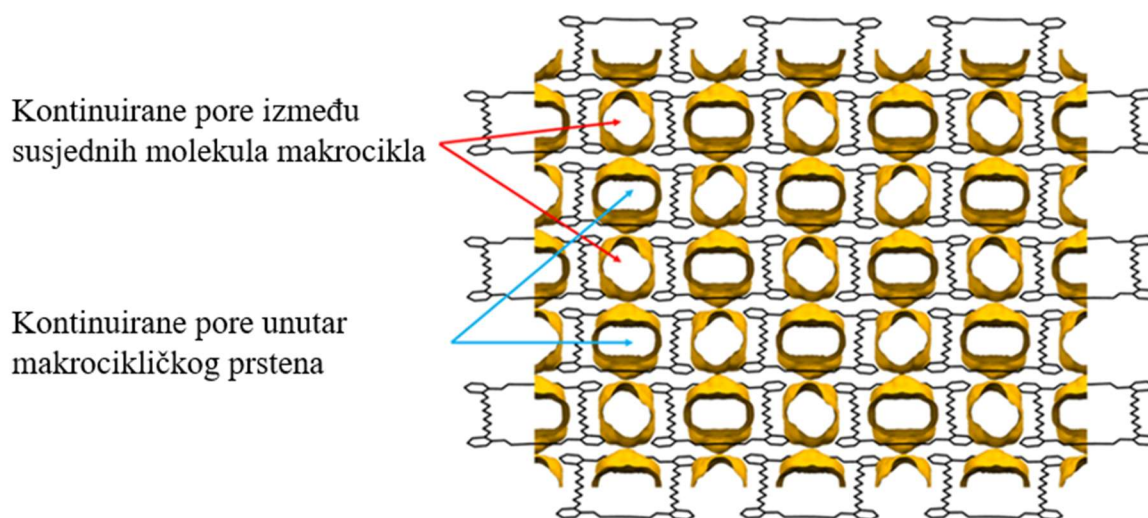
U kristalnoj strukturi spoja, iako postoji nekoliko aromatskih sustava, nema značajnih $\pi\cdots\pi$ interakcija. Molekule benzena smještene u središtu prstena povezane su s molekulama domaćina putem slabih $C-H\cdots\pi$ interakcija dok se susjedne molekule domaćina međusobno povezuju preko slabih $C-H\cdots\pi$ i $C-H\cdots C$ interakcija duž kristalografskog smjera [011]. Ove interakcije tvore planarni supramolekulski motiv sa šupljinama između susjednih molekula, volumena od 574 Å^3 po jediničnoj ćeliji (18 % volumena ćelije) (Slika 38). Te šupljine popunjene su preostalima molekulama benzena (1,5 molekula benzena po molekuli pDo7), čiji položaj nije moguće precizno odrediti zbog izraženog položajnog nereda. Konačni 3D raspored molekula u nastaje povezivanjem preko slabih $C-H\cdots\pi$ i $C-H\cdots C$ interakcija molekula benzena i *p*-fenilendiaminskih skupina.



Slika 38. Kristalno slaganje molekula spoja *pDo7*×*BENZ* duž kristalografske osi *a*.

Ukoliko se sve molekule otapala uklone ili „zamaskiraju“, struktura pokazuje visoki stupanj poroznosti s dvije vrste pora. Jedna vrsta pora nalazi se između susjednih molekula dok je druga vrsta pora u obliku kanala koji prolaze kroz središte makrocikličkih prstenova (slika 39), slično kao kod *pDo5* spoja. Oba tipa pora su otvorene, kontinuirane i cjevaste strukture

koje se pružaju paralelno duž kristalografske osi a . Izračunati volumen pora iznosi $1174 \text{ \AA}^3$ što odgovara 38 % volumena ćelije.



Slika 39. Prikaz položaja pora u molekuli spoja $pDo7 \times BENZ$. Narančastom su prikazane pore između susjednih molekula spoja kao i unutar makrocikličkog prstena spoja.

Iako se ovaj spoj može smatrati potencijalno poroznim materijalom, svi pokušaji dobivanja potpuno prazne molekule domaćina (putem desorpcije otapala, izmjene ili tretmana sa superkritičnim CO_2) nisu dali željene rezultate što se može pojasniti postojanjem iznimno slabih interakcija između samih molekula domaćina. Zanimljivo je da je u ispitivanju i analizi 38-članog analoga Schiffove baze $pDo5$ (koji se razlikuje samo brojem CH_2 skupina u alifatskom lancu) utvrđena stabilnost kristalne strukture čak i bez prisustva molekula otapala ($pDo5 \times EGC$), što dodatno naglašava važnost odabira suptilnih molekulskih karakteristika dialdehidnih prekursora prilikom dizajna poroznih materijala.

4.4.2.1. Rezultati IR spektroskopije za spoj $pDo7 \times BENZ$

IR spektar za spoj $pDo7 \times BENZ$ (Slika I18 u dodatku) je poprilično sličan prethodnim spektrima za spojeve $pDo4$ i $pDo6$, s manjim razlikama u položaju najvažnijih vibracija. Vibracije blizu 2940 i 2850 cm^{-1} odgovaraju C-H isteznim vibracijama, a uz to su primjetne i intenzivne vrpce pri 1611 , 1592 i 1251 cm^{-1} , koje se mogu pripisati isteznim vibracijama $C=N$ i $C=C$ veza te vibracijama istezanja $C_{ar}-O-C_{al}$. Vibracije C-H svijanja za *para*- i *orto*-supstituirane benzenske skupine uočene su pri približno 830 i 750 cm^{-1}

4.4.2.2. Rezultati termičke analize za spoj pDo7×BENZ

Termički raspad za spoj pDo7×BENZ odvija se u jednom koraku. Interval raspada je od 350 °C do 450 °C. Na DSC krivulji (Slika T16) nisu uočeni značajniji maksimumi koji bi se mogli povezati s talištem ili drugim faznim prijelazima. Iz ovih mjerenja može se zaključiti samo da je termička stabilnost ovog spoja izrazito visoka.

4.5. Molekulska i kristalna građa koordinacijskih polimera

Koordinacijski polimeri su pripremljeni reakcijom liganda mDo5 i različitih srebrovih soli. Makrociklički ligand mDo5 pripremljen je ciklokondenzacijskom reakcijom dialdehida i diamina prema prethodno objavljenom postupku s visokim prinosima.⁴ Ligand predstavlja 18-članu makrocikličku Schiffovu bazu s N₂O₂ donorskim setom atoma, gdje su *N*-donorski atomi *egzo*-orijentirani (prema vanjskoj strani prstena), dok su *O*-donorski atomi *endo*-orijentirani (prema unutrašnjosti prstena). Što se tiče konformacije primjetno je da je molekula neplanarna s velikim odstupanjem ravnina benzenskih prstenova. Na osnovu ovih karakteristika može se uočiti da kombinacija donorskih atoma i konformacijske fleksibilnosti čini ligand povoljnim za stvaranje *egzo*-orijentiranih koordinacijskih polimera (KP). Ova svojstva omogućuju učinkovitu interakciju liganda s metalnim centrima pri čemu dušikovi atomi služe kao primarna koordinacijska mjesta. Pripremljeni su jedinični kristali spojeva koji su poslužili za rješavanje struktura rendgenskom difrakcijom. Spojevi mDo5×AgClO₄, mDo5×AgPF₆ i mDo5×AgBF₄ kristaliziraju u rompskom kristalnom sustavu, prostorna grupa *P*₂₁₂₁₂₁, dok mDo5×AgSbF₆ kristalizira u monoklinskom sustavu prostorna grupa *P*₂₁/*n*. Kristalografski podaci za dobivene koordinacijske polimere sažeti su u tablicama 22-25.

Tablica 22. Opći kristalografski podaci za spoj mDo5×AgClO₄.

Kristalografski podaci	Vrijednosti
Identifikacijska oznaka spoja	mDo5×AgClO ₄
Empirijska formula	C ₂₆ H ₂₅ AgCl ₄ N ₂ O ₆
Relativna molekulska masa <i>M</i> _r	711,15
Temperatura/ <i>K</i>	150,00(10)
Kristalni sustav	rompski
Prostorna grupa	<i>P</i> ₂ ₁ ₂ ₁ ₂ ₁

$a/\text{\AA}$	8,2849(4)
$b/\text{\AA}$	15,7717(6)
$c/\text{\AA}$	21,1305(8)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	90
$\gamma/^\circ$	90
Volumen/ $\text{\AA}^3$	2761,1(2)
Broj formulačkih jedinica, Z	4
$\rho_{\text{izračunato}}, \text{g cm}^{-3}$	1,711
Linearni apsorpcijski koeficijent, μ/mm^{-1}	1,162
F(000)	1432,0
Dimenzije kristala/ mm^3	0,21×0,15×0,12
Valna duljina zračenja	MoK α ($\lambda = 0,71073$)
2θ raspon za prikupljanje podataka/ $^\circ$	4,64 do 54,97
Raspon indeksa	$-9 \leq h \leq 10, -20 \leq k \leq 19, -25 \leq l \leq 27$
Ukupan broj refleksa	13345
Broj neovisnih refleksa	6328
Podaci/ograničenja/parametri	6328/0/380
Valjanost slaganja	1,069
Konačni R faktori [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_I = 0,0541, wR_2 = 0,1421$
Konačni R faktori, svi podaci	$R_I = 0,0667, wR_2 = 0,1551$
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}/e \text{\AA}^{-3}$	1,26/-1,41
Flackov parameter	0,01(2)

Tablica 23. Opći kristalografski podaci za spoj $\text{mDo5}\times\text{AgSbF}_6$.

Kristalografski podaci	Vrijednosti
Identifikacijska oznaka spoja	$\text{mDo5}\times\text{AgSbF}_6$
Empirijska formula	$\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{AgF}_6\text{N}_2\text{O}_2\text{Sb}$
Relativna molekulska masa M_r	727,092
Temperatura/ K	150,00(10)
Kristalni sustav	monoklinski
Prostorna grupa	$P2_1/n$
$a/\text{\AA}$	10,4581(3)
$b/\text{\AA}$	23,7924(9)
$c/\text{\AA}$	11,9083(6)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	95,943(4)
$\gamma/^\circ$	90
Volumen/ $\text{\AA}^3$	2947,1(2)
Broj formulskih jedinki, Z	4
$\rho_{\text{izračunato}}, \text{g cm}^{-3}$	1,639
Linearni apsorpcijski koeficijent, μ/mm^{-1}	1,641
$F(000)$	1415,1
Dimenzije kristala/ mm^3	0,35×0,25×0,20
Valna duljina zračenja	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0,71073$)
2θ raspon za prikupljanje podataka/ $^\circ$	4,86 do 54,96
Raspon indeksa	$-14 \leq h \leq 13, -32 \leq k \leq 33, -16 \leq l \leq 16$
Ukupan broj refleksa	27761
Broj neovisnih refleksa	6762

Podaci/ograničenja/parametri	6762/48/371
Valjanost slaganja	1,077
Konačni R faktori [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_I = 0,0449$, $wR_2 = 0,1067$
Konačni R faktori, svi podaci	$R_I = 0,0569$, $wR_2 = 0,1163$
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}/e\text{ Å}^{-3}$	1,01/-1,05
Flackov parameter	*

Tablica 24. Opći kristalografski podaci za spoj mDo5×AgPF₆.

Kristalografski podaci	Vrijednosti
Identifikacijska oznaka spoja	mDo5×AgPF ₆
Empirijska formula	C ₇₇ H ₈₀ Ag ₃ F ₁₈ N ₆ O ₈ P ₃
Relativna molekulska masa M_r	1975,99
Temperatura/ K	150,00(10)
Kristalni sustav	rompski
Prostorna grupa	$P2_12_12_1$
$a/\text{Å}$	14,6441(4)
$b/\text{Å}$	21,4869(5)
$c/\text{Å}$	24,9257(10)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	90
$\gamma/^\circ$	90
Volumen/ Å^3	7843,0(4)
Broj formulskih jedinki, Z	4
$\rho_{\text{izračunato}}$, g cm ⁻³	1,673
Linearni apsorpcijski koeficijent, μ/mm^{-1}	0,905
F(000)	3984,0
Dimenzije kristala/mm ³	0,25×0,20×0,11

Valna duljina zračenja	MoK α ($\lambda = 0,71073$)
2θ raspon za prikupljanje podataka/ $^{\circ}$	4,70 do 54,97
Raspon indeksa	$-13 \leq h \leq 19$, $-27 \leq k \leq 27$, $-19 \leq l \leq 32$
Ukupan broj refleksa	36345
Broj neovisnih refleksa	17962
Podaci/ograničenja/parametri	17962/12/1088
Valjanost slaganja	1,030
Konačni R faktori [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_I = 0,0373$, $wR_2 = 0,0739$
Konačni R faktori, svi podaci	$R_I = 0,0515$, $wR_2 = 0,0815$
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}/e \text{ \AA}^{-3}$	1,04/-0,68
Flackov parameter	0,297(19)

Tablica 25. Opći kristalografski podaci za spoj mDo5 $\times$ AgBF₄

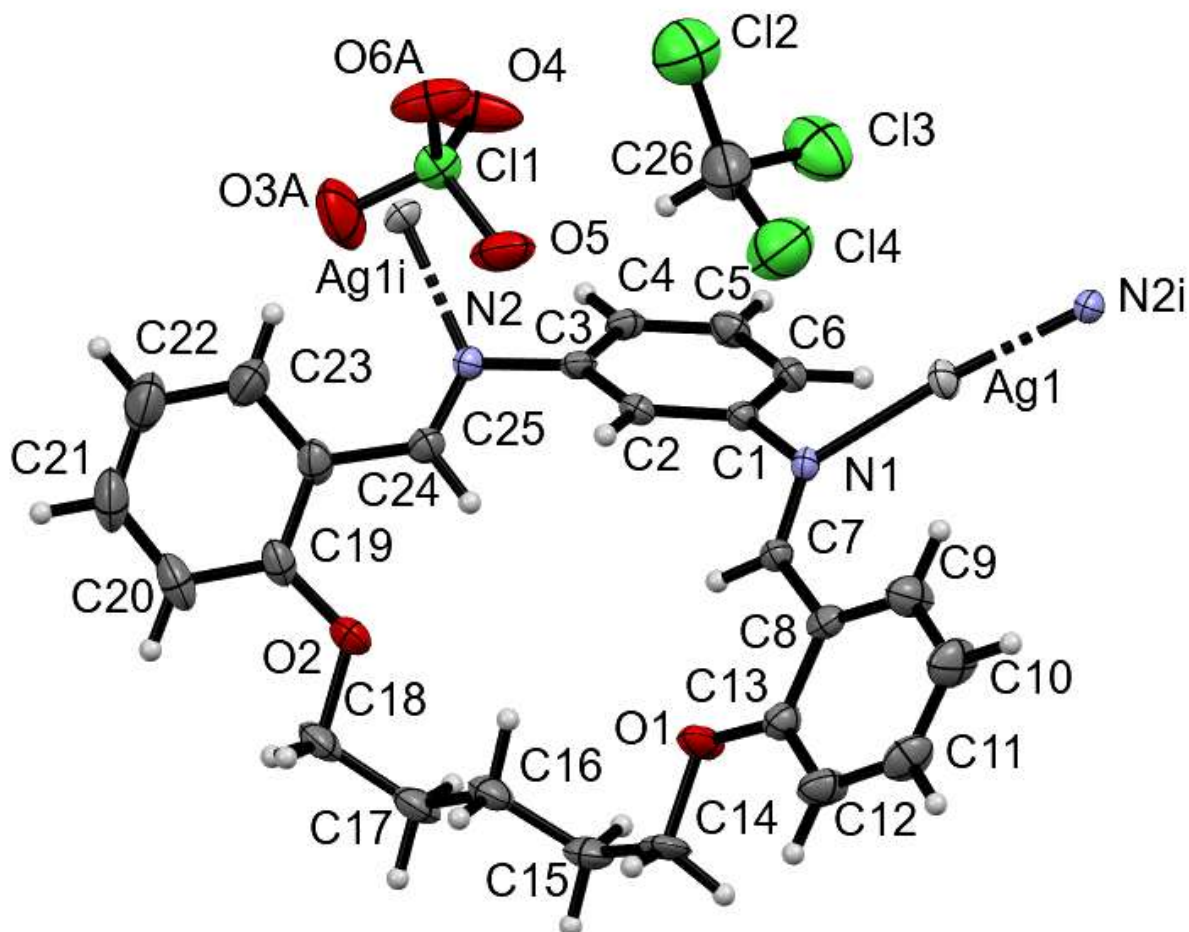
Kristalografski podaci	Vrijednosti
Identifikacijska oznaka spoja	mDo5 $\times$ AgBF ₄
Empirijska formula	C ₂₆ H ₂₄ AgBCl ₃ F ₄ N ₂ O ₂
Relativna molekulska masa M_r	697,50
Temperatura/ K	150,00(10)
Kristalni sustav	rompski
Prostorna grupa	$P2_12_12_1$
$a/\text{\AA}$	8,2608(7)
$b/\text{\AA}$	15,7088(6)
$c/\text{\AA}$	21,0174(10)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	90

$\gamma/^\circ$	90
Volumen/ $\text{\AA}^3$	2727,4(3)
Broj formulskih jedinki, Z	4
$\rho_{\text{izračunato}}, \text{g cm}^{-3}$	1,699
Linearni apsorpcijski koeficijent, μ/mm^{-1}	1,089
F(000)	1396,0
Dimenzije kristala/ mm^3	$0,20 \times 0,20 \times 0,20$
Valna duljina zračenja	MoK α ($\lambda = 0,71073$)
2θ raspon za prikupljanje podataka/ $^\circ$	4,664 do 54,968
Raspon indeksa	$-7 \leq h \leq 10, -20 \leq k \leq 20, -26 \leq l \leq 27$
Ukupan broj refleksa	9867
Broj neovisnih refleksa	5858
Podaci/ograničenja/parametri	5858/0/352
Valjanost slaganja	1,062
Konačni R faktori [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_I = 0,0566, wR_2 = 0,1527$
Konačni R faktori, svi podaci	$R_I = 0,0697, wR_2 = 0,1660$
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}/e \text{ \AA}^{-3}$	1,40/-1,72
Flackov parameter	-0,01(2)

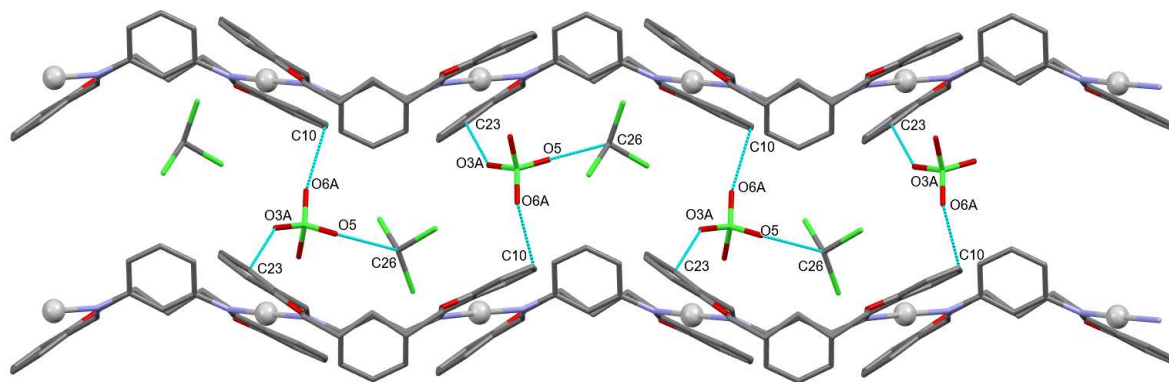
4.5.1. Molekulska i kristalna građa spoja $m\text{Do}5 \times \text{AgClO}_4$

U strukturi $m\text{Do}5 \times \text{AgClO}_4$ srebrovi(I) ioni koordinirani su s dvije molekule liganda u linearnoj geometriji (kut $\text{N1-Ag1-N2i} = 175,32(19)^\circ$; (Slika 40). Ova koordinacija stvara beskonačnu polimernu strukturu duž kristalografske osi b , s 1D cik-cak topologijom lanca. Vidljivo je također i to da su perkloratni ioni i molekule kloroforma smješteni između susjednih polimernih lanaca. Perkloratni atomi Cl1, O3 i O6 u strukturi spoja $m\text{Do}5 \times \text{AgClO}_4$ nalaze se u položajnom neredu na dvije pozicije s udjelima zastupljenosti 0,66(6):0,34(6). Ove dvije kemijske vrste međusobno se povezuju brojnim slabim $\text{C-H}\cdots\text{O}$ interakcijama, koje povezuju

prvenstveno perkloratne ione s polimernim lancima a zatim i molekule kloroforma s perkloratnim anionima (Slika 41.).



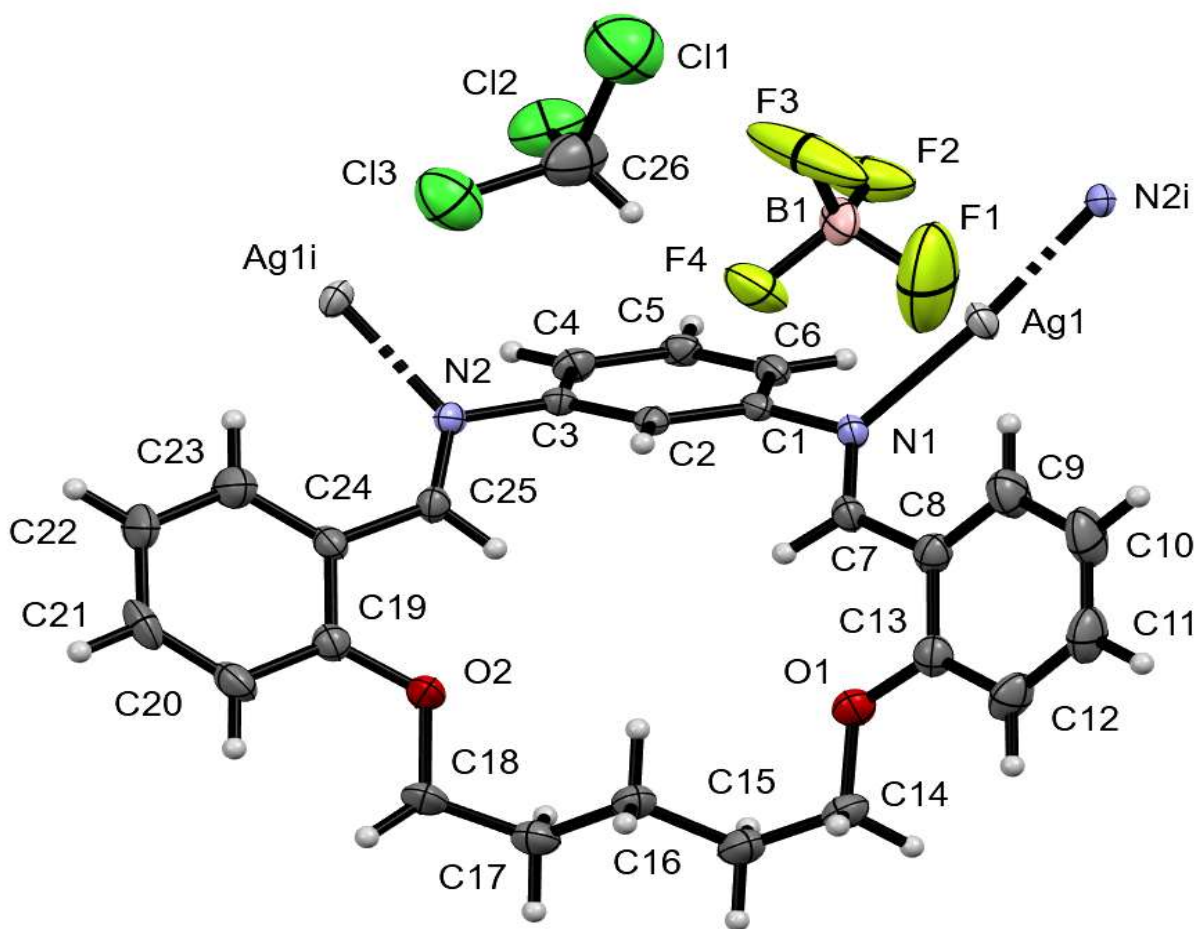
Slika 40. ORTEP prikaz strukture spoja $mDo5 \cdot AgClO_4$ s oznakama nevodikovih atoma. Termalni elipsoidi nevodikovih atoma prikazani su s 50 % vjerojatnosti elektronske gustoće [$i = 1-x, -1/2+y, 1/2-z$; $ii = 1-x, 1/2+y, 1/2-z$].



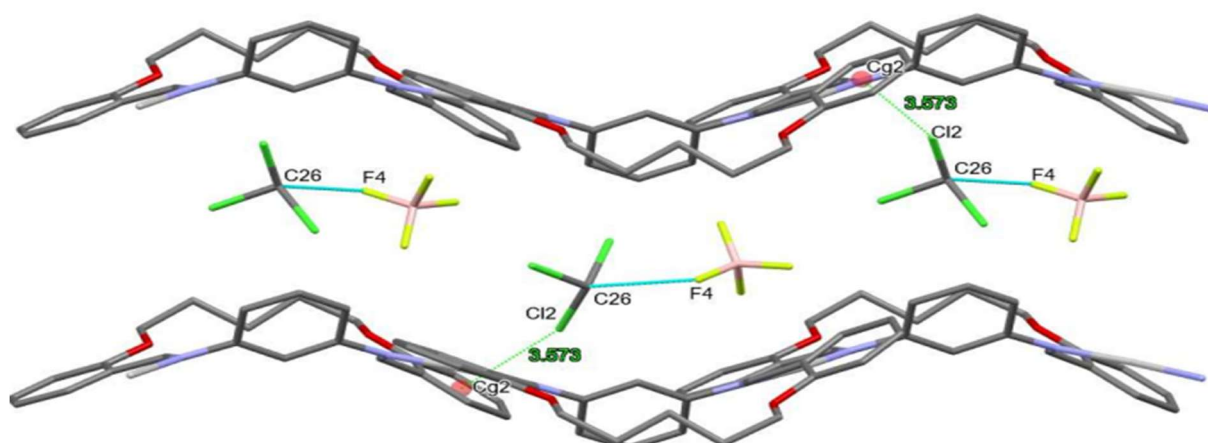
Slika 41. Prikaz međumolekulskog povezivanja putem C-H...F interakcija [$i = 1-x, -1/2+y, 1/2-z$] (svjetlo plava boja) i putem Cl... π interakcija [$i = 1-x, -1/2+y, 1/2-z$] (zeleno boja) u spoju mDo5·AgClO₄. Vodikovi atomi nisu prikazani radi jasnoće prikaza.

4.5.2. Molekulska i kristalna građa spoja mDo5·AgBF₄

Spoj mDo5·AgBF₄ izostrukturnan je prethodno opisanom mDo5·AgClO₄ (Slika 42), s manjim razlikama u duljinama veza, kutovima te konformaciji molekule liganda. Supramolekulski motivi u ovom spoju gotovo su identični onima u mDo5·AgClO₄ gdje su prisutni 1D cik-cak polimerni lanci duž kristalografske osi *b*, dok su molekule kloroforma i BF₄⁻ anioni smješteni između dva susjedna polimerna lanca (duž osi *a*). Molekule kloroforma i BF₄⁻ anioni se povezuju putem slabih C-H...F interakcija [$i = 1-x, 1/2+y, 3/2-z$] dok se polimerni lanci i anioni povezuju putem slabih C-H...F i Cl... π interakcija [$i = 1-x, -1/2+y, 3/2-z$] Cg(C8→C13) benzenski prsten; Slika 43.).



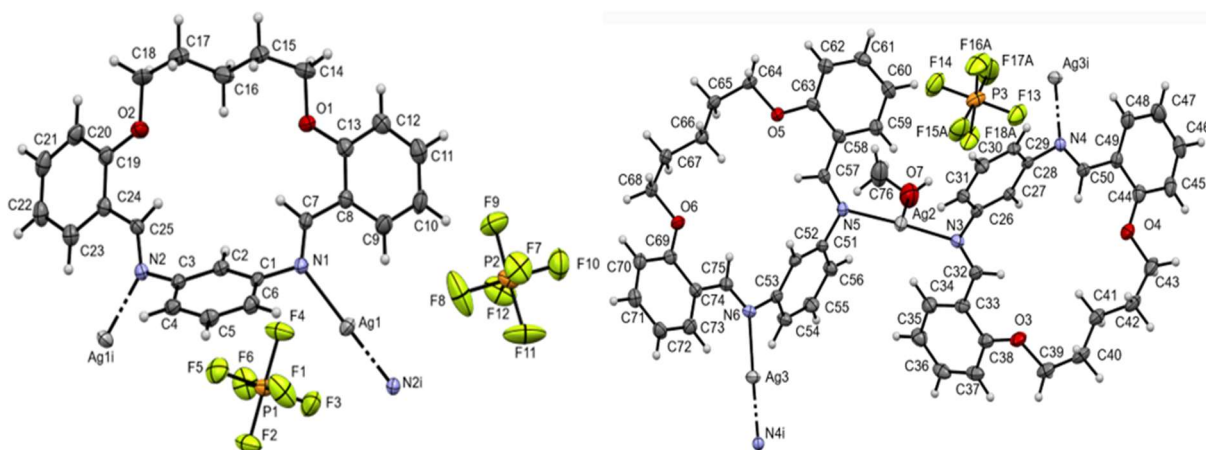
Slika 42. Prikaz strukture spoja $mDo5 \cdot AgBF_4$ s oznakama nevodikovih atoma. Termalni elipsoidi nevodikovih atoma su prikazani s 50 % vjerojatnosti elektronske gustoće. Operacija simetrije [$i = 1-x, 1/2+y, 3/2-z$; $ii = 1-x, -1/2+y, 3/2-z$].



Slika 43. Prikaz međumolekulskog povezivanja putem C-H...F interakcija (svjetlo plava boja) i putem Cl... π interakcija [$i = x, y, z$] u spoju $mDo5 \cdot AgBF_4$. Zeleno obojene brojčane vrijednosti prikazuju udaljenost tih interakcija koja iznosi 3,573 Å.

4.5.3. Molekulska i kristalna građa spoja $mDo5 \times AgPF_6$

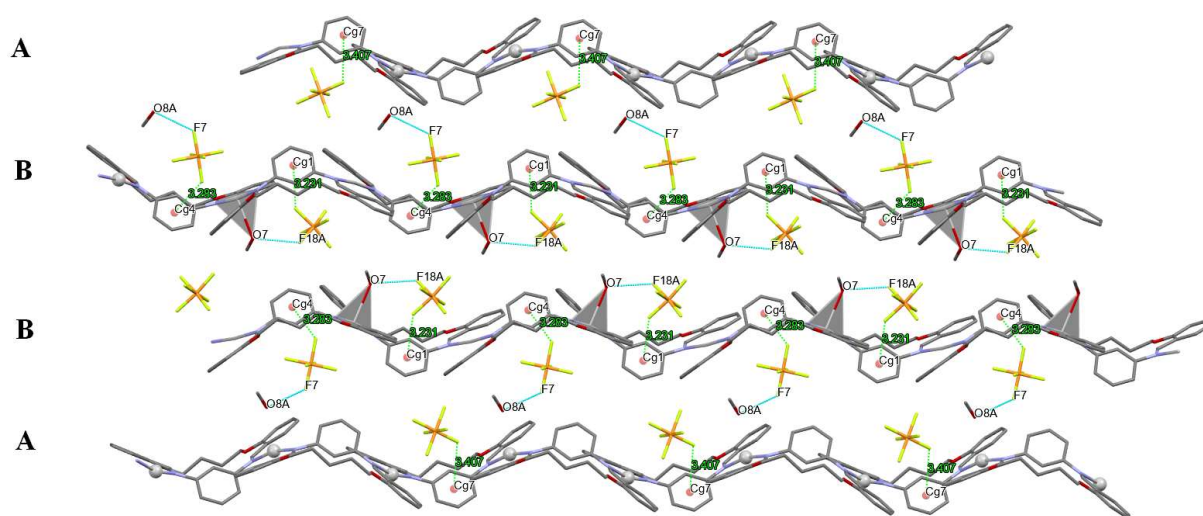
U asimetričnoj jedinki spoja $mDo5 \times AgPF_6$ prisutna su tri simetrijski neovisna Ag (Ag1, Ag2 i Ag3) iona što je vidljivo na Slici 44. Ioni Ag2 i Ag3 dio su diskretnog polimernog lanca (Lanac B na Slici 45) i nisu povezani operacijama simetrije. Ag2 ioni koordinirani su s dvije molekule liganda te s dodatnom molekulom metanola. Koordinacijski broj je 3, a koordinacijski poliedar je T-oblik (Slika 44, desni prikaz). Ag3 ioni koordinirani su s dvije susjedne molekule liganda u linearnoj geometriji (Slika 44., lijevi prikaz)). Za spoj $mDo5 \times AgPF_6$ uočljivo je da su atomi F15-F18 (dio jednog PF_6^- aniona) u položajnom neredu na dvije pozicije s udjelom zastupljenosti 0,67(3):0,33(3) dok je metanolni kisik O8 u neredu na dvije pozicije sa okupancijama 0,55:0,45. Ovakvom koordinacijom stvara se beskonačan polimerni lanac duž kristalografske osi a s ponavljajućim jedinicama $[Ag_2(MeOH)(mDo5)_2]_n$. Što se tiče koordinacije Ag1 iona ona je gotovo identična prethodno opisanom motivu (Lanac A na Slici 45.).



Slika 44. Prikaz strukture spoja $mDo5 \times AgPF_6$ s oznakama nevodikovih atoma gdje su termalni elipsoidi nevodikovih atoma prikazani s 50 % vjerojatnosti elektronske gustoće. Operacije simetrije u spoju $mDo5 \times AgPF_6$ su [$i = -1/2+x, 3/2-y, 1-z$; $ii = 1/2+x, 3/2-y, 1-z$; $iii = -1+x, +y, +z$; $iiii = 1+y, +y, +z$]

U usporedbi s kompleksima sa ClO_4^- i BF_4^- anionima uočena je manja razlika u N-Ag-N kutu ($N1-Ag1-N2i = 165,74(16)^\circ$), što se može objasniti prisutnošću voluminoznijeg PF_6^- iona u neposrednoj blizini veze. Primjetno je također da se oba polimerna lanca prostiru duž kristalografske osi a , a njihova se topologija može opisati kao 1D cik-cak lanac. Polimerni lanci

se u kristalu povezuju s PF_6^- anionima putem $\text{O-H}\cdots\text{F}$ i $\text{P-F}\cdots\pi$ interakcija (Slika 45.). Polimerni lanac B je povezan s anionima putem koordiniranih molekula metanola ($\text{O7-H7A}\cdots\text{F18A}$) i $\text{P-F}\cdots\pi$ interakcija koje uključuju benzenske prstenove Cg1 i Cg4 (Cg1($\text{C26}\rightarrow\text{C31}$)) i Cg4($\text{C51}\rightarrow\text{C56}$)). Molekule otapala, tj metanola koje su nekoordinirane, tvore slabe $\text{O-H}\cdots\text{F}$ interakcije s PF_6^- anionima ($\text{O8A-H8A}\cdots\text{F7}$), dok PF_6^- anioni stvaraju $\text{P-F}\cdots\pi$ interakcije [$i=x,y,z$] s benzenskim prstenovima lanca A (Cg7($\text{C1}\rightarrow\text{C6}$)). Susjedni polimerni lanci se povezuju preko niza slabih $\text{C-H}\cdots\text{F}$ interakcija duž kristalografske osi c . Konačni 3D raspored molekula ostvaruje se nizom slabih $\text{C-H}\cdots\text{F}$ i $\text{C-H}\cdots\pi$ interakcija duž osi b pri čemu su uključeni alifatski lanci, benzenski prstenovi i PF_6^- anioni.

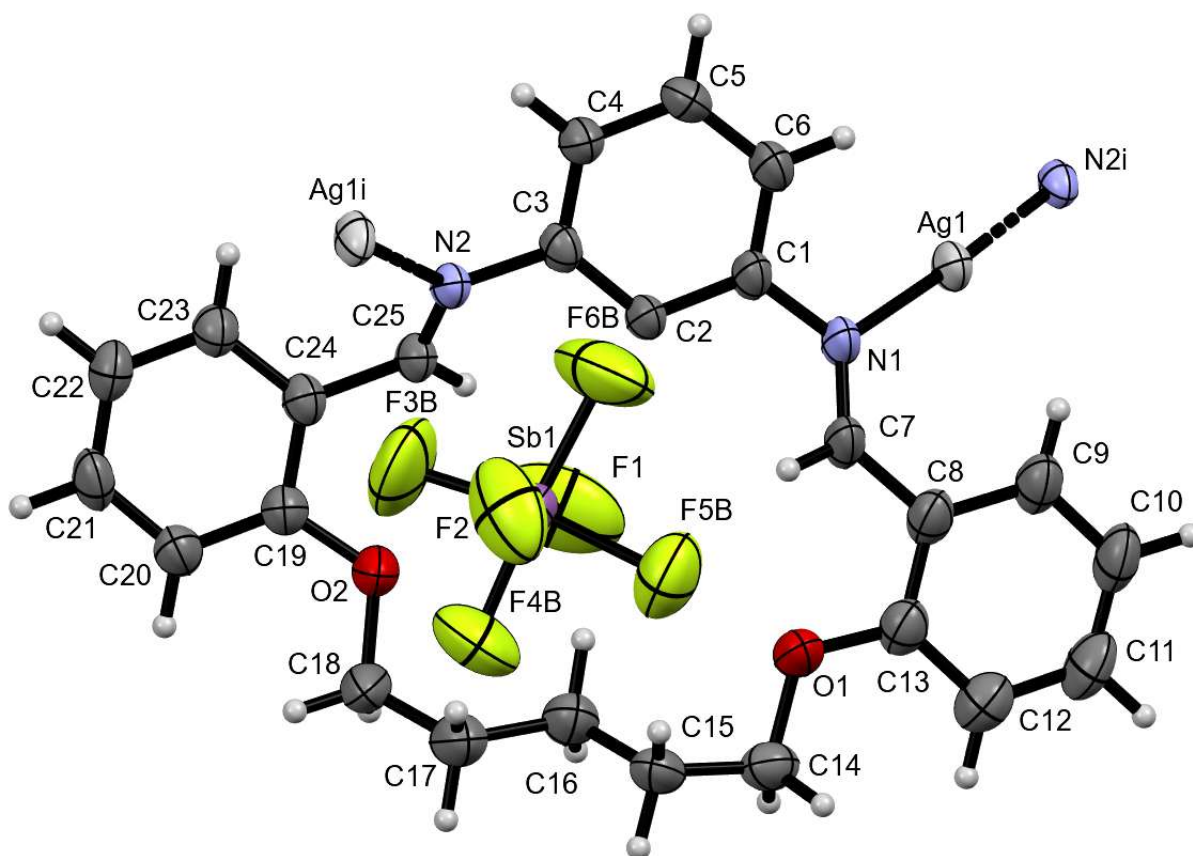


Slika 45. Prikaz kristalne strukture $\text{mDo5}\cdot\text{AgPF}_6$ duž osi c . Zelenim isprekidanim linijama su prikazane $\text{F}\cdots\pi$ interakcije [$i=x,y,z$] čija duljina iznosi 3,283 Å i 3,231 Å, a označene su zelenim brojevnim vrijednostima, između PF_6^- aniona i benzenskih prstenova, dok su $\text{O-H}\cdots\text{F}$ interakcije između molekula metanola (koordiniranih i nekoordiniranih) te diskretnih polimernih lanaca označene plavim isprekidanim linijama. Prikaz je orijentiran duž kristalografske osi b .

4.5.4. Molekulska i kristalna grada spoja $\text{mDo5}\cdot\text{AgSbF}_6$

Struktura spoja $\text{mDo5}\cdot\text{AgSbF}_6$ prikazana je na Slici 46. S obzirom na način koordinacije i topologiju lanca, spoj je strukturno sličan prethodno opisanim spojevima ($\text{mDo5}\cdot\text{AgClO}_4$ i $\text{mDo5}\cdot\text{AgBF}_4$). Pri utočnjavanju strukture spoja $\text{mDo5}\cdot\text{AgSbF}_6$ uočena je zaostala elektronska gustoća između polimernih lanaca koju nije moguće pripisati određenoj vrsti atoma, već je korištena BYPASS metoda. BYPASS metoda ukazuje na prisutnost

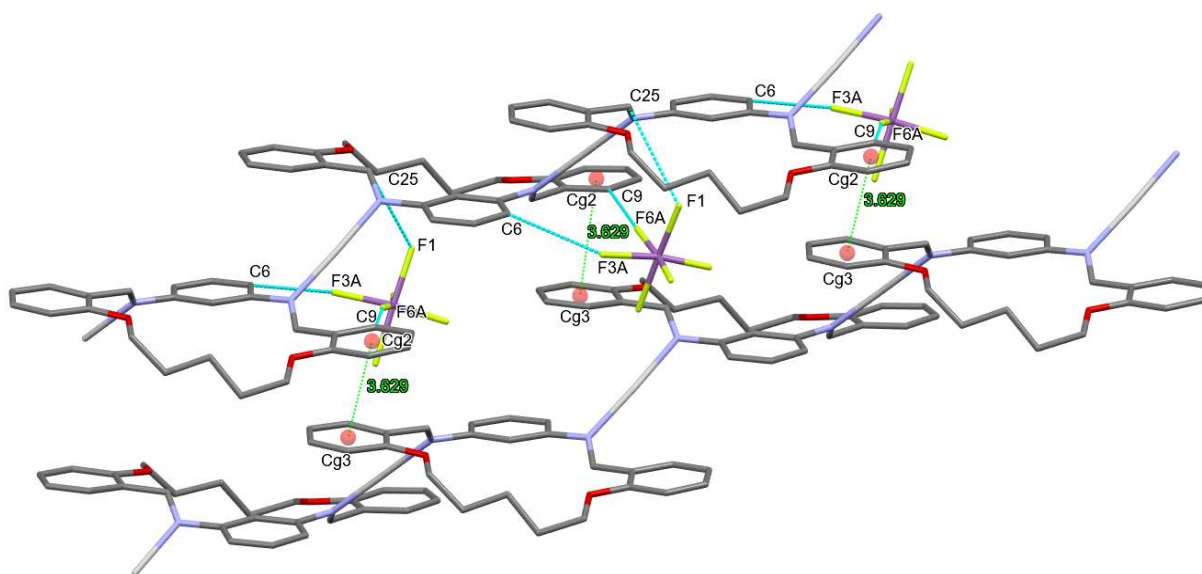
49 elektrona po formulskoj jedinici, što odgovara približno jednoj molekuli diklormetana. Kao i u drugim strukturama, topologija lanca može se opisati kao linearni cik-cak motiv lanca. Za razliku od prethodnih polimera, u ovom spoju može se uočiti razlika u orijentaciji Ag-N veza. Pretpostavimo li da su atomi dušika u makrocikličkom prstenu početna točka polimernog lanca te ako se izračuna ravnina kroz molekulu liganda kod $m\text{Do}5 \times \text{AgSbF}_6$, jasno se može vidjeti da su Ag-N-Ag veze u trans konformaciji u odnosu na izračunatu ravninu. U svim ostalim spojevima, Ag-N-Ag veze nalaze se u *cis* konformaciji. Ove razlike vidljive su i u vrijednostima torzijskih kutova C-N-Ag-N koji su prikazani u tablicama kristalografskih podataka u dodatku.



Slika 46. Struktura spoja $m\text{Do}5 \times \text{AgSbF}_6$ prikazana je s oznakama nevodikovih atoma. Termalni elipsoidi nevodikovih atoma prikazani su s 50 % vjerojatnosti elektronske gustoće gdje je $[i = 1/2+x, 3/2-y, -1/2+z; ii = -1/2+x, 3/2-y, 1/2+z]$.

Kod spoja $m\text{Do}5 \times \text{AgSbF}_6$ može se primjetiti značajna razlika u konformaciji molekule liganda za razliku od ostalih spojeva. U spoju $m\text{Do}5 \times \text{AgSbF}_6$ molekula liganda je planarna, s minimalnim odstupanjem u kutovima između benzenskih prstenova. U samoj strukturi

molekule dva susjedna polimerna lanca povezana su $\pi\cdots\pi$ interakcijama [$i = 1+x,y,z$] između benzenskih prstenova ($\text{Cg2}(\text{C8}\rightarrow\text{C13})\cdots\text{Cg3}(\text{C19}\rightarrow\text{C24})$) približno duž kristalografske smjera [1-11]. Ove interakcije aromatskih sustava uočene su isključivo kod spoja $\text{mDo5}\times\text{AgSbF}_6$ i posljedica su planarnije strukture makrocikličkog prstena. SbF_6^- anioni povezani su s polimernim lancima putem niza slabih $\text{C-H}\cdots\text{F}$ interakcija (Slika 47.) tvoreći 2D supramolekulski motiv. Tako nastala supramolekulska struktura je dodatno povezana slabim $\text{C-H}\cdots\text{F}$ interakcijama koje uključuju ugljikove atome alifatskog lanca i SbF_6^- anione duž kristalografske osi c .



Slika 47. Prikaz načina povezivanja SbF_6^- aniona i molekula liganda putem $\text{O-H}\cdots\text{F}$ interakcija (plave isprekidane linije). Povezivanje susjednih lanaca putem $\pi\cdots\pi$ interakcija [$i = 1+x,y,z$] prikazano je zelenim isprekidanim linijama.

4.5.5. Rezultati IR spektroskopije

Spektri sintetiziranih koordinacijskih polimera su izrazito slični što je vidljivo na slikama I19. - I22. Zajednička karakteristika svih spektara KP-a je blagi pomak vibracija iminske skupine prema nižim valnim brojevima u usporedbi sa spektrom liganda mDo5 .⁴ Ovaj pomak može se povezati sa koordinacijom srebrovih iona na molekulu liganda. U spektru $\text{mDo5}\times\text{AgClO}_4$, vibracijski maksimumi oko 1100 cm^{-1} i 620 cm^{-1} mogu se pripisati perkloratnom anionu.^{3,4,121} Kod spektra spoja $\text{mDo5}\times\text{AgBF}_4$ prisutnost BF_4^- aniona jasno je uočljiva kao široki maksimum na približno 1050 cm^{-1} , što je karakteristično za taj anion.^{3,4,121} U spektrima spojeva $\text{mDo5}\times\text{AgSbF}_6$ i $\text{mDo5}\times\text{AgPF}_6$, vibracijski maksimumi na 630 cm^{-1} , odnosno 830 cm^{-1}

odgovaraju SbF_6^- i PF_6^- anionima.^{3,4} Osim navedenih vrijednosti maksimuma u spektrima svih KP-a također su uočene ostale vibracijske vrpce karakteristične za molekule liganda.

4.5.6. Rezultati termičke analize

Termogravimetrijska analiza je provedena u reaktivnoj atmosferi kisika do 550 °C. Mjerenja su provedena na uzorcima filtriranim iz U-cijevi, a budući da se kristali uzoraka raspadaju pod normalnim uvjetima, za pretpostaviti je da su molekule otapala isparile iz spojeva. TG i DSC krivulje prikazane su na Slikama T17 - T19. Svi pokušaji mjerenja TG analize za spoj $\text{mDo5} \times \text{gClO}_4$, čak i u inertnoj atmosferi, nisu bili uspješni zbog eksplozivne prirode spoja.

Spoj $\text{mDo5} \times \text{AgBF}_4$ pokazuje termički raspad u tri različita koraka. Prvi korak javlja se u temperaturnom intervalu od 120 do 208 °C, a praćen je gubitkom mase od 11 %. Ovaj gubitak mase i termički događaj mogu se pripisati razgradnji BF_4^- aniona (izračunato: 14 %). Sljedeća dva koraka raspada odvijaju se između 240 i 500 °C, s ukupnim gubitkom mase od 61 %. Ova dva procesa odgovaraju razgradnji molekula liganda. Na osnovu stehiometrijskih podataka i podataka analize izračunat je udio srebra (Ag) u kompleksu koji iznosi 19 %. Konačni ostatak (23 %) najvjerojatnije se sastoji od smjese elementarnog srebra, srebrovog(I) oksida Ag_2O i moguće borovog(III) oksida (B_2O_3) zbog prisutnosti BF_4^- aniona. Ova pretpostavka odgovara u odstupanjima između izračunatih i eksperimentalnih vrijednosti gubitaka mase.

Iz podataka TG analize za spoj $\text{mDo5} \times \text{AgPF}_6$ može se uočiti da se spoj razlaže u dva koraka. Prvi korak (240 - 500 °C) praćen je gubitkom mase od 23 %, što odgovara udjelu PF_6^- aniona u strukturi (22 %). Drugi termički događaj (320 - 550 °C) pripisuje se razgradnji molekule liganda.

Spoj $\text{mDo5} \times \text{AgSbF}_6$ je termički stabilan i postojan do 300 °C, nakon čega se uočava postupni gubitak mase koji odgovara razgradnji molekula liganda. Izrazito intenzivan termički događaj uočen je pri 475 °C, praćen jakim egzotermnim maksimumom na DSC krivulji i gubitkom mase od 32 %. Ovaj događaj može se pripisati razgradnji SbF_6^- aniona (izračunato: 32 %). Takav nagli proces ukazuje na potencijalnu eksplozivnu prirodu materijala te je stoga potreban poseban oprez pri radu s ovim uzorkom. Konačni ostatak (23 %) sastoji se od smjese elementarnog srebra i antimonova oksida Sb_2O_3 što je vidljivo iz podataka dobivenih rendgenskom difrakcijom na prahu (Slika R5 u dodatku, poglavlje 8.5.). Svi karakteristični maksimumi za elementarno srebro ($2\theta = 38.1^\circ, 44.3^\circ, 64.4^\circ$)¹³⁹ su jasno prisutni. To ukazuje da su se srebrovi(I) ioni iz AgSbF_6 reducirali do elementarnog srebra (COD ID

9008459)^{139,140} tijekom termičke razgradnje. Maksimum na $2\theta = 59.4^\circ$ odgovara kubičnoj fazi Sb_2O_5 (COD ID 1010505)^{140,141}, što je u skladu s očekivanom oksidacijom antimonovih(III) iona iz SbF_6^- u antimonove(V) ione.

Iz dobivenih podataka može se izvesti slijed termičke stabilnosti dobivenih koordinacijskih polimera: $\text{mDo5} \times \text{AgSbF}_6 > \text{mDo5} \times \text{AgPF}_6 > \text{mDo5} \times \text{AgBF}_4$. Na osnovu takvog slijeda može uvidjeti važnost aniona u ukupnoj stabilnosti kristalnih struktura. Temperatura razgradnje liganda u $\text{mDo5} \times \text{AgSbF}_6$ nešto je viša nego ostalih spojeva, što je vjerojatno posljedica planarnije strukture makrocikličkog prstena i stvaranja aromatskih interakcija.

4.6. Komentar na sintezu ostalih makrocikličkih liganada

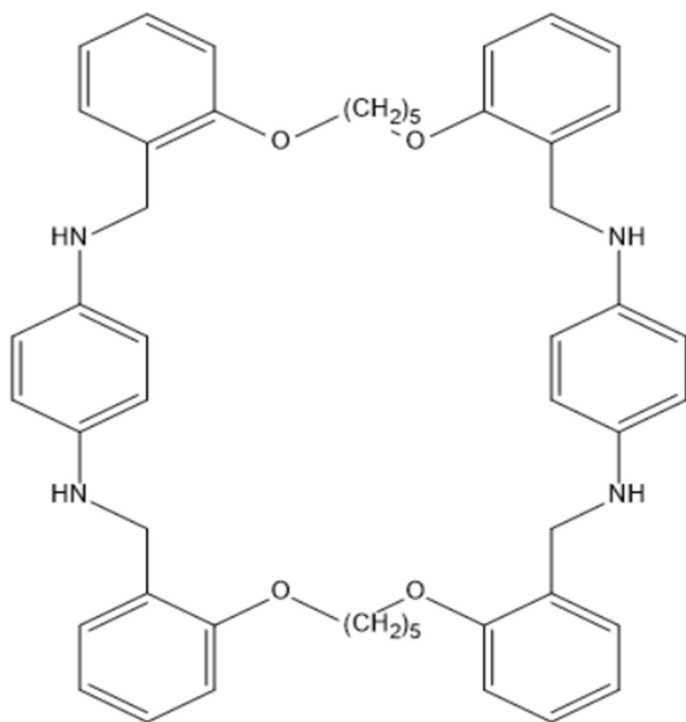
Cilj istraživanja i glavni fokus ove doktorske disertacije usmjeren je na sintetski razvoj makrocikličkih liganada te njihova primjena za dobivanje inkluzijskih spojeva i koordinacijskih polimera. Osim sinteze, cilj je svakako i provedba analiza njihovih kompleksa, s danim naglaskom na utvrđivanje veze između strukturnih svojstava dialdehidnih i diaminskih prekursora te konačnih produkata. Iako je većina dialdehidnih prekursora detaljno okarakterizirana, određeni makrociklički i aciklički spojevi nisu bili podvrgnuti potpunoj strukturnoj analizi. Razlog leži u teškoćama pri dobivanju monokristala prikladnih za rendgensku difrakciju, što je svakako značajno ograničilo mogućnost preciznog određivanja molekulske strukture određenih spojeva. Unatoč ovim izazovima, primjenom spektroskopskih i drugih metoda analize (NMR, IR, TG) dobiveni su značajni podaci i korisne informacije na osnovu kojih se moglo indirektno zaključiti i pretpostaviti o strukturu sintetiziranih spojeva, posebno zbog njihove kemijske sličnosti. Važno je istaknuti da se analizom svojstava i karakteristika korištenih prekursora moglo u dobroj mjeri doći do važnih zaključaka. Primjerice, specifična prostorna organizacija početnih reaktanata često je određivala reakcijski ishod, bilo kroz stvaranje neželjenih nusprodukata ili potpunu inhibiciju reakcije. Ovi rezultati svakako naglašavaju važnost predvidljivosti u organskoj sintezi, a posebice kod dizajna makrocikličkih sustava gdje čak i manje modifikacije u prekursorima mogu dovesti do dramatičnih promjena u reaktivnosti (primjerice kod serije spojeva s *p*-fenilendiaminom i različitim dialdehidima). Iako eksperimentalni podaci nisu uvijek bili u potpunosti interpretabilni, kombinacija spektroskopskih podataka i teorijskih proračuna pružila je dovoljno informacija za postavljanje logičkih hipoteza o strukturnim karakteristikama sintetiziranih spojeva.

4.6.1. Karakterizacija pripravljenog makrocikličkog spoja pDo5R

U prethodnim poglavljima je detaljno opisan značaj i svojstva makrocikličkih imina koji predstavljaju skupinu organskih spojeva čija je struktura obilježena prstenastom vezom ugljika i dušika ($C=N$). Ono što je također karakteristično za ovu vrstu spojeva je to da su oni važni prekursori za pripravu širokog spektra makrocikličkih spojeva. Glavni proces u njihovoj modifikaciji je redukcija dvostruke veze $C=N$ u jednostruku $C-N$ vezu, čime nastaju sekundarni amini. Ova promjena ne samo da modificira kemijsku reaktivnost, već i utječe na fizikalna svojstva spoja, poput stabilnosti ili sposobnosti interakcije s biološkim sustavima. Postoje tri glavna pristupa za provedbu ove transformacije. Prva je hidrogeniranje,¹⁴² gdje se uz katalizatore poput paladija ili platine uvodi molekulski vodik. Ova metoda podrazumijeva blage reakcijske uvjete i omogućuje selektivnost, što je idealno za složene molekule s više funkcijskih skupina. Druga metoda je prijenosno hidrogeniranje koja koristi druge izvore vodika, poput izopropanola.¹⁴³ Ovom reakcijom se postižu blaži reakcijski uvjeti. Treći pristup transformacije uključuje redukciju makrocikličkih imina metalnim hidridima poput natrij borhidrida ($NaBH_4$) i litij borhidrida ($LiAlH_4$), koji su izuzetno učinkoviti, ali manje selektivni jer mogu djelovati i na ketone i na aldehide.¹⁴⁴ Nastali amini imaju drugačiju prostornu konfiguraciju i elektronsku strukturu od originalnih imina, što može povećati njihovu stabilnost ili promijeniti način interakcije s drugim molekulama. Primjerice, uvedene funkcijske skupine mogu pospješiti biološku aktivnost, što je važno u dizajnu lijekova.^{142,143} Ključ uspjeha leži u pažljivom odabiru reakcijskih uvjeta kako bi se postigla visoka iskorištenost reakcije i kako bi nastala minimalna količina neželjenih međuprodukata.

Redukcijom ranije opisanog makrocikličkog spoja pDo5 sintetiziran je pedantni makrociklički spoj pDo5R. Za ovaj spoj provedena su spektroskopska mjerenja i termogravimetrijska analiza kojima je potvrđen nastanak novog spoja. Priprava jediničnih kristala do trenutka pisanja ove disertacije nije dala zadovoljavajuće rezultate te iz toga razloga nije bila moguća strukturna analiza rendgenskom difrakcijom na jediničnom kristalu. U IR spektru reduciranog derivata (Slika I23. u dodatku) uočen je karakterističan maksimum koji odgovara vibracijama N-H istezanja pri 3392 cm^{-1} , što je karakteristično istezanje za sekundarnu amino skupinu. Ključni dokaz uspješne redukcije je nestanak intenzivnog maksimuma na 1616 cm^{-1} u odnosu na početni spoj (pDo5 - Imin), koji odgovara $C=N$ isteznoj vibraciji iminske veze. Ova pojava, zajedno s pojavom N-H maksimuma, nedvosmisleno potvrđuje redukciju iminske veze u amino skupinu. Osim toga, reducirani spoj pokazuje C-N

vibraciju sekundarne amino skupine pri 1520 cm^{-1} , što dodatno potkrepljuje postojanje modificirane strukture početnog spoja. Zanimljivo je da ostale karakteristične vibracije karakteristične za $\text{C}_{\text{ar}}\text{-O-C}$ veze (1251 cm^{-1}) te prisustvo metilenskih skupina i konjugiranih $\text{C}=\text{C}$ veza su primjetne i u spektru novog spoja. Prisutnost ovi vibracija ukazuje da je postupak redukcije lokaliziran isključivo na područje iminske veze, dok je osnovna struktura molekule ostala nepromijenjena. Pomoću ^1H NMR spektroskopije potvrđen je dodatno nastanak novog reduciranog spoja u odnosu na početni materijal. U ^1H NMR spektru reduciranog spoja (Slika N5. za pDo5R u dodatku) ključni dokaz uspješne redukcije je odsutnost signala rezonancije u području 8,5-9 ppm, koji je karakterističan za protone vezane uz iminske skupine.^{145,146} Odsutnost ovog signala nedvosmisleno ukazuje na transformaciju $\text{C}=\text{N}$ veze u sekundarnu amino skupinu. Dodatno, u spektru se pojavljuje novi signal pri 4,95 ppm, koji se može pripisati protonima vezanim za ugljik sekundarne amino skupine. Ovaj signal nije uočen u NMR spektru originalnog spoja pDo5, što potkrepljuje uspješnu sintezu. Ostali dijelovi spektra u potpunosti su u skladu s pretpostavljenom molekulskom strukturom (Slika 48.) novo nastalog spoja gdje su signali rezonancija za alifatske protone (protoni vezani uz CH_2 i CH skupine) uočljivi u području 1,5-4,5 ppm, a signali rezonancije aromatskih protona jasno su vidljivi između 6,4-7,5 ppm. Ovi podaci ukazuju da je redukcija selektivno provedena na iminskim vezama, dok je ostatak molekulske strukture ostao netaknut. Teremičkom analizom spoja pDo5R može se očitati da se spoj termički raspada u jednom koraku u temperaturnom intervalu koji počinje na $318\text{ }^\circ\text{C}$ a završava na $428\text{ }^\circ\text{C}$. Gubitak mase u ovom koraku je 51 %. Iz DSC krivulje može se vidjeti jedan endotermni maksimum pri $143\text{ }^\circ\text{C}$ koji se može pripisati talištu spoja (Slika T20.). Entalpija taljenja iznosi $47,25\text{ J g}^{-1}$. Za razliku od ovog spoja, DSC krivulja spoja pDo5 ne pokazuje talište spoja što dodatno potvrđuje nastanak novog spoja.

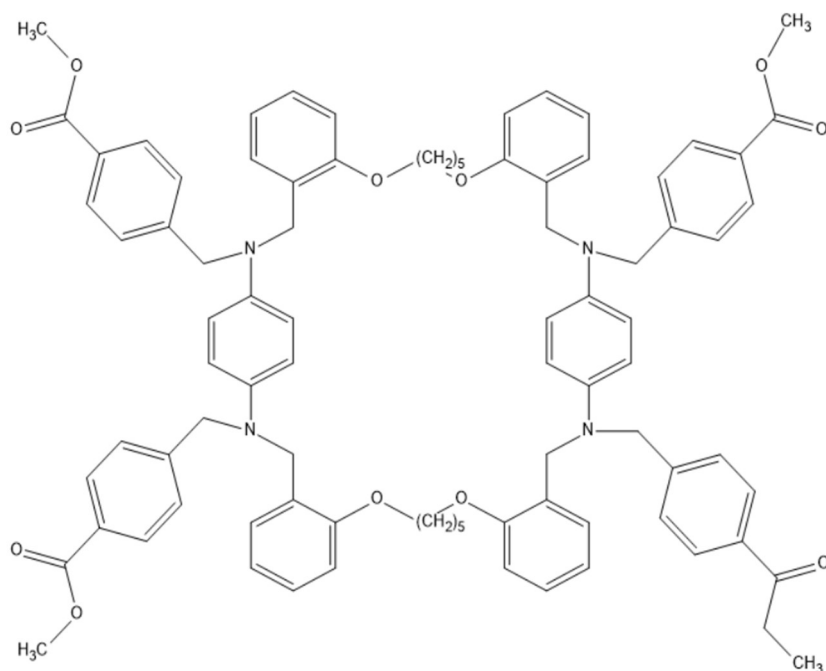


Slika 48. Prikaz pretpostavljene strukture spoja pDo5R

4.6.2. Karakterizacija pripravljenog pedantnog makrocikličkog spoja pDo5R×M4BMB

Pendantni makrociklički spojevi su prstenasti spojevi s dodatnim funkcijskim skupinama (tzv. privjescima) vezanim na glavnu strukturu. Priprava ovih spojeva provedena je reakcijama *N*-alkiliranja na sekundarne amino skupine spoja pDo5R (vidi Shemu 6.). Te skupine, ovisno o svojoj prirodi, mogu biti amini, hidroksilne skupine ili karboksilne kiseline, što značajno proširuje raznolikost svojstava ovih spojeva. Stabilnost ovih makrocikličkih spojeva ovisi najviše o veličini prstena i jakosti intramolekulskih interakcija. Veći prstenovi su uobičajeno stabilniji zbog smanjene napetosti, dok privjesci mogu povećati rigidnost strukture.¹⁴⁷ Reaktivnost je kod ovih spojeva direktno povezana s vrstom funkcijskih skupina. Primjerice, amino skupine omogućuju sudjelovanje u kiselo-baznim reakcijama, dok hidroksilne skupine mogu pospješiti stvaranje vodikovih veza¹⁵. Ovi spojevi imaju široku primjenu u supramolekulskoj kemiji, gdje se koriste za stvaranje samoorganizirajućih struktura putem nekovalentnih interakcija.¹⁴⁸ Karakterizacija metiliranog pedantnog spoja pDo5R×M4BMB provedena je analizom IR spektra metiliranog spoja (Slika I24. u dodatku). U spektru je karakteristična vrpca pri 1718 cm⁻¹, koja odgovara C=O vibraciji metilirane karbonilne skupine. Za razliku od nemetiliranog analoga (pDo5R), u ovom spektru nedostaje signal na 3392 cm⁻¹, koji je karakterističan za prisustvo N-H isteznih vibracija amino skupine.

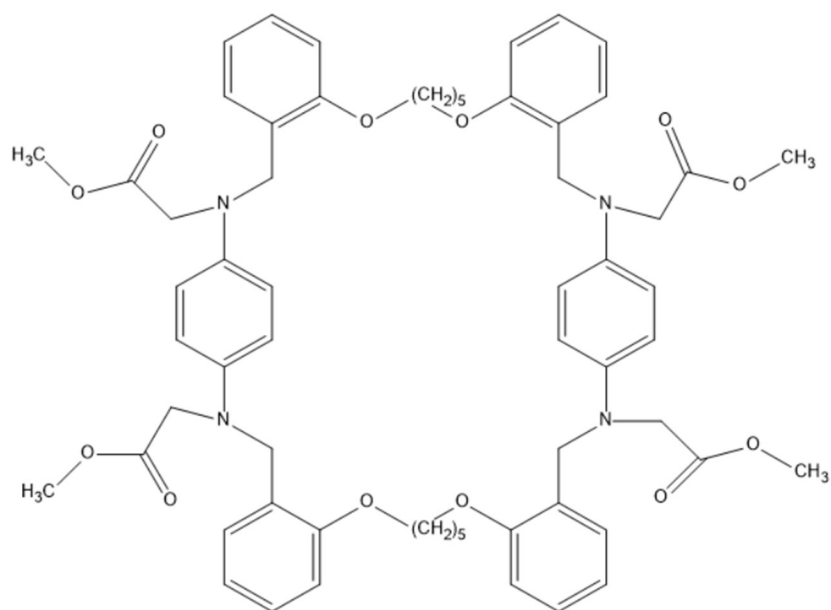
Pristustvo i odsustvo gore opisanih maksimuma potvrđuje uspješnost reakcija *N*-alkiliranja. Dodatno, prisutnost O-C-C veze potvrđena je prisustvom maksimuma pri 1073 cm^{-1} . Značajna promjena uočena je i u području *para*-supstituiranih benzenskih prstenova koji imaju maksimume vibracija na 820 cm^{-1} što je i u slučaju spoja pDo5R, dok u metiliranom derivatu taj maksimum je slabijeg intenziteta i podijeljen je na dva maksimuma (815 i 825 cm^{-1}). Ova pojava ukazuje na prisutnost dva različita *para*-supstituirana benzenska prstena u molekuli, što je u skladu s upotrijebljenim reagensom M4BMB (metil-4-(bromometil)-benzoat) koji također sadrži tu strukturnu jedinicu. U ^1H NMR spektru metiliranog derivata (Slika N6. u dodatku) ključan indikator nastanka novog spoja je odsutnost signala pri 4,95 ppm, karakterističnog za protone sekundarne amino skupine (što je vidljivo u NMR spektru kod nemetiliranog spoja pDo5R na Slici N4. u dodatku). Izostanak ovog signala ukazuje na pretvorbu sekundarne amino skupine u tercijarnu amino skupinu, što je u skladu s očekivanim mehanizmom *N*-alkiliranja. Usporedbom spektara pDo5R i pDo5×M4BMB (Slika 49) mogu se uočiti dodatne promjene. Prva značajnija promjena je pojava novog signala pri 3,6 ppm koji odgovara terminalnoj metilenskoj skupini ($-\text{CH}_3$) koja je uvedena tijekom reakcije, a druga promjena je novi aromatski signali oko 7,6 ppm koji odgovaraju protonima na dodanoj aromatskoj jedinici iz reagensa M4BMB. TG analizom je utvrđeno da pri temperaturi od $331\text{ }^\circ\text{C}$ započinje termički raspad spoja koji se odvija u jednom koraku. Termički raspad završava pri $486\text{ }^\circ\text{C}$ uz ukupni gubitak mase od 70 %. Na DSC krivulji mogu se uočiti tri endotermna maksimuma (Slika T21. u dodatku). Prvi i treći vidljivi maksimumi se (prvi maksimum na $137\text{ }^\circ\text{C}$ i treći na $175\text{ }^\circ\text{C}$) mogu pripisati talištu zaostalih početnih reaktanata, gdje maksimum od $137\text{ }^\circ\text{C}$ približno odgovara vrijednosti tališta početnog spoja pDo5R. Drugi i najintenzivniji maksimum od $160\text{ }^\circ\text{C}$ može se pripisati talištu novo nastalog spoja pDo5R×M4BMB uz entalpiju taljenja od $26,05\text{ J g}^{-1}$.



Slika 49. Prikaz pretpostavljene strukture spoja pDo5R×M4BMB

4.6.3. Karakterizacija pripravljenog pedantnog makrocikličkog spoja pDo5R×MBA

IR spektar spoja pDo5R×MBA nakon provedene reakcije *N*-alkiliranja reagensom MBA (metil bromacetat) (Slika I25. u dodatku) prikazuje dva karakteristična signala na 1747 i 1734 cm^{-1} koji odgovaraju vibracijskim maksimumima za C=O veze metiliranih karbonilnih skupina. Dodatno, signal na 1047 cm^{-1} potvrđuje prisutnost C-C-O veze, tipične za ugrađene metilenske skupine. Iako je većina početnog reaktanta potrošena u reakciji, spektar pokazuje slab signal u području 3392 cm^{-1} , koji odgovara N-H isteznim vibracijama, odnosno početnom reaktantu pDo5R. Ova pojava ukazuje na djelomičnu konverziju spoja pDo5R tijekom reakcije *N*-alkiliranja. U ^1H NMR spektru spoja pDo5R×MBA (Slika N7. u dodatku) uočene su značajne sličnosti s prethodno analiziranim spojem pDo5R×M4BMB. Kao i u prethodnoj analizi drugog metiliranog derivata, odsutnost signala pri 4,95 ppm potvrđuje transformaciju sekundarne amino skupine, dok se pojava novog signala pri 3,6 ppm može jednoznačno pripisati protonima terminalne metilenske skupine ($-\text{CH}_3$). Ove promjene ukazuju na konzistentne reakcije *N*-alkiliranja kod oba derivata, gdje se uvođenjem metilenskih skupina postiže strukturna analogija unatoč različitim reagensima (MBA vs. M4BMB) (Slika 50.). Termička analiza spoja nije bila moguća zbog nedovoljne količine nastalog produkta.



Slika 50. Prikaz pretpostavljene strukture spoja pDo5R×MBA

§ 5. ZAKLJUČAK

Kondenzacijske reakcije dibromiranih ugljikovodika i hidroksi aromatskih aldehida pokazale su uspješnim za sintezu dialdehidnih prekursora s različitim stereokemijskim i supramolekulskim svojstvima. U ovom radu sintetizirano je devet novih dialdehida, od kojih su pet (Dm4, Dm5, Dm6, Do6, Do7) okarakterizirani metodom rendgenske difrakcije na monokristalu. Strukturnom analizom otkriveno je da konformacija i kristalna građa spojeva uvjetovani brojem metilenskih skupina u alifatskom lancu te položajem hidroksilne skupine na aromatskom prstenu. Primjerice, dialdehidi s parnim brojem metilenskih skupina (npr. Dm4) su planarni i alifatski lanac je u *trans*-konformaciji, dok su spojevi s neparnim brojem metilenskih skupina (npr. Dm5) neplanarni te su dijelovi alifatskog lanca u *gauche*-konformaciji. U kristalima dominiraju slabe C-H $\cdots$ O i $\pi\cdots\pi$ interakcije, a kod Dm6 je uočeno stvaranje slojevitih supramolekulskih struktura putem vrlo slabih C-H $\cdots$ C veza.

Termičkom analizom (TGA/DSC) utvrđeno je da svi dialdehidi imaju veliku termičku stabilnost, s početkom termičkog raspada iznad 250 °C. Najveću termičku postojanost ($T_{\text{raspada}} \approx 450$ °C) pokazao je spoj Do7 sa 7 metilenskih skupina. IR spektroskopija potvrdila je prisutnost karakterističnih vibracija za eterske (1240-1260 cm⁻¹) i aldehydne skupine (1690-1700 cm⁻¹), s pomacima u odnosu na početne aldehide zbog konjugacije s aromatskim sustavom.

Daljnijim reakcijama kondenzacije dialdehida s *p*-fenilendiaminom i *m*-fenilendiaminom sintetizirano je ukupno pet makrocikličkih Sciffovih baza. Pripravljene su dvije markocikličke Schiffove baze poznate strukturne građe koje su korištene za pripravu inkluzijskih spojeva i koordinacijskih polimera (pDo5 i mDo5) te tri nove makrocikličke Schiffove baze (pDo4, pDo6 i pDo7).

U sklopu istraživanja N4O4-donorskih makrocikličkih Schiffovih baza, sintetiziranih putem [2+2] ciklokondenzacijskih reakcija, ključni izazov u određivanju njihove kristalne i molekulske građe leži u mogućnosti dobivanja kvalitetnih kristala potrebnih za rendgensku difrakcijsku analizu. Upravo ova činjenica naglašava razliku između spojeva pDo4 i pDo6 s jedne strane te pDo7 s druge.

Spojeve pDo4 i pDo6, koji sadrže paran broj ugljikovih atoma u alifatskom lancu nije bilo moguće iskristalizirati. Ova pojava može se povezati s njihovom ograničenom topljivošću,

koja je izražena samo u otapalima s visokom dielektričnom konstantom poput DMSO-a i DMF-a. Kao posljedica, dobiveni produkti su bili polikristalični, što je isključilo mogućnost primjene rendgenske strukturne analize za određivanje strukture spojeva. U nedostatku kristala, strukture ovih spojeva pretpostavljene su indirektnim metodama: NMR spektroskopijom, IR analizom i termičkim ispitivanjima. Na osnovu dobivenih rezultata analizirani su karakteristični kemijski pomaci u ^1H NMR spektrima (npr. signali iminskih protona oko 8,88 – 8,94 ppm) koji potvrđuju prisutnost iminskih veza, dok vibracije C=N i C=C u IR spektrima (1610 - 1595 cm^{-1}) ukazuju na konjugaciju unutar makrocikla. Termogravimetrijskom analizom (TG) dodatno je potvrđena velika termička stabilnost (raspad počinje iznad 340 °C). Nasuprot tome, spoj pDo7, s neparnim brojem ugljikovih atoma u alifatskom lancu, pokazuje iznimnu topljivost u širokom rasponu organskih otapala, uključujući benzen i toluen. Kristalizacijom spoja iz benzena nastali su nestabilni kristali u obliku benzenskog solvata (pDo7×BENZ). Kristali su stabilni samo unutar matičnice, a brzo isparavanje otapala nakon izdvajanja iz matičnice uzrokuje gubitak strukturnog integriteta, što ukazuje na ključnu ulogu benzena u kristalnoj građi spoja. Rendgenskom strukturnom analizom je određeno da spoj kristalizira u monoklinskom kristalnom sustavu, u prostornoj grupi $P2_1/c$. *N*-donorski atomi su *egzo*-orijentirani, a *O*-donorski *endo*-orijentirani. Struktura je stabilizirana slabim C-H $\cdots\pi$ i C-H $\cdots$ C interakcijama između makrocikla i ugrađenih molekula benzena, čiji je položaj djelomično određen unatoč izraženom položajnom neredu. Unatoč visokom udjelu praznog prostora (38 % volumena ćelije), desorpcija otapala iz strukture te aktivacija spoja nisu mogući jer izlaskom otapala iz kristala dolazi do raspada kristalne strukture. Ovo opažanje naglašava krhku ravnotežu između interakcija domaćin-gost i međumolekulskih sila unutar samog makrocikla. Usporedba ovih spojeva dovodi do zaključka kako suptilne razlike u molekulskoj građi – poput parnog broja ugljikovih atoma – direktno utječu na supramolekulska svojstva. Kod pDo4 i pDo6, rigidnost i slabija topljivost onemogućuju adekvatno slaganje u kristalnu rešetku, što nameće važnost primjene indirektnih metoda za pretostavljanje strukture. S druge strane, pDo7, s većom konformacijskom fleksibilnošću i sposobnošću stvaranja stabilnih solvata, omogućuje direktnu vizualizaciju strukture korištenjem rendgenske strukturne analize. Ovi rezultati pokazuju kritičnu ulogu dizajna prekursora u kontroli kristalizacijskih procesa te nužnost kombinacije analitičkih pristupa u karakterizaciji kompleksnih makrocikličkih sustava. Razlike u strukturnoj organizaciji između spojeva pDo4, pDo6 i pDo7 ne samo da objašnjavaju njihove različita supramolekulska svojstva već upućuju i na kritične čimbenike koji određuju njihovu primjenu u području supramolekulske kemije i dizajna poroznih materijala. Usporedbom s

analogom pDo5 (koji sadrži pet ugljikovih atoma u alifatskom lancu) može se uvidjeti da manji makrociklički spoj pDo5 može održati stabilnost čak i bez molekula otapala, što dovodi do zanimljivog zaključka da čak i male razlike u duljinaalifatskog lanca mogu dramatično promijeniti svojstva materijala. Ovi rezultati postavljaju temelje za buduća istraživanja usmjerena ka optimizaciji dialdehidnih prekursora i uvođenje supstituenata koji mogu modulirati proces kristalizacije i porozne karakteristike ovih zanimljivih makrocikličkih sustava.

Istraživanje kristalne i strukturne građe makrocikličkih spojeva s inkludiranim plinovima otkriva ključne karakteristike ovih sustava, posebno u kontekstu domaćin-gost interakcija. Makrociklički spoj 1,6,22,27-tetraaza-2,5:8,9:19,20:23,26:29,30:40,41-heksabenz-10,18,31,39-tetraoksa-ciklodotetrakonta-1,6,20,25-tetraen (pDo5) pokazuje iznimnu sposobnost stvaranja inkluzijskih spojeva s različitim plinovima, uključujući CO₂, NH₃, H₂S, SO₂ i Cl₂, pri čemu kristalna rešetka ostaje netaknuta unatoč ugradnji reaktivnih plinova. Rendgenskom analizom utvrđena je struktura pet novih spojeva te dokazano da se plinovi nalaze u položajnom neredu unutar pora. Ova slaba povezanost pomoću navedenih interakcija ogleda se u niskim vrijednostima energije vezanja (npr. -6,4 kJ mol⁻¹ za CO₂), tj. ukazuje na fizisorpciju. Osim inkluzijskih spojeva nastalih reakcijom kloroformskog solvata pDo5×CLF i plinova, u ovom radu je prvi put dobiven i karakteriziran potpuno prazan spoj pDo5×EGC. Nastanak ovog spoja rezultat je sofisticiranog procesa transformacije kloroformskog solvata (pDo5×CLF) u trajno porozni materijal, čiji se mehanizam temelji na kontroliranom uklanjanju molekula otapala uz očuvanje strukturnog integriteta. Ključni korak u nastanku pDo5×EGC bilo je izlaganje kloroformskog solvata superkritičnom ugljičnom dioksidu. Superkritični CO₂ prodire u šupljine makrocikličkog spoja te istiskuje kloroform, koji je slabije vezan. Vakuumskom obradom spoja uklanjaju se preostale molekule otapala i ugljičnog dioksida kako bi se osiguralo da šupljine ostanu pristupačne. Rezultat tog postupka je u konačnici bio aktivirani spoj pDo5×EGC, gdje „EGC“ označava prazan okvir bez molekula gosta. Rendgenskom analizom potvrđeno je da pDo5×EGC kristalizira također u monoklinskom kristalnom sustavu (prostorna grupa P21/c) te da je izostrukturan sa kloroformskim solvatom. Nakon aktivacije nastaje spoj s volumen pora od približno ≈ 18 % ukupnog volumena jedinične ćelije. Termičkom analizom inkludiranih spojeva utvrđeno je da se desorpcija plinova odvija u dva koraka, što odražava heterogeni način vezanja molekula gosta, odnosno ukazuju da ne postoji specifično mjesto za vezanje molekula gosta. Slabije vezane molekule gosta isparavaju pri 60 – 100 °C, dok one jače vezane pri temperaturama

iznad 120 °C. Velika termička stabilnost inkluzijskih spojeva ($T_{on}-T_b$ parametar do 132 °C) ukazuje na postojanu dinamičku ravnotežu između rigidnosti makrocikla i fleksibilnosti potrebne za apsorpciju. Iako su strukturni parametri domaćina postojani nakon inkluzije molekula gosta (prostorna grupa P21/c, monoklinski sustav), položajni nered molekula gosta onemogućio je precizno određivanje interakcija, što uvelike ograničava još detaljniju i precizniju strukturnu analizu. Na osnovu analiza spektroskopskim metodama (IR, UV-VIS) i rendgenskom difrakcijom potvrđeno je da struktura molekula domaćina ostaje očuvana nakon apsorpcije plinova. Boja inkludiranih spojeva objašnjena je pomacima u reflektanciji (UV-VIS). Primjerice, tamnocrvena nijansa spoja $pDo5 \times Cl_2$ odgovara pomaku u UV-VIS spektru, sugerirajući moguću primjenu ovih spojeva u detekciji plinova. Istraživanje kristalne i strukturne građe makrocikličkih spojeva prošireno je na sustave s inkludiranim alkoholima, što dodatno otkriva svestranost ovih materijala u prihvaćanju različitih gostujućih molekula. Makrociklički spoj $pDo5$, okarakteriziran u interakciji s plinovima, pokazuje istu kristalnu građu (monoklinski kristalni sustav, prostorna grupa P21/c) i kod inkluzijskih spojeva s metanolom, etanolom, 2-propanolom i 1-butanolom. IR analizom potvrđena je uspješna inkluzije alkohola kroz prisutnost karakteristične vrpce O-H vibracije ($3600-3900\text{ cm}^{-1}$), dok su vrpce ostalih vibracija (C-H, C=N) ostale nepromijenjene. Provedbom termičke analize uočena je povećana stabilnost inkluzijskih spojeva s alkoholima u usporedbi s kloroformskim solvatom. Početne temperature isparavanja (T_{on}) kod inkludiranih alkohola značajno premašuju one za kloroform (do 182 °C za 1-butanol), što upućuje na jače interakcije između molekula domaćina i gosta (alkohola). Ova pojava pripisuje se sposobnosti alkohola da stvaraju vodikove veze s donorima unutar pora, za razliku od slabijih van der Waalsovih interakcija kod plinova. Omjeri domaćin:gost (npr. 1:2 za metanol) pokazuju ovisnost o veličini molekule gosta: manji alkoholi poput metanola mogu se apsorbirati u većim količinama. Vrijednost parametara $T_{on}-T_b$ (do 103 °C) naglašava termičku stabilnost inkluzije, koja je osobito izražena kod metanola. Usporedimo li ove inkluzijske spojeve s prethodno opisanim inkluzijskim spojevima s plinovima dolazimo do jedinstvenog zaključka: Kod ovih spojeva vjerojatno prevladava fizisorpcija, ali s jačim interakcijama kod alkohola zahvaljujući vodikovim vezama. Sposobnost $pDo5$ da apsorbira različite alkohole bez značajnijih strukturnih promjena otvara mogućnost primjene ove vrste spojeva za razdvajanje tekućih smjesa ili kao senzora za detekciju hlapljivih organskih spojeva.

Redukcijom $pDo5$ dobiven je sekundarni amin, s očuvanom makrocikličkom strukturom, što je potvrđeno nestankom vrpce C=N vibracije (1616 cm^{-1}) i pojavom N-H

signala (3392 cm^{-1}) u IR i NMR spektrima. Reakcijama N-alkiliranja pDo5R sintetizirana su dva pendantna makrociklička spoja (pDo5R×M4BMB i pDo5R×MBA) s poboljšanom topljivošću u polarnim otapalima. Termičkom analizom utvrđeno je da reducirani derivati zadržavaju visoku stabilnost ($T_{\text{raspad}} > 300\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Sinteza i karakterizacija koordinacijskih polimera na bazi makrocikličkog liganda mDo5 i srebrovih soli otkrila je povezanost između strukture liganda, metalnih centara i protuiona, koja određuje konačnu supramolekulsku građu. Makrociklički ligand mDo5, s *egzo*-orijentiranim N-donorskim atomima i *endo*-orijentiranim O-donorskim atomima, djeluje kao fleksibilni ligand, što omogućava nastanak 1D polimernih lanaca linearnom koordinacijom sa srebrovim ionima. Ova linearna koordinacija, karakteristična za spojeve mDo5×AgClO₄, mDo5×AgBF₄ i mDo5×AgPF₆, daje cik-cak supramolekulske motive stabilizirane slabim interakcijama (C-H...F, C-H...O), dok veliki protuioni (ClO₄⁻, BF₄⁻, PF₆⁻) igraju ključnu ulogu u popunjavanju međuprostora i stabilizaciji kristalne rešetke. Kod spoja mDo5×AgSbF₆, molekula liganda je planarnija što dovodi do nastanka $\pi\cdots\pi$ interakcija između benzenskih prstenova susjednih lanaca, koje doprinose povećanoj termičkoj stabilnosti (do 300°C), čime se naglašava kritična uloga protuiona u moduliranju čvrstoće materijala. Usporedbom koordinacijskih polimera s različitim anionima (ClO₄⁻, BF₄⁻, PF₆⁻, SbF₆⁻) otkriveno je da veličina aniona direktno utječe na prostornu organizaciju. Manji anioni (ClO₄⁻) omogućuju nastanak gustih 1D lanaca s kratkim Ag-N udaljenostima (2,10-2,15 Å), dok veći anioni (PF₆⁻) uzrokuju izduženje veza (do 2,30 Å) i stvaranje šupljina između lanaca. Nastale šupljine, mogle bi poslužiti kao mjesta za ugradnju malih molekula, što otvara mogućnosti za razvoj hibridnih funkcionalnih materijala. Termičkom analizom utvrđen je slijed stabilnosti: mDo5×AgSbF₆ > mDo5×AgPF₆ > mDo5×AgBF₄. IR analizom potvrđena je koordinacija srebrovih(I) iona preko pomaka vibracija iminskih skupina, dok se prisutnost protuiona očituje karakterističnim vibracijama za pojedine anione (npr. 630 cm^{-1} za SbF₆⁻). Ova istraživanja pojašnjavaju utjecaj različitih čimbenika koje treba uzeti u obzir prilikom dizajna funkcionalnih materijala. Utjecaj fleksibilnosti makrocikličkih sustava, preferirane geometrije metalnog centra i prirode protuiona svakako su jedni od najvažnijih čimbenika koje treba uzeti u obzir.

Zaključno, ovo istraživanje potvrđuje da pažljivim odabirom prekursora i sustavnom karakterizacijom mogu se razviti materijali s prilagođenim svojstvima, čija se primjena proteže od kemije okoliša pa do biomedicinskih primjena. Makrociklički spojevi poput onih iz klase makrocikličkih Shiffovih baza (mDo5, pDo5) pokazuju iznimnu stabilnost, dok njihova sinteza omogućuje preciznu kontrolu nad strukturom i funkcionalnošću. Primjerice, sposobnost

Milenko Korica *Doktorska disertacija*

makrocikličke Schiffove baze pDo5 da stvara porozne sustave s apsorbiranim plinovima ili alkoholima otvara mogućnosti primjene za separaciju hlapljivih organskih spojeva ili detekciju toksičnih i korozivnih plinova. Naravno, treba se obratiti pažanja i na prisutne nedostatke i ograničenja kao što su prisutnost slabih van der Walsovih interakcija te postojanje dinamičkog nereda unutar strukture. Uklanjanje ovih nedostataka podrazumijeva provedbu daljnjih istraživanja s ciljem optimizacije uvjeta sinteze i karakterizacije. Kontrolirano otpuštanje tvari, katalitičke reakcije u nanoporoznim sustavima ili senzori bazirani na promjeni boje tek su neke od mogućih primjena. Glavni izazov leži u poboljšanju selektivnosti inkluzije tj. razmatranje utjecaja različitih funkcijskih skupina (npr. karboksilnih ili hidroksilnih), čime bi se mogao pojačati afinitet prema specifičnim molekulama, poput CO₂ ili biološki relevantnim spojevima uz istovremeno očuvanje molekulske i kristalne građe.

Budući istraživački pravci imaju dva aspekta: (1) istraživanje dinamičkih interakcija koordinacijskih polimera s biološkim molekulama (npr. enzimi, proteini) te (2) sinteza hibridnih materijala koji kombiniraju rigidnost makrocikličkih sustava s fleksibilnošću koordinacijskih polimera. Daljnja istraživanja u ovim područjima ne samo da bi proširila primjenu postojećih sustava već bi se omogućio i razvoj novih „pametnih“ materijala sposobnih za adaptivni odgovor na promjene okoline. Konačno, unatoč tehničkim izazovima, makrociklički sustavi predstavljaju most između supramolekulske kemije i kemije materijala. Njihova sposobnost i svojstva koja se odlikuju strukturalnom

postojanošću i dinamičkom prilagodljivošću čini ih nezaobilaznim sredstvom u pronalasku rješenja za globalne probleme, od smanjenja emisija stakleničkih plinova do razvoja ciljanih biomedicinskih terapija. Ovo istraživanje, dakle, nije samo potvrda postignuća već i poziv na daljnju sinergiju između kemijske intuicije i tehnološke kreativnosti.

§ 6. POPIS OZNAKÂ, KRATICÂ I SIMBOLÂ

6.1. Nomenklatura pripravljenih spojeva

Dm3 = 3-[3-(3-formilfenoksi)propoksi]benzaldehyd

Dm4 = 3-[4-(3-formilfenoksi)butoksi]benzaldehyd

Dm5 = 3-[5-(3-formilfenoksi)pentoksi]benzaldehyd

Dm6 = 3-[6-(3-formilfenoksi)heksoksi]benzaldehyd

Do3 = 2-[3-(2-formilfenoksi)propoksi]benzaldehyd

Do4 = 2-[4-(2-formilfenoksi)butoksi]benzaldehyd

Do5 = 2-[5-(2-formilfenoksi)pentoksi]benzaldehyd

Do6 = 2-[6-(2-formilfenoksi)heksoksi]benzaldehyd

Do7 = 2-[7-(2-formilfenoksi)heptoksi]benzaldehyd

mDo5 = 1,5-diaza-2,4:7,8:16,17-tribenzo-9,15-dioksa-cikloheptadeka-1,5-dien

mDo5×AgClO₄ = catena-poli {perkloratosrebro-μ-[bis-(1,5-diaza-2,4:7,8:1,1-tribenzo-9,14-dioksa-cikloheptadeka-1,5-dien)-N:N']-μ-perklorato}

mDo5×AgPF₆ = catena-poli {heksafluorofosfatosrebro-μ-[bis-(1,5-diaza-2,4:7,8:1,1-tribenzo-9,14-dioksa-cikloheptadeka-1,5-dien)-N:N']-μ-heksafluorofosfato}

mDo5×AgBF₄ = catena-poli {tetrafluoroboratosrebro-μ-[bis-(1,5-diaza-2,4:7,8:1,1-tribenzo-9,14-dioksa-cikloheptadeka-1,5-dien)-N:N']-μ-tetrafluoroborato}

mDo5×AgSbF₆ = catena-poli {heksafluoroantimonatosrebro-μ-[bis-(1,5-diaza-2,4:7,8:1,1-tribenzo-9,14-dioksa-cikloheptadeka-1,5-dien)-N:N']-μ-heksafluoroantimonato}

pDo4 = 1,6,19,24-tetraaza-2,5:8,9:16,17:20,23:26,27:34,35-heksabenz-10,15,28,33-tetraoksa-cikloheksatriakonta-1,6,19,24-tetraen

pDo5 = 1,6,21,26-tetraaza-2,5:8,9:18,19:22,25:28,29:38,39-heksabenz-10,17,30,37-tetraoksa-ciklotetrakonta-1,6,21,26-tetraen

pDo6 = 1,6,21,26-tetraaza-2,5:8,9:18,19:22,25:28,29:38,39-heksabenz-10,17,30,37-tetraoksa-ciklotetrakonta-1,6,21,26-tetraen

pDo7 = 1,6,22,27-tetraaza-2,5:8,9:19,20:23,26:29,30:40,41-heksabenz-10,18,31,39-tetraoksa-ciklodotetrakonta-1,6,20,25-tetraen

pDo5R = 1,6,21,26-tetraaza-2,5:8,9:18,19:22,25:28,29:38,39-heksabenz-10,17,30,37-tetraoksa-ciklotetrakontan

pDo5R×M4BMB = 1,6,21,26-tetrakis-[4-(metoksikarbonil)benzil]-1,6,21,26-tetraaza-2,5:8,9:18,19:22,25:28,29:38,39-heksabenz-10,17,30,37-tetraoksa-ciklotetrakontan

pDo5R×MBA = 1,6,21,26-tetrakis(metoksikarbonilmetil)-1,6,21,26-tetraaza-2,5:8,9:18,19:22,25:28,29:38,39-heksabenz-10,17,30,37-tetraoksa-ciklotetrakontan

6.2. Popis kratica

KP = Koordinacijski polimeri

EDTA = etilendiamintetraoctena kiselina

EGC = „Enviromental Gass Cell“

DCM = Diklormetan

Milenko Korica

Doktorska disertacija

DMF = Dimetilformamid

THF = Tetrahidrofuran

DMSO = Dimetilsulfoksid

CLF= Kloroform

MetOH= Metanol

EtOH= Etanol

IzoOH= Izopropanol , 2-propanol

ButOH= Butanol, 1-butanol

EPR= Elektronska Paramagnetska Rezonancija

SCXRD= Rendgenska difrakcija na jediničnom kristalu

PXRD= Rendgenska difrakcija na prahu

§ 7. LITERATURNI IZVORI

- 1 H. A. Favre and W. H. Powell, *Nomenclature of Organic Chemistry: IUPAC Recommendations and Preferred Names 2013*, RSC, 2013.
- 2 T. Balić, B. Marković, J. Jaźwiński and D. Matković-Čalogović, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016, **226**, 53–60.
- 3 F. Perdih, M. Korica, L. Šebalj and T. Balić, *Crystals (Basel)*, 2022, **13**, 50.
- 4 T. Balić, F. Perdih, T. Mršo and I. Balić, *Polyhedron*, 2020, **190**, 114774.
- 5 M. Korica, I. Balić, L. M. van Wyk, D. P. van Heerden, V. I. Nikolayenko, L. J. Barbour, T. Jednačak, I. Đilović and T. Balić, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2022, **332**, 111708.
- 6 E. Weber, in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Wiley, 2000.
- 7 G. Yuan, Y. Luan, J. Miao, C. Wang, L. Chen, C. Chen, H. Chen, L. Li and X. Ren, *Eur J Inorg Chem*, DOI:10.1002/ejic.202300523.
- 8 J. H. Bügler, M. de Jong, J. F. J. Engbersen and D. N. Reinhoudt, in *Sensor Technology in the Netherlands: State of the Art*, Springer Netherlands, Dordrecht, 1998, pp. 305–309.
- 9 S.-H. Yeon, J. Seol and H. Lee, *J Am Chem Soc*, 2006, **128**, 12388–12389.
- 10 T. Balić and I. Đilović, *Coord Chem Rev*, 2024, **518**, 216007.
- 11 L. F. Lindoy, *The Chemistry of Macrocyclic Ligand Complexes*, Cambridge University Press, 1989.
- 12 C. K. Chang, *Biochemistry*, 1980, **19**, 1971–1976.

- 13 P. J. Harrison, Z.-C. Sheng, C. J. R. Fookes and A. R. Battersby, *J Chem Soc Perkin I*, 1987, 1667.
- 14 C. J. Pedersen, *Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salts*, .
- 15 J. Yu, D. Qi and J. Li, *Commun Chem*, 2020, **3**, 189.
- 16 J.-C. Chambron and J.-P. Sauvage, *Tetrahedron Lett*, 1986, **27**, 865–868.
- 17 G. W. Gokel, W. M. Leevy and M. E. Weber, *Chem Rev*, 2004, **104**, 2723–2750.
- 18 F. E. Hahn, D. Klusmann and T. Pape, *Eur J Inorg Chem*, 2008, **2008**, 4420–4424.
- 19 P. G. Edwards and F. E. Hahn, *Dalton Transactions*, 2011, **40**, 10278.
- 20 F. E. Hahn, C. García Plumed, M. Münder and T. Lügger, *Chemistry – A European Journal*, 2004, **10**, 6285–6293.
- 21 D. Meshcheryakov, F. Arnaud-Neu, V. Böhmer, M. Bolte, J. Cavaleri, V. Hubscher-Bruder, I. Thondorf and S. Werner, *Org Biomol Chem*, 2008, **6**, 3244.
- 22 S. Ramos, E. Alcalde, G. Doddi, P. Mencarelli and L. Pérez-García, *J Org Chem*, 2002, **67**, 8463–8468.
- 23 V. Martí-Centelles, M. I. Burguete and S. V. Luis, *J Org Chem*, 2016, **81**, 2143–2147.
- 24 S. Saito, in *Modern Organonickel Chemistry*, Wiley, 2005, pp. 171–204.
- 25 C. M. Farley, Y.-Y. Zhou, N. Banka and C. Uyeda, *J Am Chem Soc*, 2018, **140**, 12710–12714.
- 26 S. K. Maier, G. Poluektov, S. Jester, H. M. Möller and S. Höger, *Chemistry – A European Journal*, 2016, **22**, 1379–1384.
- 27 K. E. Krakowiak, R. M. Izatt and J. S. Bradshaw, *J Heterocycl Chem*, 2001, **38**, 1239–1248.

- 28 J. Zhao, Y. Zhou, Y. Li, X. Pan, W. Zhang, N. Zhou, K. Zhang, Z. Zhang and X. Zhu, *Polym Chem*, 2015, **6**, 2879–2891.
- 29 V. Guérineau, M. Rollet, S. Viel, B. Lepoittevin, L. Costa, P. Saint-Aguet, R. Laurent, P. Roger, D. Gigmes, C. Martini and V. Huc, *Nat Commun*, 2019, **10**, 113.
- 30 J. Xue, L. Guo, H. Huo, L. Ma, J. Huang, F. Li and C. Li, *ChemistrySelect*, DOI:10.1002/slct.202204866.
- 31 C. Zhang, R. Zheng, S. Li, K. Yang, S. Tai, Y. Tao, S. Zhang and K. Zhang, *New Journal of Chemistry*, 2023, **47**, 7840–7848.
- 32 S. Yan, G. Feng, J. Geng, F. Feng, H. Ma and W. Huang, *Inorg Chem*, 2022, **61**, 20994–21003.
- 33 F. Wang, X. Shi, Y. Zhang, W. Zhou, A. Li, Y. Liu, J. L. Sessler and Q. He, *J Am Chem Soc*, 2023, **145**, 10943–10947.
- 34 P. G. Cozzi, *Chem. Soc. Rev.*, 2004, **33**, 410–421.
- 35 P. A. Vigato and S. Tamburini, *Coord Chem Rev*, 2004, **248**, 1717–2128.
- 36 J. Gregoliński, J. Lisowski and T. Lis, *Org Biomol Chem*, 2005, **3**, 3161.
- 37 J. Gregoliński, K. Ślepokura, T. Paćkowski and J. Lisowski, *Org Lett*, 2014, **16**, 4372–4375.
- 38 J. Barreira-Fontecha, R. Kulmaczewski, X. Ma and V. McKee, *Dalton Transactions*, 2011, **40**, 12040.
- 39 D. Jung, R. Chamura, Y. Habata and S. S. Lee, *Inorg Chem*, 2011, **50**, 8392–8396.
- 40 J. Andrez, V. Guidal, R. Scopelliti, J. Pécaut, S. Gambarelli and M. Mazzanti, *J Am Chem Soc*, 2017, **139**, 8628–8638.
- 41 M. C. Thompson and D. H. Busch, *J Am Chem Soc*, 1964, **86**, 3651–3656.

- 42 N. E. Borisova, M. D. Reshetova and Y. A. Ustynyuk, *Chem Rev*, 2007, **107**, 46–79.
- 43 J. Wang and Q. Liu, *Nanoscale*, 2014, **6**, 4148–4156.
- 44 F. Chang, Y. Hu, K. Zhang, H. Chen and W. Huang, *Eur J Inorg Chem*, 2017, **2017**, 540–546.
- 45 B. Gómez-González, L. García-Río, N. Basílio, J. C. Mejuto and J. Simal-Gandara, *Pharmaceutics*, 2021, **14**, 60.
- 46 T. Martínez-Senra, S. Losada-Barreiro and C. Bravo-Díaz, *Antioxidants*, 2025, **14**, 887.
- 47 Z. Kinart, *Molecules*, 2023, **28**, 3113.
- 48 Y.-M. Jang, C.-J. Yu, J.-S. Kim and S.-U. Kim, *J Mater Sci*, 2018, **53**, 5125–5139.
- 49 Yeong Yi Wong, Faridah Lisa Supian, Afiq Radzwan, Nur Farah Nadia Abd Karim, Amiruddin Shaari and Aminu Shehu Yamusa, *International Journal of Nanoelectronics and Materials (IJNeaM)*, 2024, **17**, 242–248.
- 50 H. Cong, Z. Tao, S.-F. Xue and Q.-J. Zhu, *Curr Org Chem*, 2011, **15**, 86–95.
- 51 Z. Sun, Q. He, Z. Gong, P. Kalhor, Z. Huai and Z. Liu, *Molecules*, 2023, **28**, 3124.
- 52 R. Kusaka, Y. Inokuchi, T. Haino and T. Ebata, *J Phys Chem Lett*, 2012, **3**, 1414–1420.
- 53 Z. Duan, F. Xu, X. Huang, Y. Qian, H. Li and W. Tian, *Macromol Rapid Commun*, DOI:10.1002/marc.202100775.
- 54 C. Teixeira, P. Pescarmona, M. A. Carvalho, A. M. Fonseca and I. C. Neves, *New Journal of Chemistry*, 2008, **32**, 2263.
- 55 A. Corma and H. Garcia, *Eur J Inorg Chem*, 2004, **2004**, 1143–1164.
- 56 M. I. Bodnarchuk, S. Yakunin, L. Piveteau and M. V. Kovalenko, *Nat Commun*, 2015, **6**, 10142.

- 57 In *Macrocycles*, Wiley, 2011, pp. 576–596.
- 58 A. E. Tonelli and J. Shen, *Int J Pharm*, 2020, **589**, 119856.
- 59 C. Bai, B. Tian, T. Zhao, Q. Huang and Z. Wang, *Molecules*, 2017, **22**, 1475.
- 60 S. Li, D. Lv, J. Chu and N. Ai, *Cryst Growth Des*, 2022, **22**, 2087–2096.
- 61 A. E. Tonelli, G. Narayanan and A. Gurarslan, *Polymers (Basel)*, 2018, **10**, 911.
- 62 B. Kost, M. Brzeziński, M. Socka, M. Baško and T. Biela, *Molecules*, 2020, **25**, 3404.
- 63 D. Das, S. Chuskit, A. Shrivastava and B. Dwivedi, *Cryst Growth Des*, 2023, **23**, 8043–8051.
- 64 Z.-Z. Lu, R. Zhang, Y.-Z. Li, Z.-J. Guo and H.-G. Zheng, *J Am Chem Soc*, 2011, **133**, 4172–4174.
- 65 W. Xiao, C. Hu and M. D. Ward, *J Am Chem Soc*, 2014, **136**, 14200–14206.
- 66 P. Eaton, N. Vasanthan, I. D. Shin and A. E. Tonelli, *Macromolecules*, 1996, **29**, 2531–2536.
- 67 J. Zhang and P. X. Ma, *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, **48**, 964–968.
- 68 S. Alavi, S. Takeya, R. Ohmura, T. K. Woo and J. A. Ripmeester, *J Chem Phys*, DOI:10.1063/1.3469776.
- 69 A. Gupta, J. Lachance, E. D. Sloan and C. A. Koh, *Chem Eng Sci*, 2008, **63**, 5848–5853.
- 70 A. Giri, A. Sahoo, T. K. Dutta and A. Patra, *ACS Omega*, 2020, **5**, 28413–28424.
- 71 Y. Chen, Y. Pang, J. Wu, Y. Su, J. Liu, R. Wang, B. Zhu, Y. Yao, D. Yan, X. Zhu and Q. Chen, *Langmuir*, 2010, **26**, 9011–9016.
- 72 J. Zhang, L. Xia, D. Deng, X. Jia, D. Song, L. Wang, Y. Chang, X. Xie, L. Dou and W. Wang, *Solar RRL*, DOI:10.1002/solr.202500424.

- 73 A. Bardin, A. Haymaker, F. Banihashemi, J. Lin, M. Martynowycz and B. Nannenga, 2023, preprint, DOI: 10.26434/chemrxiv-2023-nfxd0.
- 74 S. Dawn, S. R. Salpage, B. A. Koscher, A. Bick, A. C. Wibowo, P. J. Pellechia and L. S. Shimizu, *J Phys Chem A*, 2014, **118**, 10563–10574.
- 75 Y. Gao, S. Zhang, J. Shi, B. Guo and J. Xu, *Cryst Growth Des*, 2019, **19**, 3834–3842.
- 76 K. W. Han, Y.-J. Lee, J. S. Jang, T.-I. Jeon, J. Park, T. Kawamura, Y. Yamamoto, T. Sugahara, T. Vogt, J.-W. Lee, Y. Lee and J.-H. Yoon, *Chem Phys Lett*, 2012, **546**, 120–124.
- 77 H. Li, L. Li, R.-B. Lin, W. Zhou, Z. Zhang, S. Xiang and B. Chen, *EnergyChem*, 2019, **1**, 100006.
- 78 J. Martí-Rujas, A. Desmedt, K. D. M. Harris and F. Guillaume, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, **113**, 736–743.
- 79 A. K. Ghosh and M. Brindisi, *J Med Chem*, 2020, **63**, 2751–2788.
- 80 H. Kim and Y.-H. Ahn, *Molecules*, 2024, **29**, 1284.
- 81 S. Dong, B. Zheng, F. Wang and F. Huang, *Acc Chem Res*, 2014, **47**, 1982–1994.
- 82 Z. Chen, Q. He, X. Deng, J. Peng, K. Du and Y. Sun, *Chemical Communications*, 2023, **59**, 1907–1916.
- 83 S. J. Archibald, *Annual Reports Section 'A' (Inorganic Chemistry)*, 2007, **103**, 264.
- 84 A. Kuznetsova, V. Matveevskaya, D. Pavlov, A. Yakunenko and A. Potapov, *Materials*, 2020, **13**, 2699.
- 85 B. Zheng, J. Luo, F. Wang, Y. Peng, G. Li, Q. Huo and Y. Liu, *Cryst Growth Des*, 2013, **13**, 1033–1044.

- 86 G. Mahmoudi, V. Stilinović, M. S. Gargari, A. Bauzá, G. Zaragoza, W. Kaminsky, V. Lynch, D. Choquesillo-Lazarte, K. Sivakumar, A. A. Khandar and A. Frontera, *CrystEngComm*, 2015, **17**, 3493–3502.
- 87 X. Jiang, K.-Q. Hu and H.-Z. Kou, *CrystEngComm*, 2016, **18**, 4084–4093.
- 88 Abdul khaderJailani N.M, Xavier A and Mumtaj A, *JOURNAL OF ADVANCED APPLIED SCIENTIFIC RESEARCH*, DOI:10.46947/joaasr19201770.
- 89 G.-B. Li, J.-M. Liu, Y.-P. Cai and C.-Y. Su, *Cryst Growth Des*, 2011, **11**, 2763–2772.
- 90 E. M. Zayed, A. M. M. Hindy and G. G. Mohamed, *Appl Organomet Chem*, DOI:10.1002/aoc.3952.
- 91 M. Shibasaki and S. Matsunaga, *Journal of Synthetic Organic Chemistry, Japan*, 2010, **68**, 1142–1149.
- 92 D. J. Cram, *Science (1979)*, 1988, **240**, 760–767.
- 93 O. M. Yaghi, M. O’Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi and J. Kim, *Nature*, 2003, **423**, 705–714.
- 94 Olaf Delgado-Friedrichs and Michael O’Keeffe., Reticular Chemistry Structure Resource (RCSR).
- 95 I. D. Kellner, M. S. von Gernler, M. D. Tzirakis, M. Orfanopoulos and T. Drewello, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, **120**, 786–792.
- 96 J. Mendoza, L. Cruz, V. de Freitas, F. Pina and N. Basílio, *Molecules*, 2021, **26**, 5389.
- 97 H. Bauer, D. Weismann, G. Wolmershäuser, Y. Sun and H. Sitzmann, *Eur J Inorg Chem*, 2014, **2014**, 3072–3084.
- 98 J. C. Byun, D. H. Mun and K.-M. Park, *Bull Korean Chem Soc*, 2013, **34**, 255–258.
- 99 M. C. Nunes, A. L. Rüdiger, D. L. Hughes and F. S. Nunes, *J Chem Crystallogr*, 2018, **48**, 200–208.

- 100 A. S. Ovsyannikov, I. V. Strelnikova, I. D. Shutilov, D. R. Islamov, P. V. Dorovatovskii, A. T. Gubaidullin, A. S. Agarkov, S. E. Solovieva and I. S. Antipin, *Crystals (Basel)*, 2023, **13**, 1017.
- 101 E. Lee and S. S. Lee, *Inorg Chem*, 2011, **50**, 5803–5807.
- 102 V. Carta, S. H. M. Mehr and M. J. MacLachlan, *Inorg Chem*, 2018, **57**, 3243–3253.
- 103 H. Zhang, R. Zou and Y. Zhao, *Coord Chem Rev*, 2015, **292**, 74–90.
- 104 I. M. Vasilescu, D. S. Baldwin, D. J. Bourne, J. K. Clegg, F. Li, L. F. Lindoy and G. V. Meehan, *Dalton Transactions*, 2011, **40**, 8675.
- 105 L. F. Lindoy, G. V. Meehan, I. M. Vasilescu, H. J. Kim, J.-E. Lee and S. S. Lee, *Coord Chem Rev*, 2010, **254**, 1713–1725.
- 106 S. Kim, L. F. Lindoy and S. S. Lee, *Coord Chem Rev*, 2014, **280**, 176–202.
- 107 S. Park, S. Y. Lee, K.-M. Park and S. S. Lee, *Acc Chem Res*, 2012, **45**, 391–403.
- 108 H. J. Kim and S. S. Lee, *Inorg Chem*, 2008, **47**, 10807–10809.
- 109 G. I. Dzhardimalieva and I. E. Uflyand, *RSC Adv*, 2017, **7**, 42242–42288.
- 110 K. Zhang, C. Jin, Y. Sun, F. Chang and W. Huang, *Inorg Chem*, 2014, **53**, 7803–7805.
- 111 A. Freiría, R. Bastida, L. Valencia, A. Macías, C. Lodeiro and H. Adams, *Inorganica Chim Acta*, 2006, **359**, 2383–2394.
- 112 V. Reyes-Márquez, M. Sánchez, H. Höpfl and K. O. Lara, *J Incl Phenom Macrocycl Chem*, 2009, **65**, 305–315.
- 113 C. Lodeiro, R. Bastida, E. Bértolo and A. Rodríguez, *Can J Chem*, 2004, **82**, 437–447.
- 114 J. L. Sessler and D. Seidel, *Angewandte Chemie International Edition*, 2003, **42**, 5134–5175.

- 115 S. Chattaraj, A. Bhattacharyya and B. Sadhu, *Inorg Chem*, 2021, **60**, 15351–15363.
- 116 L. P. Battaglia, A. B. Corradi and A. Mangia, *Inorganica Chim Acta*, 1980, **42**, 191–196.
- 117 M. Paurević, A. Dandić, M. Šrajer Gajdošik, B. Vidović, F. Perdih and T. Balić, *J Incl Phenom Macrocycl Chem*, 2020, **97**, 87–98.
- 118 E. Lee, S.-G. Lee, I.-H. Park, S. Kim, H. Ju, J. H. Jung, M. Ikeda, Y. Habata and S. S. Lee, *Inorg Chem*, 2018, **57**, 6289–6299.
- 119 T. Balić, B. Marković and I. Balić, *Acta Crystallogr Sect E Struct Rep Online*, 2013, **69**, o126–o126.
- 120 T. Balić, B. Marković and I. Balić, *Acta Crystallogr Sect E Struct Rep Online*, 2012, **68**, o2664–o2664.
- 121 T. Balić, B. Marković, J. Jaźwiński and D. Matković-Čalogović, *Inorganica Chim Acta*, 2015, **435**, 283–291.
- 122 Shimadzu Corporation, 2005, preprint, Shimadzu Corporation:1.30.
- 123 Mettler-Toledo GmbH, 2009, preprint, Mettler-Toledo GmbH:10.0.
- 124 Agilent Technologies Ltd. Yarnton, *Agilent Technologies Ltd. Yarnton*, 2014, preprint.
- 125 O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard and H. Puschmann, *J Appl Crystallogr*, 2009, **42**, 339–341.
- 126 G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr C Struct Chem*, 2015, **71**, 3–8.
- 127 G. M. Sheldrick, *University of Gottingen*, 2018, preprint, University of Gottingen:2018/3.
- 128 L. J. Barbour, *Journal of Supramolecular Chemistry*, 2001, **1**, 189–191.
- 129 L. J. Barbour, *J Appl Crystallogr*, 2020, **53**, 1141–1146.

- 130 A. L. Spek, *Acta Crystallogr D Biol Crystallogr*, 2009, **65**, 148–155.
- 131 L. J. Farrugia, *J Appl Crystallogr*, 1997, **30**, 565–565.
- 132 C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler and J. van de Streek, *J Appl Crystallogr*, 2006, **39**, 453–457.
- 133 A. L. Spek, *Acta Crystallogr C Struct Chem*, 2015, **71**, 9–18.
- 134 C. Xu and N. Hedin, *Materials Today*, 2014, **17**, 397–403.
- 135 M. J. Turner, S. Grabowsky, D. Jayatilaka and M. A. Spackman, *J Phys Chem Lett*, 2014, **5**, 4249–4255.
- 136 J. L. Atwood, L. J. Barbour and A. Jerga, *Science (1979)*, 2002, **296**, 2367–2369.
- 137 T. Balić and B. Marković, *Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures*, 2016, **231**, 619–621.
- 138 T. Balić, M. Paurević, M. Počkaj, M. Medvidović-Kosanović, D. Goman, A. Széchenyi, Z. Preisz and S. Kunsági-Máté, *Molecules*, 2022, **27**, 3781.
- 139 D. Wang, J. An, Q. Luo, X. Li and M. Li, *J Appl Polym Sci*, 2008, **110**, 3038–3046.
- 140 A. Vaitkus, A. Merkys, T. Sander, M. Quirós, P. A. Thiessen, E. E. Bolton and S. Gražulis, *J Cheminform*, 2023, **15**, 123.
- 141 A. Mindil, S. H. Mohamed, N. Amri and M. Rabia, *Phys Scr*, 2023, **98**, 105907.
- 142 N. Uematsu, A. Fujii, S. Hashiguchi, T. Ikariya and R. Noyori, *J Am Chem Soc*, 1996, **118**, 4916–4917.
- 143 Y. Himeda, N. Onozawa-Komatsuzaki, H. Sugihara, H. Arakawa and K. Kasuga, *J Mol Catal A Chem*, 2003, **195**, 95–100.
- 144 C. L. Bumgardner, E. L. Lawton and J. G. Carver, *J Org Chem*, 1972, **37**, 407–409.

- 145 Harald. Gunther, *Nmr spectroscopy : basic principles, concepts and applications in chemistry*, Wiley-VCH, 2014.
- 146 P. Novak and T. Jednačák, *Chemistry International -- Newsmagazine for IUPAC*, DOI:10.1515/ci.2012.34.3.29b.
- 147 M. Rossignoli, P. V. Bernhardt, G. A. Lawrance and M. Maeder, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 1997, 323–328.
- 148 J. Costamagna, G. Ferraudi, B. Matsuhira, M. Campos-Vallette, J. Canales, M. Villagrán, J. Vargas and M. J. Aguirre, *Coord Chem Rev*, 2000, **196**, 125–164.

2. DODATAK

8.1. Parametri utočnjavanja kristalnih struktura

8.1.1. Dialdehid *Dm4*

Tablica 26. Frakcijske koordinate nevodikovih atoma ($\times 10^4$) i ekvivalentni izotropni temperaturni koeficijenti $U(\text{eq})$ ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) za spoj *Dm4*.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U(\text{eq})$
O1	4701,8(19)	3307,9(12)	6135,2(15)	51,0(5)
O2	8831,3(17)	5627,5(9)	12103,5(13)	33,4(4)
C4	7783(2)	5566,7(12)	10590,8(19)	29,2(5)
C8	9598(2)	4550,7(13)	12823,6(18)	32,1(5)
C3	7344(2)	4528,5(13)	9762,3(18)	29,4(5)
C9	10626(2)	4814,0(15)	14493,3(17)	34,3(5)
C2	6208(2)	4565,5(14)	8231,5(19)	30,9(4)
C5	7117(2)	6622,2(13)	9886,8(19)	33,7(5)
C7	5557(2)	5616,3(14)	7524,0(18)	33,0(5)
C6	6009(2)	6647,9(14)	8358,2(19)	36,1(5)
C1	5695(2)	3439,7(15)	7437,1(19)	37,4(5)

Tablica 27. Frakcijske koordinate vodikovih atoma ($\text{\AA} \times 10^4$) i ekvivalentni izotropni temperaturni koeficijenti $U(\text{eq})$ ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) za spoj *Dm4*.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U(\text{eq})$
H8a	8605(2)	3978,9(13)	12796,1(18)	38,5(5)
H8b	10448(2)	4215,4(13)	12256,6(18)	38,5(5)
H3	7808(2)	3805,1(13)	10226,9(18)	35,2(5)
H9a	11528(2)	5443,9(15)	14499,1(17)	41,1(6)
H9b	11322(2)	4110,3(15)	14957,5(17)	41,1(6)
H5	7421(2)	7330,3(13)	10453,3(19)	40,4(6)
H7	4808(2)	5630,6(14)	6478,8(18)	39,6(6)
H6	5563(2)	7372,1(14)	7885,9(19)	43,3(6)
H1	6188(2)	2755,4(15)	7997,6(19)	44,9(6)

Tablica 28. Anizotropni temperaturni faktori ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) za *Dm4*.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
O1	55,6(8)	52,0(9)	36,5(8)	2,9(6)	-3,4(6)	-9,6(5)
O2	42,0(7)	29,0(7)	25,3(7)	1,1(4)	2,2(5)	0,2(4)
C4	29,8(8)	33,9(9)	23,6(8)	0,3(5)	6,6(6)	2,3(5)
C8	35,0(8)	33,4(8)	26,2(8)	3,0(5)	5,2(6)	1,9(5)
C3	31,9(8)	30,0(9)	26,2(8)	1,2(5)	7,8(6)	2,6(5)
C9	33,4(8)	40,9(9)	25,9(8)	2,2(6)	3,0(6)	-1,3(6)
C2	29,9(8)	36,9(9)	26,0(8)	0,5(5)	7,5(6)	1,0(5)
C5	37,2(8)	29,3(9)	33,6(9)	-0,2(6)	7,9(7)	0,8(5)
C7	30,2(8)	41,1(10)	27,1(8)	1,6(6)	6,3(6)	5,2(6)
C6	35,9(8)	34,3(9)	36,3(9)	3,5(6)	6,5(6)	8,4(6)
C1	39,6(8)	39,6(9)	30,5(8)	1,7(6)	4,6(6)	-3,0(6)

Tablica 29. Vezne udaljenosti nevodikovih atoma.

Atom	Atom	Udaljenost/ $\text{\AA}$
O1	C1	1,209(2)
O2	C4	1,368(2)
O2	C8	1,4383(18)
C4	C3	1,391(2)
C4	C5	1,392(2)
C8	C9	1,510(2)
C3	C2	1,402(2)
C9	C9¹	1,526(3)
C2	C7	1,386(2)
C2	C1	1,472(2)
C5	C6	1,393(2)
<i>i</i> = 2- <i>x</i> , 1- <i>y</i> , 3- <i>z</i>		

Tablica 30. Vezni kutovi (°) za *Dm4*.

Atom	Atom	Atom	Kut/°
------	------	------	-------

C8	O2	C4	116,91(10)
C3	C4	O2	123,87(13)
C5	C4	O2	116,26(13)
C5	C4	C3	119,86(15)
C9	C8	O2	107,85(12)
C2	C3	C4	119,03(14)
C9 ¹	C9	C8	113,46(15)
C7	C2	C3	121,17(14)
C1	C2	C3	116,98(14)
C1	C2	C7	121,82(15)
C6	C5	C4	120,51(14)
C6	C7	C2	119,33(15)
C7	C6	C5	120,07(14)
C2	C1	O1	125,84(16)
$i = 2-x, 1-y, 3-z$			

Tablica 31. Torzijski kutovi (°) za *Dm4*

A	B	C	D	Kut/°
O1	C1	C2	C3	178,47(19)
O1	C1	C2	C7	0,4(2)
O2	C4	C3	C2	177,93(18)
O2	C4	C5	C6	-178,84(14)
O2	C8	C9	C9 ¹	67,26(16)
C4	C3	C2	C7	1,58(17)
C4	C3	C2	C1	-176,50(17)
C4	C5	C6	C7	0,13(18)
C4	O2	C8	C9	-177,71(13)
C8	C9	C9 ¹	C8 ¹	-180,00(19)
C3	C2	C7	C6	-1,29(18)
C2	C7	C6	C5	0,43(17)
$i = 2-x, 1-y, 3-z$				

8.1.2. Dialdehid *Dm5*

Tablica 32. Frakcijske koordinate nevodikovih atoma ($\times 10^4$) i ekvivalentni izotropni temperaturni koeficijenti $U(\text{eq})$ ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) za spoj *Dm5*.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U(\text{eq})$
O3	1378(3)	3909(8)	4633,7(8)	38,2(7)
O2	1605(3)	10512(8)	2650,1(8)	37,6(7)
O6	8408(3)	-1202(9)	5246,9(9)	37,8(7)
O7	8617(3)	5663(9)	7230,0(8)	37,6(7)
O1	5488(3)	9565(12)	2001,9(12)	58,3(10)
O5	4523(3)	-67(11)	4495,3(12)	58,8(10)
C6	1897(4)	14352(11)	1697,2(13)	39,6(9)
C5	1451(4)	13262(13)	2047,3(13)	39,9(10)
C27	7726(4)	317(11)	5540,5(13)	36,0(9)
C17	1639(5)	493(12)	5619,8(15)	44,3(10)
C23	7890(4)	-2038(11)	4895,7(11)	33,7(9)
C2	3686(4)	12054(10)	1895,5(13)	34,7(9)
C32	8125(4)	6604(11)	7570,3(11)	32,5(8)
O8	4920(4)	7126(15)	8374,3(12)	68,9(12)
C21	6347(4)	-2415(11)	4426,3(12)	34,9(9)
C13	1880(4)	3083(11)	4991,6(13)	35,7(9)
C8	2287(4)	9050(11)	2954,6(11)	35,2(9)
O4	5063(4)	3245(18)	5892,5(15)	83,8(16)
C18	1182(4)	1487(12)	5252,4(13)	39,5(9)
C9	1521(4)	8159(11)	3290,4(13)	35,1(8)
C29	7843(4)	2250(12)	6243,7(13)	37,2(9)
C4	2134(4)	11548(11)	2324,7(12)	34,3(9)
C25	8154(4)	-4678(12)	4275,5(12)	38,8(10)
C31	7901(4)	4143(11)	6938,7(11)	33,6(8)
C3	3228(4)	10891(11)	2240,2(13)	36,0(9)
C37	7002(4)	5919(11)	7648,9(13)	34,0(8)
C10	2175(4)	7103(11)	3661,3(12)	34,2(9)

C22	6769(3)	-1398(10)	4794,6(12)	32,0(8)
C11	1398(4)	6025(11)	3986,1(13)	35,8(9)
C36	6590(4)	7030(12)	8003,6(13)	39,1(10)
C7	3013(4)	13728(12)	1619,4(14)	40,6(10)
C15	3411(4)	2948(13)	5470,8(14)	40,1(10)
C26	7042(4)	-4068(11)	4169,9(12)	36,4(9)
C12	2089(4)	5341(11)	4350,5(12)	33,7(8)
C20	5169(4)	-1623(12)	4309,2(14)	40,1(10)
C14	2984(4)	3855(11)	5101,1(12)	36,3(9)
C38	5402(5)	6330(19)	8077,4(17)	58,4(15)
C33	8818(4)	8319(11)	7843,0(11)	33,5(8)
C35	7272(4)	8789(11)	8274,4(13)	37,6(9)
C16	2727(5)	1289(12)	5730,4(14)	42,6(11)
C30	8610(4)	3358(11)	6591,6(11)	33,5(8)
C28	8513(4)	1143(11)	5893,0(13)	34,5(9)
C34	8372(4)	9394(12)	8196,4(13)	42,2(10)
C1	4841(5)	11260(12)	1795,8(15)	43,9(10)
C24	8584(4)	-3752(10)	4637,4(12)	32,9(9)
C19	4593(5)	3760(20)	5575,7(17)	62,5(17)

Tablica 33. Frakcijske koordinate vodikovih atoma ($\text{\AA} \times 10^4$) i ekvivalentni izotropni temperaturni koeficijenti $U(\text{eq})$ ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) za spoj *Dm5*.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i>(eq)
H6	1431(4)	15529(11)	1511,4(13)	47,5(11)
H5	681(4)	13685(13)	2097,8(13)	47,9(12)
H27a	7364(4)	2389(11)	5436,8(13)	43,2(11)
H27b	7128(4)	-1256(11)	5618,1(13)	43,2(11)
H17	1188(5)	-742(12)	5792,9(15)	53,2(12)
H8a	2661(4)	7003(11)	2858,4(11)	42,3(11)
H8b	2878(4)	10654(11)	3046,3(11)	42,3(11)
H18	411(4)	1077(12)	5183,4(13)	47,4(11)
H9a	1048(4)	10130(11)	3349,1(13)	42,1(10)

H9b	1012(4)	6308(11)	3205,5(13)	42,1(10)
H29a	7362(4)	367(12)	6326,3(13)	44,6(11)
H29b	7342(4)	4136(12)	6164,0(13)	44,6(11)
H25	8629(4)	-5751(12)	4095,9(12)	46,6(11)
H31a	7568(4)	2055(11)	7041,3(11)	40,3(10)
H31b	7279(4)	5690(11)	6859,8(11)	40,3(10)
H3	3687(4)	9620(11)	2419,5(13)	43,2(11)
H37	6531(4)	4729(11)	7466,0(13)	40,7(10)
H10a	2682(4)	5215(11)	3600,0(12)	41,0(10)
H10b	2651(4)	9001(11)	3756,0(12)	41,0(10)
H22	6296(3)	-291(10)	4972,0(12)	38,3(10)
H11a	845(4)	7827(11)	4034,6(13)	43,0(11)
H11b	976(4)	3979(11)	3905,1(13)	43,0(11)
H7	3315(4)	14438(12)	1379,5(14)	48,8(12)
H26	6748(4)	-4777(11)	3921,2(12)	43,7(11)
H12a	2425(4)	7455(11)	4452,7(12)	40,5(10)
H12b	2708(4)	3768(11)	4294,1(12)	40,5(10)
H20	4901(4)	-2433(12)	4061,5(14)	48,1(11)
H14	3450(4)	5003(11)	4924,7(12)	43,5(11)
H38	4974(5)	5169(19)	7879,8(17)	70,1(18)
H33	9585(4)	8754(11)	7789,6(11)	40,2(10)
H35	6971(4)	9559(11)	8511,8(13)	45,1(11)
H16	3016(5)	708(12)	5984,4(14)	51,1(13)
H30a	9153(4)	1546(11)	6661,2(11)	40,2(10)
H30b	9044(4)	5374(11)	6519,3(11)	40,2(10)
H28a	8968(4)	-863(11)	5965,0(13)	41,4(10)
H28b	9037(4)	2958(11)	5821,7(13)	41,4(10)
H34	8841(4)	10555(12)	8382,7(13)	50,7(12)
H1	5107(5)	12107(12)	1556,6(15)	52,7(12)
H24	9344(4)	-4265(10)	4713,1(12)	39,5(10)
H19	5026(5)	4780(20)	5379,9(17)	75(2)

Tablica 34. Anizotropni temperaturni faktori ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) za *Dm5*.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
O3	51,1(18)	39,6(17)	24,0(18)	0,5(12)	2,1(11)	9,6(11)
O2	50,1(17)	40,3(16)	22,5(16)	11,4(13)	1,6(11)	8,0(11)
O6	41,4(16)	41,6(18)	30,3(18)	0,3(12)	1,2(11)	-10,8(11)
O7	43,2(16)	45,1(17)	24,4(17)	-6,0(13)	0,1(11)	-8,6(11)
O1	47,8(19)	72(3)	55(2)	7,5(18)	-2,1(15)	7,8(17)
O5	37,6(17)	69(3)	70(3)	6,4(17)	0,8(15)	-6,7(19)
C6	58(3)	35(2)	26(2)	2,8(18)	-0,9(17)	6,4(16)
C5	37(2)	45(3)	37(3)	7,4(17)	-0,5(15)	4,8(17)
C27	37,6(19)	32(2)	38(3)	-0,6(16)	1,3(15)	-4,4(16)
C17	62(3)	29(2)	43(3)	2,1(18)	8,1(19)	8,8(16)
C23	61(3)	23,7(18)	17(2)	-0,7(16)	1,8(15)	3,4(14)
C2	49(2)	21,8(17)	33(2)	1,3(15)	-1,4(16)	-0,3(14)
C32	45(2)	35(2)	18(2)	2,9(16)	-2,1(14)	0,8(14)
O8	62(2)	97(4)	49(3)	-2(2)	15,9(18)	-4(2)
C21	49(2)	34(2)	21(2)	-5,1(16)	0,8(15)	3,8(14)
C13	40(2)	30,2(19)	37(3)	2,9(16)	1,4(15)	4,8(15)
C8	53(2)	30(2)	22(2)	7,4(16)	-7,0(15)	4,2(14)
O4	61(3)	129(5)	60(3)	-2(3)	-16(2)	10(3)
C18	51(2)	38(2)	30(3)	-6,6(18)	4,9(16)	2,6(16)
C9	45(2)	28,1(19)	33(3)	2,1(15)	1,2(15)	6,9(15)
C29	43(2)	34(2)	34(3)	-4,8(16)	1,1(15)	-10,1(15)
C4	47(2)	31(2)	24(2)	1,4(16)	-3,7(15)	2,7(15)
C25	61(3)	38(2)	19(2)	6,3(18)	11,0(16)	-2,0(15)
C31	48(2)	37(2)	16(2)	-3,2(16)	2,7(13)	0,2(14)
C3	45(2)	33(2)	30(3)	2,8(16)	-0,1(15)	3,0(14)
C37	44(2)	35(2)	22(2)	3,6(15)	-0,8(14)	5,9(14)
C10	46(2)	29(2)	27(2)	3,0(15)	-0,8(14)	3,2(14)
C22	38,6(19)	32(2)	26(2)	-4,7(15)	5,7(14)	0,7(14)
C11	52(2)	31(2)	25(2)	0,9(15)	-0,2(15)	10,0(14)

C36	53(2)	46(2)	18(2)	0,8(19)	-0,7(15)	11,7(17)
C7	47(2)	37(2)	37(3)	2,5(17)	-0,4(17)	5,0(16)
C15	48(2)	41(2)	31(3)	3,3(18)	-1,5(16)	-2,2(16)
C26	56(2)	37(2)	16(2)	-9,2(17)	-1,8(14)	1,8(14)
C12	43(2)	34(2)	24(2)	2,4(15)	1,4(14)	3,5(14)
C20	46(2)	40(2)	33(3)	-0,4(17)	-7,4(16)	-0,9(17)
C14	54(2)	37(2)	18(2)	1,3(17)	-1,1(15)	-2,2(15)
C38	60(3)	82(4)	34(3)	-3(3)	7(2)	15(2)
C33	51(2)	33,1(19)	16(2)	-1,0(17)	-2,7(14)	-3,8(14)
C35	58(3)	33(2)	22(2)	2,3(16)	5,3(16)	-1,3(14)
C16	63(3)	36(2)	29(3)	7,9(18)	0,4(18)	-0,8(16)
C30	50(2)	34(2)	16(2)	-2,3(16)	-2,2(14)	-2,8(14)
C28	42(2)	28(2)	34(3)	-7,1(15)	0,7(15)	-2,9(14)
C34	62(3)	46(3)	19(2)	-9(2)	0,4(16)	-1,8(17)
C1	58(3)	37(2)	37(3)	-2,7(18)	1,3(18)	1,0(17)
C24	46(2)	31(2)	22(2)	2,8(15)	2,1(14)	-3,0(14)
C19	54(3)	93(5)	40(3)	2(3)	-6(2)	2(3)

Tablica 35. Vezne udaljenosti nevodikovih atoma.

Atom	Atom	Udaljenost/Å
O3	C12	1,426(5)
O2	C8	1,420(5)
O2	C4	1,362(6)
O6	C27	1,445(5)
O6	C23	1,369(5)
O7	C32	1,373(5)
O7	C31	1,420(5)
O1	C1	1,225(7)
O5	C20	1,189(7)
C6	C5	1,396(7)
C6	C7	1,382(7)
C5	C4	1,401(6)

C27	C28	1,532(6)
C17	C18	1,406(7)
C17	C16	1,368(8)
C23	C22	1,385(6)
C23	C24	1,406(6)
C2	C3	1,395(6)
C2	C7	1,384(6)
C2	C1	1,458(7)
C32	C37	1,395(6)
C32	C33	1,397(5)
O8	C38	1,225(8)
C21	C22	1,398(6)
C21	C26	1,391(6)
C21	C20	1,472(6)
C13	C18	1,393(6)
C13	C14	1,382(7)
C8	C9	1,532(6)
O4	C19	1,217(7)
C9	C10	1,521(5)
C29	C30	1,535(5)
C29	C28	1,528(6)
C4	C3	1,365(6)
C25	C26	1,376(7)
C25	C24	1,371(6)
C31	C30	1,513(6)
C37	C36	1,397(7)
C10	C11	1,531(6)
C11	C12	1,491(6)
C36	C38	1,466(8)
C36	C35	1,395(7)
C15	C14	1,392(7)

C15	C16	1,392(7)
C15	C19	1,469(8)
C33	C34	1,404(6)
C35	C34	1,362(7)

Tablica 36. Vezni kutovi (°) za *Dm5*.

Atom	Atom	Atom	Kut/°
C12	O3	C13	116,8(3)
C4	O2	C8	117,1(3)
C23	O6	C27	117,9(3)
C31	O7	C32	116,7(3)
C7	C6	C5	120,4(4)
C4	C5	C6	120,3(4)
C28	C27	O6	107,3(3)
C16	C17	C18	120,6(4)
C22	C23	O6	124,7(4)
C24	C23	O6	114,6(4)
C24	C23	C22	120,7(4)
C7	C2	C3	120,3(4)
C1	C2	C3	121,6(4)
C1	C2	C7	117,8(4)
C37	C32	O7	123,2(4)
C33	C32	O7	116,2(4)
C33	C32	C37	120,5(4)
C26	C21	C22	120,3(4)
C20	C21	C22	119,1(4)
C20	C21	C26	120,5(4)
C18	C13	O3	115,4(4)
C14	C13	O3	124,0(4)
C14	C13	C18	120,5(4)
C9	C8	O2	107,9(3)
C13	C18	C17	118,8(4)

C10	C9	C8	113,0(3)
C28	C29	C30	112,4(3)
C5	C4	O2	115,4(4)
C3	C4	O2	125,8(4)
C3	C4	C5	118,7(4)
C24	C25	C26	120,6(4)
C30	C31	O7	107,6(3)
C4	C3	C2	121,2(4)
C36	C37	C32	118,3(4)
C11	C10	C9	112,4(3)
C21	C22	C23	118,7(4)
C12	C11	C10	109,3(4)
C38	C36	C37	117,3(5)
C35	C36	C37	121,5(4)
C35	C36	C38	121,2(5)
C2	C7	C6	119,1(4)
C16	C15	C14	120,1(4)
C19	C15	C14	118,4(5)
C19	C15	C16	121,5(5)
C25	C26	C21	120,2(4)
C11	C12	O3	108,7(3)
C21	C20	O5	126,1(4)
C15	C14	C13	119,8(4)
C36	C38	O8	125,0(6)
C34	C33	C32	119,5(4)
C34	C35	C36	119,6(4)
C15	C16	C17	120,0(4)
C31	C30	C29	109,7(3)
C29	C28	C27	111,1(3)
C35	C34	C33	120,6(4)
C2	C1	O1	123,9(5)

C25	C24	C23	119,4(4)
C15	C19	O4	125,5(6)

Tablica 37. Torzijski kutovi (°) za *Dm5*.

A	B	C	D	Kut/°
O3	C13	C18	C17	178,5(4)
O3	C13	C14	C15	179,3(5)
O3	C12	C11	C10	-172,2(3)
O2	C8	C9	C10	-170,5(3)
O2	C4	C5	C6	-178,1(4)
O2	C4	C3	C2	179,4(4)
O6	C27	C28	C29	-171,0(3)
O6	C23	C22	C21	-179,5(4)
O6	C23	C24	C25	-179,3(4)
O7	C32	C37	C36	-179,3(4)
O7	C32	C33	C34	179,3(4)
O7	C31	C30	C29	-170,7(3)
O1	C1	C2	C3	-0,3(6)
O1	C1	C2	C7	-174,1(5)
O5	C20	C21	C22	2,6(6)
O5	C20	C21	C26	-175,6(5)
C6	C5	C4	C3	-1,8(6)
C6	C7	C2	C3	2,7(5)
C6	C7	C2	C1	176,5(4)
C5	C6	C7	C2	-1,0(5)
C5	C4	O2	C8	-174,2(4)
C5	C4	C3	C2	3,6(5)
C27	O6	C23	C22	3,0(4)
C27	O6	C23	C24	-175,0(4)
C27	C28	C29	C30	-175,6(3)
C17	C18	C13	C14	-3,9(6)
C17	C16	C15	C14	1,2(5)

C17	C16	C15	C19	-178,4(5)
C23	O6	C27	C28	-177,4(4)
C23	C22	C21	C26	0,7(4)
C23	C22	C21	C20	-177,5(4)
C23	C24	C25	C26	-2,7(5)
C32	O7	C31	C30	179,4(4)
C32	C37	C36	C38	179,1(5)
C32	C37	C36	C35	0,2(5)
C32	C33	C34	C35	-0,2(5)
O8	C38	C36	C37	179,6(6)
O8	C38	C36	C35	-1,5(8)
C21	C22	C23	C24	-1,6(5)
C21	C26	C25	C24	1,8(5)
C13	O3	C12	C11	179,5(4)
C13	C18	C17	C16	4,6(5)
C13	C14	C15	C16	-0,5(5)
C13	C14	C15	C19	179,1(5)
C8	O2	C4	C3	9,8(4)
C8	C9	C10	C11	-176,7(3)
O4	C19	C15	C14	176,9(8)
O4	C19	C15	C16	-3,6(9)
C18	C17	C16	C15	-3,3(6)
C18	C13	O3	C12	-175,9(4)
C18	C13	C14	C15	1,8(5)
C9	C8	O2	C4	178,8(4)
C9	C10	C11	C12	-174,7(4)
C4	C5	C6	C7	0,5(6)
C4	C3	C2	C7	-4,1(5)
C4	C3	C2	C1	-177,7(4)
C25	C26	C21	C22	-0,8(5)
C25	C26	C21	C20	177,4(4)

C25	C24	C23	C22	2,6(5)
C31	O7	C32	C37	4,7(4)
C31	O7	C32	C33	-175,4(4)
C31	C30	C29	C28	-175,3(3)
C37	C32	C33	C34	-0,8(5)
C37	C36	C35	C34	-1,2(5)
C36	C37	C32	C33	0,8(5)
C36	C35	C34	C33	1,2(5)
C12	O3	C13	C14	6,5(4)
C38	C36	C35	C34	180,0(5)

8.1.3. Dialdehid Dm6

Tablica 38. Frakcijske koordinate nevodikovih atoma ($\times 10^4$) i ekvivalentni izotropni temperaturni koeficijenti $U(\text{eq})$ ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) za spoj Dm6.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i>(eq)
O1	6842,5(16)	4139,9(12)	8737,6(8)	42,1(3)
C4	6453(2)	5372,4(17)	7857,2(12)	35,8(3)
C1	9978(2)	629,8(17)	9431,9(12)	37,0(3)
C3	8295(2)	3051,3(17)	8446,1(12)	38,0(3)
C5	7502(2)	5785,3(17)	6744,4(12)	38,6(3)
C9	4873(2)	6258,4(18)	8155,4(13)	40,5(3)
C6	6933(2)	7069,9(17)	5917,5(12)	41,6(3)
C2	8390(2)	1807,1(17)	9565,3(12)	37,2(3)
C8	4311(2)	7512,6(19)	7321,4(14)	46,5(4)
C7	5315(3)	7911,4(19)	6195,9(14)	47,0(4)
C10	8047(3)	7518(2)	4729,0(13)	53,6(4)
O2A	9617(4)	7051(4)	4467(2)	70,0(8)
O2B	7666(5)	8556(3)	3927(2)	72,6(9)

Tablica 39. Frakcijske koordinate vodikovih atoma ($\text{\AA} \times 10^4$) i ekvivalentni izotropni temperaturni koeficijenti $U(\text{eq})$ ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) za spoj Dm6.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i>(eq)
-------------	-----------------	-----------------	-----------------	---------------------

H1A	11589,76	1512,54	9417,25	44
H1B	9421,19	-197,99	8579,42	44
H3A	9890,06	3927,05	8384,93	46
H3B	7620	2241,21	7591,17	46
H5	8596,58	5201,9	6545,36	46
H9	4184,96	5997,96	8932,37	49
H2A	6785,52	920,32	9592,53	45
H2B	8958,35	2638,64	10415,97	45
H8	3226,32	8104,73	7523,54	56
H7	4903,2	8756,35	5615,19	56
H10	7454,54	8243,99	4120,56	64
H10A	9166,7	6931,51	4586,43	64

Tablica 40. Anizotropni temperaturni faktori ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) za *Dm6*.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
O1	50,4(5)	45,9(5)	45,5(5)	16,6(4)	15,7(4)	32,3(4)
C4	37,3(6)	33,6(6)	39,5(6)	6,5(5)	3,6(5)	16,8(5)
C1	39,5(7)	35,1(6)	41,7(7)	6,6(5)	8,4(5)	18,8(5)
C3	41,2(7)	36,2(6)	44,7(7)	7,4(5)	10,9(5)	22,2(5)
C5	42,0(7)	37,0(6)	40,2(7)	3,0(5)	5,3(5)	18,9(5)
C9	39,4(7)	41,9(7)	46,1(7)	8,0(5)	8,4(5)	20,5(5)
C6	48,3(7)	36,9(6)	37,7(7)	3,8(5)	1,9(5)	14,2(6)
C2	40,4(7)	35,2(6)	42,4(7)	7,5(5)	8,4(5)	20,2(5)
C8	47,9(8)	46,6(7)	54,4(8)	9,7(6)	6,9(6)	28,9(6)
C7	54,7(8)	42,1(7)	49,1(8)	12,7(6)	2,0(6)	24,6(6)
C10	66,2(10)	52,4(8)	42,7(8)	9,8(6)	8,8(7)	20,7(7)
O2A	82,1(16)	97,0(18)	55,5(13)	23,7(11)	30,7(11)	53,2(14)
O2B	101(2)	62,7(15)	49,6(13)	25,2(11)	9,9(12)	21,1(13)

Tablica 41. Vezne udaljenosti nevodikovih atoma.

Atom	Atom	Udaljenost/ $\text{\AA}$
O1	C4	1,3621(14)

O1	C3	1,4365(14)
C4	C5	1,3831(18)
C4	C9	1,3967(17)
C1	C1¹	1,524(2)
C1	C2	1,5221(16)
C3	C2	1,5070(16)
C5	C6	1,3956(18)
C9	C8	1,3806(18)
C6	C7	1,3886(19)
C6	C10	1,4758(19)
C8	C7	1,380(2)
C10	O2A	1,186(3)
C10	O2B	1,199(3)
$i = 2-x, -y, 2-z$		

Tablica 42. Vezni kutovi (°) za *Dm6*.

Atom	Atom	Atom	Kut/°
O1	C4	C5	125,02(11)
O1	C4	C9	114,86(10)
C5	C4	C9	120,12(11)
C2	C1	C1¹	111,93(12)
O1	C3	C2	106,78(9)
C4	C5	C6	119,17(12)
C8	C9	C4	120,03(12)
C5	C6	C10	119,45(12)
C7	C6	C5	120,66(12)
C7	C6	C10	119,89(12)
C3	C2	C1	113,02(10)
C7	C8	C9	120,40(12)
C8	C7	C6	119,58(12)
O2A	C10	C6	125,68(16)
O2B	C10	C6	125,83(19)

$$i = 2-x, -y, 2-z$$

Tablica 43. Torizijski kutovi (°) za *Dm6*.

A	B	C	D	Kut/°
C4	O1	C3	C2	-179,22(10)
C1a	C1	C2	C3	-179,41(10)
O1	C4	C5	C6	179,57(11)
C2	C1	C1a	C2a	-180,00(9)
C3	O1	C4	C9	175,00(11)
C1	C2	C3	O1	-177,13(10)
O1	C4	C9	C8	-178,91(11)
C4	C5	C6	C10	179,96(11)
C10	C6	C7	C8	-178,86(13)
C5	C4	C9	C8	1,60(19)
C5	C6	C7	C8	1,8(2)
C3	O1	C4	C5	-5,54(17)
C9	C4	C5	C6	-1,00(18)
C4	C5	C6	C7	-0,70(19)
C6	C7	C8	C9	-1,2(2)
C5	C6	C10	O2A	-9,0(3)
C7	C8	C9	C4	-0,5(2)
$i = 2-x, 1-y, 3-z$				

Tablica 44. Okupancija atoma za spoj *Dm6*

Atom	Okupancija
H10	0,512(3)
O2B	0,488(3)
H10A	0,488(3)
O2A	0,512(3)

8.1.4. Dialdehid *Do6*

Tablica 45. Frakcijske koordinate nevodikovih atoma ($\times 10^4$) i ekvivalentni izotropni temperaturni koeficijenti $U(\text{eq})$ ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) za spoj *Do6*.

Atom	x	y	z	$U(\text{eq})$
O4	6635,3(11)	9077,4(8)	-1719,5(6)	68,3(3)
O2	-1120,1(10)	6104,0(8)	6821,4(6)	69,2(3)
O3	4650,2(13)	7806,9(10)	1562,0(8)	82,5(3)
C12	7291,0(14)	8364,7(10)	95,3(9)	51,9(3)
O1	-857,0(15)	7255,1(13)	3494,9(8)	105,2(4)
C2	772,5(14)	6669,7(10)	4977,9(9)	53,6(3)
C7	618,7(14)	6266,2(10)	6173,5(9)	54,2(3)
C17	7948,5(15)	8782,2(10)	-1093,3(9)	53,9(3)
C11	5319,8(16)	8274,3(11)	607,2(10)	62,0(3)
C10	-3965,7(16)	5025,1(11)	9769,1(9)	60,3(3)
C13	8545,9(17)	8021,9(11)	789,0(9)	61,4(3)
C3	2503,5(16)	6866,4(11)	4254,6(9)	60,4(3)
C9	-3443,2(16)	5499,6(12)	8475,4(9)	63,2(3)
C6	2190,5(17)	6070,5(12)	6615,1(10)	65,8(3)
C1	-853,3(17)	6865,1(14)	4482,6(10)	72,1(3)
C8	-1400,0(16)	5575,7(11)	8014,4(9)	63,0(3)
C20	5873,3(19)	9882,6(12)	-4771,8(10)	71,0(3)
C15	11017,8(17)	8509,9(13)	-837,2(12)	75,2(4)
C5	3883,9(17)	6276,0(13)	5870,1(11)	73,7(3)
C16	9819,4(17)	8855,5(12)	-1555,2(10)	66,8(3)
C18	7191,6(18)	9432,9(12)	-2961,0(9)	68,7(3)
C4	4053,6(16)	6669,8(13)	4689,1(11)	70,7(3)
C14	10394,7(17)	8095,8(13)	332,3(11)	72,0(3)
C19	5467,6(19)	9600,2(13)	-3429,4(10)	73,2(4)

Tablica 46. Frakcijske koordinate vodikovih atoma ($\text{\AA} \times 10^4$) i ekvivalentni izotropni temperaturni koeficijenti $U(\text{eq})$ ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) za spoj *Do6*.

Atom	x	y	z	$U(\text{eq})$
H11	4525,84	8607,76	151,95	74
H10A	-3448,65	5566,19	10261,76	72
H10B	-3444,44	4198,11	9837,26	72
H13	8120,48	7737,66	1576,37	74
H3	2609,49	7136,18	3461,67	72
H9A	-3944,33	4949,62	7982,39	76
H9B	-3986,36	6319,49	8406,1	76
H6	2103,03	5803,03	7406,96	79
H1	-1981,03	6669,25	4978,57	87
H8A	-863,44	6097,89	8512,96	76
H8B	-839,55	4753,34	8012,63	76
H20A	6544,55	9186,58	-5180,17	85
H20B	6643,72	10610,58	-4957,41	85
H15	12273,93	8557,49	-1149,41	90
H5	4935,49	6146,58	6169,25	88
H16	10263,94	9135,15	-2342,01	80
H18A	7972	8792,05	-3388,94	82
H18B	7868,15	10204,14	-3061,89	82
H4	5206,02	6799,41	4196,56	85
H14	11220,56	7869,35	805,54	86
H19A	4739,53	10276,6	-3024,4	88
H19B	4750,3	8847,41	-3249,42	88

Tablica 47. Anizotropni temperaturni faktori ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) za *Do6*.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
O4	65,1(5)	98,4(6)	43,7(4)	12,9(4)	-20,5(4)	4,6(4)
O2	49,7(4)	107,4(6)	43,8(4)	16,3(4)	1,0(3)	-6,6(4)
O3	71,7(6)	113,5(7)	55,1(5)	12,8(5)	-0,2(4)	-12,7(5)
C12	55,4(6)	59,7(6)	43,1(5)	2,7(4)	-16,6(4)	-4,6(4)

O1	82,4(7)	175,7(11)	57,2(5)	26,4(6)	-21,8(5)	9,9(7)
C2	49,7(6)	65,3(6)	42,4(5)	2,3(4)	-3,7(4)	-2,0(4)
C7	47,2(5)	67,9(6)	43,1(5)	2,8(4)	-1,1(4)	-3,7(4)
C17	58,0(6)	62,3(6)	44,5(5)	4,0(4)	-18,8(4)	-1,6(5)
C11	58,2(6)	80,4(7)	49,0(6)	1,7(5)	-15,5(5)	-4,5(5)
C10	62,2(7)	66,3(6)	45,9(6)	3,0(5)	1,9(5)	-8,4(5)
C13	66,7(7)	75,2(7)	46,6(6)	7,5(5)	-23,2(5)	-3,6(5)
C3	56,6(6)	73,4(7)	44,8(5)	6,2(5)	1,3(4)	-4,3(5)
C9	60,3(7)	77,8(7)	45,1(6)	3,8(5)	2,2(5)	-10,8(5)
C6	59,2(7)	88,3(8)	48,4(6)	8,7(5)	-10,7(5)	-0,3(6)
C1	53,9(6)	110,1(10)	49,4(6)	6,1(6)	-7,0(5)	1,8(6)
C8	61,9(7)	78,6(7)	41,9(5)	8,0(5)	1,2(5)	-5,4(5)
C20	92,5(9)	78,2(8)	47,4(6)	1,5(5)	-28,0(6)	11,1(6)
C15	51,7(7)	102,9(10)	72,4(8)	1,4(7)	-16,7(6)	-5,9(6)
C5	49,9(7)	101,0(9)	70,3(8)	4,7(6)	-14,6(5)	-0,4(6)
C16	62,3(7)	86,2(8)	50,2(6)	8,7(5)	-10,1(5)	-8,3(6)
C18	82,4(8)	84,1(8)	41,2(6)	7,6(5)	-19,4(5)	5,7(6)
C4	46,7(6)	93,8(9)	64,3(7)	5,9(6)	2,0(5)	-5,6(5)
C14	60,8(7)	96,4(9)	66,1(7)	5,1(6)	-31,0(6)	-0,2(6)
C19	89,9(9)	87,4(8)	48,1(6)	2,7(5)	-29,3(6)	9,3(7)

Tablica 48. Vezne udaljenosti nevodikovih atoma.

Atom	Atom	Udaljenost/Å
O4	C17	1,3630(12)
O4	C18	1,4310(12)
O2	C7	1,3585(12)
O2	C8	1,4328(12)
O3	C11	1,1941(13)
C12	C17	1,4019(14)
C12	C11	1,4647(15)
C12	C13	1,3921(14)
O1	C1	1,1921(14)

C2	C7	1,4018(13)
C2	C3	1,3898(15)
C2	C1	1,4583(16)
C7	C6	1,3869(16)
C17	C16	1,3847(16)
C10	C10¹	1,521(2)
C10	C9	1,5182(14)
C13	C14	1,3685(17)
C3	C4	1,3676(17)
C9	C8	1,5049(16)
C6	C5	1,3787(17)
C20	C20²	1,522(2)
C20	C19	1,5214(16)
C15	C16	1,3797(17)
C15	C14	1,3779(17)
C5	C4	1,3818(16)
C18	C19	1,5061(17)

Tablica 49. Vezni kutovi (°) za *Do6*.

Atom	Atom	Atom	Kut/°
C17	O4	C18	118,89(9)
C7	O2	C8	119,26(8)
C17	C12	C11	121,12(9)
C13	C12	C17	118,92(10)
C13	C12	C11	119,96(9)
C7	C2	C1	120,91(9)
C3	C2	C7	119,26(10)
C3	C2	C1	119,83(10)
O2	C7	C2	115,58(9)
O2	C7	C6	124,79(9)
C6	C7	C2	119,63(9)
O4	C17	C12	115,37(10)

O4	C17	C16	124,72(10)
C16	C17	C12	119,91(10)
O3	C11	C12	125,26(11)
C9	C10	C10¹	112,12(12)
C14	C13	C12	121,14(10)
C4	C3	C2	121,11(10)
C8	C9	C10	112,65(10)
C5	C6	C7	119,44(10)
O1	C1	C2	125,43(12)
O2	C8	C9	106,35(9)
C19	C20	C20²	111,92(14)
C14	C15	C16	121,46(11)
C6	C5	C4	121,48(11)
C15	C16	C17	119,38(11)
O4	C18	C19	106,85(10)
C3	C4	C5	119,09(10)
C13	C14	C15	119,19(10)
C18	C19	C20	112,22(11)
<i>i</i> = -1-x, 1-y, 2-z; <i>ii</i> = 1-x, 2-y, -1-z			

Tablica 50. Torzijski kutovi (°) za *Do6*.

A	B	C	D	Kut/°
O4	C17	C16	C15	-178,89(11)
O4	C18	C19	C20	-175,52(10)
O2	C7	C6	C5	-179,53(12)
C12	C17	C16	C15	0,28(19)
C12	C13	C14	C15	-0,4(2)
C2	C7	C6	C5	-0,01(19)
C2	C3	C4	C5	-0,38(19)
C7	O2	C8	C9	-179,04(9)
C7	C2	C3	C4	0,17(18)
C7	C2	C1	O1	176,68(14)

C7	C6	C5	C4	-0,2(2)
C17	O4	C18	C19	175,55(10)
C17	C12	C11	O3	171,56(11)
C17	C12	C13	C14	0,51(17)
C11	C12	C17	O4	-0,60(15)
C11	C12	C17	C16	-179,84(10)
C11	C12	C13	C14	179,92(11)
C10 ¹	C10	C9	C8	178,96(12)
C10	C9	C8	O2	-176,56(9)
C13	C12	C17	O4	178,80(10)
C13	C12	C17	C16	-0,44(17)
C13	C12	C11	O3	-7,83(18)
C3	C2	C7	O2	179,59(10)
C3	C2	C7	C6	0,03(17)
C3	C2	C1	O1	-4,3(2)
C6	C5	C4	C3	0,4(2)
C1	C2	C7	O2	-1,39(16)
C1	C2	C7	C6	179,05(11)
C1	C2	C3	C4	-178,86(12)
C8	O2	C7	C2	173,82(10)
C8	O2	C7	C6	-6,65(17)
C20 ²	C20	C19	C18	-177,01(13)
C16	C15	C14	C13	0,2(2)
C18	O4	C17	C12	-175,94(10)
C18	O4	C17	C16	3,26(17)
C14	C15	C16	C17	-0,2(2)
<i>i</i> = -1- <i>x</i> , 1- <i>y</i> , 2- <i>z</i> ; <i>ii</i> = 1- <i>x</i> , 2- <i>y</i> , -1- <i>z</i>				

8.1.5. Dialdehid Do7

Tablica 51. Frakcijske koordinate nevodikovih atoma ($\times 10^4$) i ekvivalentni izotropni temperaturni koeficijenti $U(\text{eq})$ ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) za spoj Do7.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> (eq)
C15	6486,6(16)	6164(2)	6598,2(10)	29,1(4)
C20	5498,8(17)	6991(3)	6302,5(11)	37,6(5)
C19	4901,7(17)	7820(3)	6722,3(11)	39,8(5)
C18	5261,7(17)	7838(3)	7434,1(11)	36,3(5)
C17	6222,5(16)	6964(3)	7731,5(10)	30,7(4)
C16	6843,1(15)	6106(2)	7322,0(10)	28,3(4)
C14	6888,6(17)	5575(3)	5491,9(9)	33,9(5)
C13	7881,0(17)	5008(3)	5224,8(10)	32,0(5)
C12	7653,8(18)	5156(3)	4439,7(11)	35,4(5)
C11	8618,0(17)	4557(3)	4142,1(10)	35,8(5)
C10	8442,7(18)	4906(3)	3373,4(10)	35,2(5)
C9	9355,8(16)	4138(3)	3065,4(10)	35,5(5)
C8	9282,9(17)	4635(3)	2318,9(10)	39,1(5)
C3	8015,2(16)	4395(3)	1221,8(9)	29,3(4)
C4	8799,2(18)	5004(3)	870,6(11)	34,9(5)
C5	8493,4(18)	5250(3)	160,2(11)	37,0(5)
C6	7430(2)	4914(3)	-205,0(10)	38,5(5)
C7	6654,1(17)	4331(3)	143,7(10)	35,0(5)
C2	6932,2(16)	4061(3)	856,4(10)	30,2(4)
C1	6088,5(16)	3421(3)	1212,7(11)	35,7(5)
C21	7849,6(17)	5143(3)	7651,5(11)	35,9(5)
O1	5173,9(12)	2923(2)	914,4(8)	47,8(4)
O4	8234,6(14)	5102(2)	8269,3(7)	46,4(4)
O3	7159,0(12)	5383,9(19)	6232,6(7)	34,2(4)
O2	8239,9(11)	4062(2)	1912,1(7)	33,8(4)

Tablica 52. Frakcijske koordinate vodikovih atoma ($\text{\AA} \times 10^4$) i ekvivalentni izotropni temperaturni koeficijenti $U(\text{eq})$ ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) za spoj *Do7*.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> (eq)
H17	6467,2(16)	6943(3)	8220,4(10)	36,8(5)
H18	4853,0(17)	8442(3)	7713,3(11)	43,5(6)

H19	4228,1(17)	8392(3)	6516,1(11)	47,8(6)
H20	5232,9(17)	6989(3)	5815,0(11)	45,1(6)
H7	5919,6(17)	4111(3)	-105,5(10)	42,0(6)
H6	7235(2)	5082(3)	-691,4(10)	46,2(6)
H5	9026,9(18)	5658(3)	-79,2(11)	44,4(6)
H4	9533,2(18)	5248(3)	1115,3(11)	41,9(6)
H14a	6703,7(17)	6816(3)	5364,9(9)	40,7(6)
H14b	6242,0(17)	4836(3)	5286,9(9)	40,7(6)
H13a	8522,3(17)	5755(3)	5433,4(10)	38,4(6)
H13b	8068,7(17)	3775(3)	5363,7(10)	38,4(6)
H12a	6996,8(18)	4437(3)	4235,6(11)	42,5(6)
H12b	7479,5(18)	6395(3)	4305,5(11)	42,5(6)
H11a	9295,8(17)	5172(3)	4386,7(10)	43,0(6)
H11b	8733,8(17)	3280(3)	4226,6(10)	43,0(6)
H10a	7726,1(18)	4395(3)	3133,3(10)	42,2(6)
H10b	8405,6(18)	6192(3)	3293,0(10)	42,2(6)
H9a	10077,6(16)	4537(3)	3344,8(10)	42,6(6)
H9b	9333,4(16)	2841(3)	3099,8(10)	42,6(6)
H8a	9352,5(17)	5925(3)	2278,3(10)	46,9(6)
H8b	9891,6(17)	4072(3)	2150,5(10)	46,9(6)
H1	6268,0(16)	3394(3)	1703,6(11)	42,8(6)
H21	8224,5(17)	4510(3)	7360,8(11)	43,1(6)

Tablica 53. Anizotropni temperaturni faktori ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) za *Do7*.

Atom	U₁₁	U₂₂	U₃₃	U₁₂	U₁₃	U₂₃
C15	31,6(10)	26,4(9)	32,3(10)	-1,7(7)	13,7(8)	-2,1(7)
C20	36,9(11)	41,6(12)	34,1(10)	7,2(9)	7,9(8)	2,9(9)
C19	34,7(11)	41,2(12)	44,6(12)	10,4(9)	11,1(9)	4,4(9)
C18	38,0(11)	31,6(10)	45,0(12)	4,0(8)	21,4(9)	0,0(8)
C17	33,1(10)	29,9(10)	31,9(9)	-4,3(8)	13,2(8)	-2,6(8)
C16	28,7(9)	25,9(9)	32,3(10)	-3,3(7)	11,3(8)	-0,8(7)
C14	40,5(11)	37,4(11)	25,5(10)	4,6(9)	11,1(8)	2,0(8)

C13	34,1(11)	32,4(10)	31,4(11)	1,6(8)	11,5(8)	0,2(8)
C12	37,7(11)	39,8(11)	30,2(10)	6,5(8)	10,4(8)	0,7(8)
C11	36,5(11)	42,3(12)	30,2(10)	6,5(9)	10,7(8)	2,6(9)
C10	42,2(12)	34,7(11)	30,2(10)	5,1(8)	11,4(9)	1,6(8)
C9	30,4(10)	50,8(13)	25,3(9)	0,9(9)	6,5(8)	-0,6(9)
C8	30,7(10)	56,7(13)	30,5(11)	-7,4(9)	8,2(8)	-1,2(9)
C3	35,1(10)	29,1(9)	25,0(9)	0,5(8)	9,6(8)	-0,7(7)
C4	36,7(11)	36,6(11)	34,1(11)	-2,9(8)	13,5(9)	0,0(8)
C5	43,2(12)	37,8(11)	33,6(11)	-0,9(9)	16,3(9)	2,9(8)
C6	51,7(13)	37,6(11)	26,4(10)	2,4(9)	9,3(9)	1,1(8)
C7	38,5(11)	31,5(10)	33,5(10)	3,8(8)	5,2(8)	-0,8(8)
C2	32,3(10)	27,8(10)	31,4(10)	0,6(7)	8,8(8)	-3,2(7)
C1	29,8(11)	39,7(11)	38,4(11)	0,0(8)	9,6(8)	-0,3(9)
C21	32,6(11)	41,1(12)	36,5(11)	1,4(8)	13,1(8)	-1,7(8)
O1	33,4(8)	57,4(10)	52,7(9)	-5,0(7)	9,8(7)	0,4(8)
O4	45,6(9)	63,1(11)	29,6(8)	11,4(7)	6,7(6)	-0,1(7)
O3	36,8(8)	41,0(8)	26,9(7)	9,5(6)	11,7(6)	1,3(6)
O2	28,8(7)	47,3(9)	24,7(7)	-8,7(6)	5,1(5)	0,5(6)

Tablica 54. Vezne udaljenosti nevodikovih atoma.

Atom	Atom	Udaljenost/Å
C15	C20	1,387(3)
C15	C16	1,406(3)
C15	O3	1,359(2)
C20	C19	1,385(3)
C19	C18	1,383(3)
C18	C17	1,378(3)
C17	C16	1,401(3)
C16	C21	1,469(3)
C14	C13	1,510(3)
C14	O3	1,440(2)
C13	C12	1,525(3)

C12	C11	1,519(3)
C11	C10	1,516(3)
C10	C9	1,520(3)
C9	C8	1,512(3)
C8	O2	1,432(2)
C3	C4	1,398(3)
C3	C2	1,401(3)
C3	O2	1,360(2)
C4	C5	1,389(3)
C5	C6	1,380(3)
C6	C7	1,380(3)
C7	C2	1,395(3)
C2	C1	1,472(3)
C1	O1	1,217(3)
C21	O4	1,213(3)

Tablica 55. Vezni kutovi (°) za *Do7*.

Atom	Atom	Atom	Kut/°
C16	C15	C20	119,52(17)
O3	C15	C20	124,26(17)
O3	C15	C16	116,22(16)
C19	C20	C15	119,61(19)
C18	C19	C20	121,65(19)
C17	C18	C19	118,93(18)
C16	C17	C18	120,83(18)
C17	C16	C15	119,36(17)
C21	C16	C15	120,80(17)
C21	C16	C17	119,84(17)
O3	C14	C13	107,93(16)
C12	C13	C14	111,07(16)
C11	C12	C13	113,22(17)
C10	C11	C12	113,03(17)

C9	C10	C11	112,70(17)
C8	C9	C10	114,33(18)
O2	C8	C9	108,93(16)
C2	C3	C4	119,81(18)
O2	C3	C4	123,79(18)
O2	C3	C2	116,39(16)
C5	C4	C3	119,27(19)
C6	C5	C4	121,35(19)
C7	C6	C5	119,30(19)
C2	C7	C6	120,97(19)
C7	C2	C3	119,30(18)
C1	C2	C3	121,01(17)
C1	C2	C7	119,69(18)
O1	C1	C2	123,77(19)
O4	C21	C16	124,48(18)
C14	O3	C15	118,08(15)
C3	O2	C8	117,84(15)

Tablica 56. Torzijski kutovi (°) za *Do7*.

A	B	C	D	Kut/°
C15	C20	C19	C18	-0,4(3)
C15	C16	C17	C18	1,0(2)
C15	C16	C21	O4	176,48(19)
C15	O3	C14	C13	166,12(18)
C20	C19	C18	C17	-1,9(3)
C19	C18	C17	C16	1,5(2)
C18	C17	C16	C21	-178,40(19)
C17	C16	C21	O4	-4,1(2)
C14	C13	C12	C11	-178,59(18)
C13	C12	C11	C10	-173,17(18)
C12	C11	C10	C9	-174,16(18)
C11	C10	C9	C8	-173,30(18)

C10	C9	C8	O2	-58,4(2)
C9	C8	O2	C3	179,81(17)
C8	O2	C3	C4	10,6(2)
C8	O2	C3	C2	-170,69(19)
C3	C4	C5	C6	0,4(2)
C3	C2	C7	C6	0,3(2)
C3	C2	C1	O1	-171,5(2)
C4	C5	C6	C7	0,4(2)
C5	C6	C7	C2	-0,7(2)
C6	C7	C2	C1	-179,4(2)
C7	C2	C1	O1	8,2(2)

8.1.6. Inkluzijski makrociklički spoj $pDo7 \times BENZ$

Tablica 57. Frakcijske koordinate nevodikovih atoma ($\times 10^4$) i ekvivalentni izotropni temperaturni koeficijenti $U(eq)$ ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) za spoj $pDo7 \times BENZ$.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i>(eq)
O2	9772,8(19)	2410,3(10)	3756,1(12)	68,2(6)
C13	7505(3)	2361,4(16)	4350,0(17)	64,5(7)
C20	11990(3)	2317,9(16)	3160,8(16)	64,9(7)
O1	327,1(18)	2531,6(10)	6140,3(12)	67,7(6)
C11	5052(2)	2367,9(17)	4962,7(15)	64,5(8)
C10	3858(3)	2801,7(17)	5243,6(17)	66,7(8)
C7	-772(3)	2858,0(16)	6459,5(16)	62,5(7)
C14	8625(3)	2799,6(16)	4017,9(17)	66,0(7)
C12	6267(3)	2768,0(16)	4641,4(17)	64,0(7)
C2	-1883(3)	2478,2(16)	6744,7(16)	62,4(7)
C15	10895(3)	2714,6(17)	3424,7(17)	65,8(8)
C8	1510(3)	2901,2(16)	5867,2(18)	66,1(8)
C9	2587(3)	2431,0(16)	5560,5(17)	64,1(7)
C18	13299(3)	3260,1(19)	2769(2)	83,2(10)
C5	-2024(4)	3806,8(18)	6832(2)	82,7(9)

C3	-3057(3)	2789,5(17)	7060,5(18)	69,0(8)
C16	10989(3)	3380,4(18)	3345,8(19)	74,9(9)
N2	12821(2)	1267,4(14)	2898,4(15)	72,1(7)
C17	12184(3)	3648,1(19)	3009(2)	83,0(10)
C21	11888(3)	1621,0(16)	3203,6(16)	65,5(8)
C1	-1809(3)	1780,2(15)	6726,7(16)	62,1(7)
C19	13192(3)	2614,0(18)	2842,0(18)	73,0(9)
C4	-3132(3)	3441,0(19)	7106(2)	83,8(10)
C6	-841(3)	3523,4(17)	6515(2)	77,3(9)
N1	-2763(2)	1437,3(13)	7041,5(15)	69,1(7)
C22A	-2671(3)	761,4(17)	7027,3(18)	69,4(8)
C27	12696(3)	594,8(17)	2936,7(17)	68,7(8)
C31	14071(5)	247(3)	2966(4)	80,0(15)
C30	11442(5)	254(3)	2965(4)	74,9(14)
C26	-4053(5)	420(3)	7019(4)	84,8(16)
C25	-1419(5)	408(3)	7031(4)	73,9(14)
C27A	12696(3)	594,8(17)	2936,7(17)	68,7(8)
C22	-2671(3)	761,4(17)	7027,3(18)	69,4(8)
C24	-3121(8)	430(5)	7716(4)	80(2)
C23	-2089(7)	411(4)	6469(4)	61,1(17)
C29	12121(7)	246(4)	3519(5)	61,8(17)
C28	13144(9)	236(4)	2270(4)	74(2)
C39	7237(5)	562,8(18)	4583(3)	75,2(18)
C40	6862(5)	-6(2)	4953(3)	79,7(19)
C41	7235(5)	-596,5(18)	4635(3)	83(2)
C42	7983(5)	-617,6(18)	3947(3)	77(2)
C43	8359(5)	-49(2)	3577(3)	87(2)
C38	7986(5)	541,6(19)	3895(3)	78(2)
C37	5997(4)	-56(3)	4088(4)	103(3)
C32	6784(6)	-631(2)	4188(4)	108(3)
C33	8325(6)	-621(2)	4352(4)	102(3)

C34	9078(4)	-37(3)	4416(3)	89(2)
C35	8290(6)	538(2)	4316(4)	102(3)
C36	6750(6)	528(2)	4152(4)	106(3)

Tablica 58. Frakcijske koordinate vodikovih atoma ($\text{\AA} \times 10^4$) i ekvivalentni izotropni temperaturni koeficijenti $U(\text{eq})$ ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) za spoj *pDo7*×*BENZ*.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i>(eq)
H13A	7998,03	2105,57	4807,77	77
H13B	7082,55	2061,09	3920,66	77
H11A	4601,44	2077,78	4529,07	77
H11B	5490,58	2100,16	5423,11	77
H10A	3447,76	3076,02	4783,47	80
H10B	4318,98	3087,39	5679,7	80
H14A	8137,94	3052,44	3555,67	79
H14B	9046,71	3101,73	4445,07	79
H12A	6702,96	3059,95	5076,97	77
H12B	5817,18	3036,58	4184,6	77
H8A	2012,59	3158,81	6320,53	79
H8B	1115,83	3196,89	5426,13	79
H9A	2069,4	2166,39	5118,67	77
H9B	2986,12	2140,82	6006,61	77
H18	14127,39	3445,72	2555,24	100
H5	-2075,03	4261,77	6862,94	99
H3	-3822,59	2538,73	7247,6	83
H16	10242,78	3649,29	3520,21	90
H17	12237,83	4100,52	2944,13	100
H21	11118,45	1428,96	3461,83	79
H1	-1042,41	1576,21	6477,97	75
H19	13953,14	2351,28	2672,36	88
H4	-3937,75	3641,87	7324,37	101
H6	-80,72	3781,68	6335,05	93
H31	14983,41	471,1	2975,9	96

H30	10537	478,71	2982,23	90
H26	-4955,2	652,8	7004,39	102
H25	-496,79	623,4	7030,24	89
H24	-3403,19	666,65	8162,99	96
H23	-1640,91	623,09	6052,3	73
H29	11719,58	471,53	3941,22	74
H28	13458,99	454,12	1817,28	88
H39	6982,54	964,9	4799,08	90
H40	6352,7	8,22	5421,28	96
H41	6979,12	-984,16	4886,54	100
H42	8237,83	-1019,72	3730,66	93
H43	8868,62	-63,05	3108,71	104
H38	8241,36	929,33	3643,28	94
H37	4946,83	-62,89	3976,14	124
H32	6271,09	-1029,6	4144,05	130
H33	8861,72	-1013,14	4419,67	122
H34	10128,17	-29,93	4527,87	107
H35	8803,32	936,56	4360,09	123
H36	6212,84	920,07	4084,18	128

Tablica 59. Anizotropni temperaturni faktori ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) za $pDo7 \times BENZ$.

Atom	U₁₁	U₂₂	U₃₃	U₁₂	U₁₃	U₂₃
O2	41,8(9)	93,0(14)	73,5(13)	4,4(10)	22,6(8)	-3,7(8)
C13	41,8(12)	93(2)	60,4(17)	-1,6(13)	15,2(11)	-5,9(11)
C20	41,2(12)	102(2)	52,9(16)	2,7(13)	9,5(10)	-7,9(12)
O1	41,1(9)	93,5(14)	72,2(13)	5,7(10)	21,8(8)	4,5(8)
C11	41,6(12)	98(2)	55,2(17)	2,4(13)	12,8(11)	-2,0(11)
C10	39,0(12)	104(2)	59,0(17)	4,5(14)	16,0(11)	-0,2(12)
C7	44,3(12)	91(2)	53,5(15)	8,9(13)	10,6(11)	7,5(12)
C14	42,0(12)	98(2)	59,2(16)	-9,1(14)	12,1(11)	-6,5(12)

C12	43,3(12)	93(2)	58,1(16)	1,0(13)	15,1(11)	-3,3(12)
C2	36,9(11)	99(2)	52,0(15)	2,9(13)	9,3(10)	7,4(11)
C15	42,6(12)	104(2)	51,4(16)	-2,8(14)	7,8(10)	-9,3(13)
C8	44,1(12)	94(2)	63,1(17)	5,9(14)	17,6(11)	-0,2(12)
C9	40,0(12)	94(2)	60,4(16)	7,9(13)	15,4(11)	2,5(11)
C18	55,6(16)	117(3)	79(2)	10,4(18)	20,1(14)	-25,8(16)
C5	66,6(17)	85(2)	97(2)	-0,7(18)	12,7(16)	17,8(15)
C3	45,7(13)	99(2)	65,2(18)	11,5(15)	17,1(12)	10,0(13)
C16	51,1(14)	107(3)	67,9(19)	4,9(16)	11,2(12)	-9,8(14)
N2	48,8(11)	95,3(19)	76,0(16)	9,6(13)	22,7(11)	1,3(11)
C17	62,2(17)	105(3)	84(2)	4,6(18)	15,7(15)	-25,1(16)
C21	41,2(11)	104(2)	53,0(15)	-2,0(13)	13,1(10)	-10,3(12)
C1	43,1(11)	93(2)	53,3(15)	6,5(12)	16,6(10)	7,5(11)
C19	38,9(12)	122(3)	60,0(17)	-0,8(16)	13,7(11)	-8,4(13)
C4	54,6(15)	116(3)	85(2)	-2,6(19)	22,8(14)	24,1(16)
C6	55,1(15)	93(2)	86(2)	12,1(17)	19,3(14)	4,0(14)
N1	44,3(11)	94,1(18)	72,7(15)	-2,3(12)	23,2(10)	0,2(10)
C22A	47,2(13)	98(2)	67,1(18)	0,2(15)	22,9(12)	3,5(13)
C27	43,5(12)	109(2)	56,4(16)	2,7(15)	16,2(11)	1,8(13)
C31	48(2)	104(4)	93(4)	-5(3)	27(3)	-6(2)
C30	47(2)	99(4)	81(4)	-13(3)	15(2)	-1(2)
C26	50(2)	119(5)	91(4)	1(3)	32(3)	5(3)
C25	42(2)	92(4)	87(4)	6(3)	8(2)	-3(2)
C27A	43,5(12)	109(2)	56,4(16)	2,7(15)	16,2(11)	1,8(13)
C22	47,2(13)	98(2)	67,1(18)	0,2(15)	22,9(12)	3,5(13)
C24	61(4)	152(8)	31(3)	-10(4)	25(3)	0(4)

C23	39(3)	108(6)	39(3)	2(3)	16(3)	-6(3)
C29	46(3)	91(5)	50(4)	-15(3)	13(3)	-15(3)
C28	85(5)	94(6)	48(4)	17(4)	36(4)	24(4)
C39	52(3)	88(5)	85(5)	-11(4)	7(3)	6(3)
C40	57(3)	117(6)	66(4)	-13(3)	10(3)	-2(3)
C41	80(5)	89(5)	82(5)	-2(4)	15(4)	-27(4)
C42	67(4)	93(5)	72(5)	-15(4)	9(3)	-19(3)
C43	54(3)	131(6)	77(5)	-8(4)	17(3)	-3(3)
C38	68(4)	104(5)	66(5)	5(4)	23(3)	1(3)
C37	72(4)	119(7)	115(7)	-13(5)	-4(4)	-11(4)
C32	96(6)	145(8)	86(6)	-40(6)	21(5)	-9(6)
C33	83(6)	131(8)	96(7)	-14(5)	33(5)	20(5)
C34	59(3)	140(7)	73(5)	-6(4)	21(3)	7(4)
C35	120(8)	122(7)	74(6)	3(5)	52(6)	-24(6)
C36	72(5)	131(8)	114(8)	14(6)	3(5)	13(5)

Tablica 60. Vezne udaljenosti nevodikovih atoma.

Atom	Atom	Udaljenost/Å
O2	C14	1,428(3)
O2	C15	1,369(3)
C13	C14	1,517(4)
C13	C12	1,530(3)
C20	C15	1,402(4)
C20	C21	1,456(5)
C20	C19	1,409(3)
O1	C7	1,365(3)
O1	C8	1,437(3)
C11	C10	1,526(4)
C11	C12	1,527(3)

C10	C9	1,532(3)
C7	C2	1,407(4)
C7	C6	1,390(5)
C2	C3	1,401(3)
C2	C1	1,455(4)
C15	C16	1,396(5)
C8	C9	1,513(4)
C18	C17	1,390(5)
C18	C19	1,355(5)
C5	C4	1,381(5)
C5	C6	1,383(4)
C3	C4	1,361(5)
C16	C17	1,394(4)
N2	C21	1,271(4)
N2	C27	1,407(4)
N2	C27A	1,407(4)
C1	N1	1,280(3)
N1	C22A	1,410(4)
N1	C22	1,410(4)
C22A	C26	1,441(6)
C22A	C25	1,353(6)
C27	C31	1,440(6)
C27	C30	1,348(6)
C31	C26¹	1,389(10)
C30	C25¹	1,379(9)
C27A	C29	1,360(8)
C27A	C28	1,432(8)
C22	C24	1,433(8)
C22	C23	1,336(7)
C24	C28¹	1,386(13)
C23	C29¹	1,369(12)

C39	C40	1,3945
C39	C38	1,3943
C40	C41	1,3944
C41	C42	1,3943
C42	C43	1,3945
C43	C38	1,3945
C37	C32	1,3947
C37	C36	1,3942
C32	C33	1,3944
C33	C34	1,3947
C34	C35	1,3945
C35	C36	1,3944
<i>i= 1-x, -y, 1-z</i>		

Tablica 61. Vezni kutovi (°) za *pDo7*×*BENZ*.

Atom	Atom	Atom	Kut/°
C15	O2	C14	117,6(2)
C14	C13	C12	109,3(3)
C15	C20	C21	121,3(2)
C15	C20	C19	117,9(3)
C19	C20	C21	120,7(3)
C7	O1	C8	117,6(2)
C10	C11	C12	110,6(3)
C11	C10	C9	113,5(3)
O1	C7	C2	115,9(3)
O1	C7	C6	124,2(2)
C6	C7	C2	119,9(2)
O2	C14	C13	108,3(2)
C11	C12	C13	113,3(3)
C7	C2	C1	121,2(2)
C3	C2	C7	118,2(3)
C3	C2	C1	120,6(2)

O2	C15	C20	116,2(3)
O2	C15	C16	123,6(3)
C16	C15	C20	120,2(3)
O1	C8	C9	107,2(2)
C8	C9	C10	109,4(2)
C19	C18	C17	119,2(3)
C4	C5	C6	121,3(3)
C4	C3	C2	121,8(3)
C17	C16	C15	119,6(3)
C21	N2	C27	119,8(2)
C21	N2	C27A	119,8(2)
C18	C17	C16	120,7(3)
N2	C21	C20	120,6(2)
N1	C1	C2	120,9(2)
C18	C19	C20	122,4(3)
C3	C4	C5	119,2(3)
C5	C6	C7	119,5(3)
C1	N1	C22A	120,4(2)
C1	N1	C22	120,4(2)
N1	C22A	C26	116,0(3)
C25	C22A	N1	126,4(3)
C25	C22A	C26	117,6(4)
N2	C27	C31	115,4(3)
C30	C27	N2	126,8(3)
C30	C27	C31	117,8(4)
C26¹	C31	C27	119,4(4)
C27	C30	C25¹	122,7(4)
C31¹	C26	C22A	120,3(4)
C22A	C25	C30¹	122,0(4)
N2	C27A	C28	117,0(4)
C29	C27A	N2	127,1(4)

C29	C27A	C28	115,9(5)
N1	C22	C24	116,4(4)
C23	C22	N1	125,9(4)
C23	C22	C24	117,5(6)
C28¹	C24	C22	120,1(6)
C24¹	C28	C27A	120,2(5)
C38	C39	C40	120,0
C41	C40	C39	120,0
C42	C41	C40	120,0
C41	C42	C43	120,0
C38	C43	C42	120,0
C39	C38	C43	120,0
C36	C37	C32	120,0
C33	C32	C37	120,0
C32	C33	C34	120,0
C35	C34	C33	120,0
C36	C35	C34	120,0
C37	C36	C35	120,0
<i>i</i> = 1-x, -y, 1-z			

Tablica 62. Torzijski kutovi (°) za *pDo7*×*BENZ*.

A	B	C	D	Kut/°
O2	C15	C16	C17	179,2(3)
C20	C15	C16	C17	-0,5(4)
O1	C7	C2	C3	-178,5(2)
O1	C7	C2	C1	2,5(4)
O1	C7	C6	C5	178,5(3)
O1	C8	C9	C10	178,8(2)
C11	C10	C9	C8	176,8(2)
C10	C11	C12	C13	179,9(2)
C7	O1	C8	C9	178,8(2)
C7	C2	C3	C4	-0,9(4)

C7	C2	C1	N1	174,8(3)
C14	O2	C15	C20	-178,9(2)
C14	O2	C15	C16	1,3(4)
C14	C13	C12	C11	178,1(2)
C12	C13	C14	O2	179,6(2)
C12	C11	C10	C9	179,0(2)
C2	C7	C6	C5	-1,5(5)
C2	C3	C4	C5	0,2(5)
C2	C1	N1	C22A	-179,4(3)
C2	C1	N1	C22	-179,4(3)
C15	O2	C14	C13	179,2(2)
C15	C20	C21	N2	173,9(3)
C15	C20	C19	C18	-1,4(4)
C15	C16	C17	C18	-1,4(5)
C8	O1	C7	C2	-177,9(2)
C8	O1	C7	C6	2,0(4)
C3	C2	C1	N1	-4,2(4)
N2	C27	C31	C26 ¹	-178,1(4)
N2	C27	C30	C25 ¹	177,4(4)
N2	C27A	C29	C23 ¹	-177,4(5)
N2	C27A	C28	C24 ¹	176,9(6)
C17	C18	C19	C20	-0,5(5)
C21	C20	C15	O2	2,9(4)
C21	C20	C15	C16	-177,3(3)
C21	C20	C19	C18	177,8(3)
C21	N2	C27	C31	-150,3(4)
C21	N2	C27	C30	28,3(5)
C21	N2	C27A	C29	-29,5(6)
C21	N2	C27A	C28	146,8(5)
C1	C2	C3	C4	178,1(3)
C1	N1	C22A	C26	-151,3(4)

C1	N1	C22A	C25	29,6(5)
C1	N1	C22	C24	145,6(4)
C1	N1	C22	C23	-28,3(6)
C19	C20	C15	O2	-177,8(2)
C19	C20	C15	C16	1,9(4)
C19	C20	C21	N2	-5,3(4)
C19	C18	C17	C16	1,9(5)
C4	C5	C6	C7	0,8(5)
C6	C7	C2	C3	1,6(4)
C6	C7	C2	C1	-177,4(3)
C6	C5	C4	C3	-0,1(5)
N1	C22A	C26	C31¹	-177,8(4)
N1	C22A	C25	C30¹	178,4(4)
N1	C22	C24	C28¹	176,4(6)
N1	C22	C23	C29¹	-176,4(5)
C27	N2	C21	C20	-179,3(2)
C31	C27	C30	C25¹	-4,1(8)
C30	C27	C31	C26¹	3,2(7)
C26	C22A	C25	C30¹	-0,7(8)
C25	C22A	C26	C31¹	1,4(7)
C27A	N2	C21	C20	-179,3(2)
C24	C22	C23	C29¹	9,8(9)
C23	C22	C24	C28¹	-9,2(9)
C29	C27A	C28	C24¹	-6,5(9)
C28	C27A	C29	C23¹	6,3(9)
C39	C40	C41	C42	0,0
C40	C39	C38	C43	0,0
C40	C41	C42	C43	0,0
C41	C42	C43	C38	0,0
C42	C43	C38	C39	0,0
C38	C39	C40	C41	0,0

C37	C32	C33	C34	0,0
C32	C37	C36	C35	0,0
C32	C33	C34	C35	0,0
C33	C34	C35	C36	0,0
C34	C35	C36	C37	0,0
C36	C37	C32	C33	0,0
$i = 1-x, -y, 1-z$				

Tablica 63. Okupancija atoma za spoj $pDo7 \times BENZ$.

Atom	Okupancija
C22A	0,6
H31	0,6
C26	0,6
H25	0,6
C24	0,4
H23	0,4
C28	0,4
H39	0,5
C41	0,5
H42	0,5
C38	0,5
H37	0,5
C33	0,5
H34	0,5
C36	0,5
C27	0,6
C30	0,6
H26	0,6
C27A	0,4
H24	0,4
C29	0,4
H28	0,4

C40	0,5
H41	0,5
C43	0,5
H38	0,5
C32	0,5
H33	0,5
C35	0,5
H36	0,5
C31	0,6
H30	0,6
C25	0,6
C22	0,4
C23	0,4
H29	0,4
C39	0,5
H40	0,5
C42	0,5
H43	0,5
C37	0,5
H32	0,5
C34	0,5
H35	0,5

Tablica 64. Podaci maske otapala za spoj $pDo7 \times BENZ$.

Broj	X	Y	Z	Volumen	elektroni	Spoj
1	-0,108	0,000	0,000	248,8	59,5	1,5 C ₆ H ₆
2	-0,965	0,500	0,500	248,8	59,5	1,5 C ₆ H ₆

8.1.7. Inkluzijski makrociklički spoj $pDo5 \times EGC$

Tablica 65. Frakcijske koordinate nevodikovih atoma ($\times 10^4$) i ekvivalentni izotropni temperaturni koeficijenti $U(eq)$ ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) za spoj $pDo5 \times EGC$.

Atom	x	y	z	U(eq)
O1	12443(4)	7717,8(10)	6001,3(16)	63,6(8)
O2	4302(4)	5963,5(11)	7509,4(17)	68,6(9)
N1	16977(5)	7642,1(12)	4616,2(19)	58,8(9)
N2	1179(5)	4367,0(14)	7255(2)	71,3(11)
C2	15036(5)	8226,3(14)	5431(2)	48,9(9)
C3	13456(5)	8253,8(15)	5909(2)	52,6(10)
C1	15504(5)	7660,7(15)	5028(2)	54,0(10)
C13	2801(5)	5892,9(15)	7976(2)	53,5(10)
C23	2660(6)	2885,8(15)	5828(2)	56,2(10)
C14	1731(5)	5340,1(15)	7897(3)	58,5(11)
C20	1760(6)	3886,6(16)	6765(3)	65,2(12)
C19	2209(6)	4856,5(16)	7342(3)	65,0(12)
C9	9868(5)	7103,0(15)	6487(2)	58,1(10)
C7	16114(6)	8759,0(16)	5322(3)	65,7(12)
C8	10816(6)	7730,7(16)	6482(3)	64,0(11)
C4	13025(6)	8809,3(16)	6259(3)	65,3(12)
C12	5439(6)	6529,7(16)	7574(3)	65,6(12)
C10	8179(6)	7103,9(16)	7015(3)	65,9(12)
C18	2310(6)	6336,6(16)	8515(3)	63,9(11)
C24	4200(6)	3215,5(18)	6274(3)	73,8(13)
C11	6988(6)	6502,7(17)	6996(3)	67,5(12)
C21	221(6)	3546,4(18)	6338(3)	74,5(13)
C25	3771(6)	3711,6(18)	6738(3)	79,4(14)
C22	663(6)	3052,9(17)	5875(3)	71,7(13)
C5	14118(6)	9328,4(17)	6124(3)	73,9(13)
C17	777(6)	6221,5(17)	8973(3)	73,9(13)
C6	15679(7)	9310,0(17)	5671(3)	74,1(13)
C15	194(7)	5243,3(17)	8366(3)	82,5(15)
C16	-287(7)	5676,7(19)	8892(3)	92,1(17)

Tablica 66. Frakcijske koordinate vodikovih atoma ($\text{\AA} \times 10^4$) i ekvivalentni izotropni temperaturni koeficijenti $U(\text{eq})$ ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) za spoj $pDo5 \times EGC$.

Atom	x	y	z	$U(\text{eq})$
H1	14715,07	7310,39	5072,95	65
H19	3293,26	4913,39	7050,07	78
H9A	10909,64	6803,74	6685,78	70
H9B	9303,81	6986,98	5945,96	70
H7	17161,43	8746,04	5004,5	79
H8A	9786,61	8028,62	6267,48	77
H8B	11348,36	7852,41	7024,51	77
H4	11996,71	8829,42	6585,22	78
H12A	6129,94	6582,22	8115,47	79
H12B	4518,21	6875,38	7445,67	79
H10A	7230,16	7435,57	6846,79	79
H10B	8783,09	7186,88	7562,43	79
H18	3013,97	6708,84	8563,91	77
H24	5558,82	3101,9	6264,27	89
H11A	6291,06	6430,16	6459	81
H11B	7930,02	6164,3	7137,93	81
H21	-1140,88	3650,4	6360,81	89
H25	4838,77	3928,44	7031,56	95
H22	-405,25	2829,9	5591,54	86
H5	13784,91	9700,71	6345,49	89
H17	461,57	6514,09	9339,24	89
H6	16438	9661,72	5599,08	89
H15	-527,27	4873,84	8320,01	99
H16	-1337,29	5603,69	9196,05	111

Tablica 67. Anizotropni temperaturni faktori ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) za $pDo5 \times EGC$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
O1	63,3(16)	55,1(15)	79(2)	-2,8(13)	33,1(15)	-6,9(12)
O2	67,0(17)	65,5(16)	80(2)	-17,6(14)	35,2(16)	-22,2(13)

N1	61,7(19)	51,4(18)	68(2)	-8,1(15)	24,4(18)	-5,1(14)
N2	71(2)	57,0(19)	93(3)	-21,2(18)	36(2)	-11,8(16)
C2	51(2)	47,7(19)	50(2)	0,4(17)	14,4(18)	0,6(16)
C3	52(2)	46,5(19)	62(3)	5,5(18)	15(2)	-0,7(16)
C1	54(2)	48(2)	63(3)	2,7(18)	19(2)	-3,5(16)
C13	48(2)	53(2)	63(3)	0,7(18)	19(2)	-2,3(16)
C23	62(2)	49(2)	61(3)	-5,7(18)	24(2)	-8,2(17)
C14	55(2)	49(2)	77(3)	-7,5(19)	27(2)	-4,6(16)
C20	62(2)	55(2)	85(3)	-15(2)	31(2)	-5,1(19)
C19	65(3)	55(2)	82(3)	-6(2)	34(2)	-5,4(19)
C9	54(2)	61(2)	62(3)	5,6(19)	16(2)	-5,4(17)
C7	66(2)	56(2)	82(3)	1(2)	34(2)	-3,7(18)
C8	61(2)	67(2)	69(3)	8(2)	29(2)	-2,1(19)
C4	65(2)	57(2)	80(3)	-5(2)	31(2)	3,1(19)
C12	62(2)	64(2)	76(3)	-3(2)	27(2)	-18,2(19)
C10	57(2)	68(2)	77(3)	6(2)	23(2)	-6,3(18)
C18	65(3)	54(2)	78(3)	-8(2)	24(2)	-8,2(18)
C24	56(2)	73(3)	94(4)	-24(2)	17(2)	2(2)
C11	64(3)	73(2)	69(3)	0(2)	25(2)	-9(2)
C21	56(2)	68(2)	106(4)	-22(2)	32(3)	-7,6(19)
C25	65(3)	73(3)	102(4)	-33(3)	19(3)	-8(2)
C22	59(3)	64(2)	98(4)	-22(2)	35(3)	-12,0(19)
C5	77(3)	51(2)	101(4)	-13(2)	37(3)	-1(2)
C17	75(3)	63(2)	91(4)	-19(2)	37(3)	-4(2)
C6	85(3)	50(2)	92(3)	-3(2)	30(3)	-10(2)
C15	83(3)	56(2)	122(4)	-24(2)	60(3)	-17(2)
C16	98(3)	68(3)	127(4)	-26(3)	76(3)	-19(2)

Tablica 68. Vezne udaljenosti nevodikovih atoma.

Atom	Atom	Udaljenost/Å
O1	C3	1,362(4)
O1	C8	1,430(4)

O2	C13	1,354(4)
O2	C12	1,436(4)
N1	C1	1,269(4)
N1	C23¹	1,408(4)
N2	C20	1,417(4)
N2	C19	1,259(4)
C2	C3	1,402(4)
C2	C1	1,457(4)
C2	C7	1,383(4)
C3	C4	1,390(5)
C13	C14	1,389(4)
C13	C18	1,393(5)
C23	C24	1,377(5)
C23	C22	1,376(5)
C14	C19	1,470(5)
C14	C15	1,383(5)
C20	C21	1,374(6)
C20	C25	1,384(5)
C9	C8	1,500(5)
C9	C10	1,518(4)
C7	C6	1,381(5)
C4	C5	1,373(5)
C12	C11	1,506(5)
C10	C11	1,521(5)
C18	C17	1,375(5)
C24	C25	1,383(5)
C21	C22	1,380(5)
C5	C6	1,362(5)
C17	C16	1,372(5)
C15	C16	1,361(5)
<i>i</i> = 2- <i>x</i> , 1- <i>y</i> , 1- <i>z</i>		

Tablica 69. Vezni kutovi (°) za *pDo5*×*EGC*.

Atom	Atom	Atom	Kut/°
C3	O1	C8	117,7(3)
C13	O2	C12	117,9(3)
C1	N1	C23 ¹	121,1(3)
C19	N2	C20	120,4(3)
C3	C2	C1	121,7(3)
C7	C2	C3	118,4(3)
C7	C2	C1	119,9(3)
O1	C3	C2	116,3(3)
O1	C3	C4	124,2(3)
C4	C3	C2	119,5(3)
N1	C1	C2	120,6(3)
O2	C13	C14	116,3(3)
O2	C13	C18	123,7(3)
C14	C13	C18	120,0(3)
C24	C23	N1 ¹	123,3(3)
C22	C23	N1 ¹	118,6(3)
C22	C23	C24	117,8(3)
C13	C14	C19	121,9(3)
C15	C14	C13	118,6(3)
C15	C14	C19	119,5(3)
C21	C20	N2	117,6(3)
C21	C20	C25	118,3(3)
C25	C20	N2	123,9(4)
N2	C19	C14	121,3(3)
C8	C9	C10	109,9(3)
C6	C7	C2	121,9(3)
O1	C8	C9	109,2(3)
C5	C4	C3	120,0(3)
O2	C12	C11	108,1(3)

C9	C10	C11	113,7(3)
C17	C18	C13	119,7(3)
C23	C24	C25	121,5(4)
C12	C11	C10	110,2(3)
C20	C21	C22	121,1(4)
C24	C25	C20	120,2(4)
C23	C22	C21	121,0(4)
C6	C5	C4	121,5(3)
C16	C17	C18	120,3(4)
C5	C6	C7	118,8(3)
C16	C15	C14	121,4(4)
C15	C16	C17	120,0(4)
<i>i</i> = 2-x, 1-y, 1-z			

Tablica 70. Torzijski kutovi (°) za *pDo5*×*EGC*.

A	B	C	D	Kut/°
O1	C3	C4	C5	-179,3(4)
O2	C13	C14	C19	0,4(6)
O2	C13	C14	C15	179,5(4)
O2	C13	C18	C17	-179,1(4)
O2	C12	C11	C10	177,7(3)
N1¹	C23	C24	C25	-176,4(4)
N1¹	C23	C22	C21	176,5(4)
N2	C20	C21	C22	-177,0(4)
N2	C20	C25	C24	176,5(4)
C2	C3	C4	C5	1,2(6)
C2	C7	C6	C5	-1,2(7)
C3	O1	C8	C9	178,3(3)
C3	C2	C1	N1	-178,0(4)
C3	C2	C7	C6	0,2(6)
C3	C4	C5	C6	-2,3(7)
C1	C2	C3	O1	2,6(6)

C1	C2	C3	C4	-177,9(4)
C1	C2	C7	C6	177,9(4)
C13	O2	C12	C11	-179,4(3)
C13	C14	C19	N2	-177,4(4)
C13	C14	C15	C16	0,3(7)
C13	C18	C17	C16	-1,1(7)
C23 ¹	N1	C1	C2	-174,8(4)
C23	C24	C25	C20	0,4(7)
C14	C13	C18	C17	0,7(6)
C14	C15	C16	C17	-0,7(8)
C20	N2	C19	C14	-175,1(4)
C20	C21	C22	C23	0,0(7)
C19	N2	C20	C21	-145,1(4)
C19	N2	C20	C25	39,9(7)
C19	C14	C15	C16	179,5(5)
C9	C10	C11	C12	176,5(4)
C7	C2	C3	O1	-179,8(3)
C7	C2	C3	C4	-0,2(6)
C7	C2	C1	N1	4,3(6)
C8	O1	C3	C2	-179,7(3)
C8	O1	C3	C4	0,8(6)
C8	C9	C10	C11	174,5(4)
C4	C5	C6	C7	2,2(7)
C12	O2	C13	C14	179,9(4)
C12	O2	C13	C18	-0,3(6)
C10	C9	C8	O1	178,3(3)
C18	C13	C14	C19	-179,4(4)
C18	C13	C14	C15	-0,3(6)
C18	C17	C16	C15	1,1(8)
C24	C23	C22	C21	1,8(6)
C21	C20	C25	C24	1,5(7)

C25	C20	C21	C22	-1,7(7)
C22	C23	C24	C25	-2,0(6)
C15	C14	C19	N2	3,5(7)
$i = 2-x, 1-y, 1-z$				

8.1.8. Inkluzijski makrociklički spoj $pDo5 \times Cl_2$

Tablica 71. Frakcijske koordinate nevodikovih atoma ($\times 10^4$) i ekvivalentni izotropni temperaturni koeficijenti $U(eq)$ ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) za spoj $pDo5 \times Cl_2$.

Atom	x	y	z	$U(eq)$
O1	4311(3)	4010,9(8)	7544,6(10)	25,3(4)
N2	2934(3)	7639,1(9)	5327,8(12)	21,3(4)
C12	10867(3)	2239,4(11)	6535,9(14)	22,7(5)
C11	9910(3)	2875,3(11)	6557,9(14)	22,3(4)
C13	13503(3)	1730,6(10)	5949,6(14)	19,9(4)
C20	2586(4)	7103,7(10)	5777,2(14)	21,8(4)
C19	4428(3)	7656,8(10)	4925,8(13)	19,0(4)
C8	5460(4)	3441,7(11)	7632,7(15)	24,1(5)
C14	15088(3)	1766,7(10)	5473,4(13)	19,4(4)
C9	7035(4)	3466,0(11)	7062,7(15)	26,3(5)
C21	544(4)	6932,2(11)	5795,8(16)	27,0(5)
C3	2794(3)	4085,7(10)	8007,7(13)	19,8(4)
C2	1713(4)	4647,8(11)	7906,3(14)	23,4(5)
C10	8208(4)	2856,0(11)	7088,5(15)	25,6(5)
C23	1698(4)	6097,2(11)	6729,9(15)	25,7(5)
C1	2203(4)	5128,2(11)	7344,7(15)	25,0(5)
N1	1117(3)	5618,7(10)	7228,8(13)	27,6(4)
C15	16168(4)	1230,1(11)	5347,2(15)	24,3(5)
C17	14139(4)	638,4(11)	6136,2(16)	27,8(5)
C24	3730(4)	6275,9(12)	6719,8(17)	31,6(6)
C16	15713(4)	666,1(11)	5673,2(16)	28,9(5)
C4	2289(3)	3641,1(10)	8550,8(14)	22,1(4)

C22	118(4)	6435,3(12)	6268,5(16)	29,8(5)
C25	4164(4)	6773,3(12)	6247,1(16)	28,7(5)
C5	730(4)	3758,2(11)	9005,9(16)	27,1(5)
C18	13031(4)	1162,9(11)	6276,0(14)	23,8(5)
C7	158(4)	4748,2(11)	8371,7(19)	34,9(6)
C6	-333(4)	4313,4(12)	8915,6(19)	36,4(6)
O2	12489(2)	2272,2(7)	6051,0(10)	22,9(3)

Tablica 72. Frakcijske koordinate vodikovih atoma ($\text{\AA} \times 10^4$) i ekvivalentni izotropni temperaturni koeficijenti $U(\text{eq})$ ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) za spoj $p\text{Do}5 \times \text{Cl}_2$.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i>(eq)
H12a	11419(3)	2105,6(11)	7086,6(14)	27,2(5)
H12b	9833(3)	1943,5(11)	6298,8(14)	27,2(5)
H11a	10956(3)	3172,1(11)	6781,6(14)	26,7(5)
H11b	9336(3)	3004,2(11)	6007,4(14)	26,7(5)
H19	5214(3)	7304,4(10)	4884,6(13)	22,8(5)
H8a	6143(4)	3393,2(11)	8193,4(15)	28,9(6)
H8b	4541(4)	3093,3(11)	7494,6(15)	28,9(6)
H9a	6347(4)	3545,1(11)	6509,1(15)	31,5(6)
H9b	7993(4)	3801,2(11)	7223,9(15)	31,5(6)
H21	-528(4)	7152,0(11)	5490,3(16)	32,4(6)
H10a	7253(4)	2525,9(11)	6898,2(15)	30,7(6)
H10b	8816(4)	2765,6(11)	7649,2(15)	30,7(6)
H1	3317(4)	5075,2(11)	7070,1(15)	30,0(6)
H15	17222(4)	1251,1(11)	5035,9(15)	29,2(6)
H17	13819(4)	262,3(11)	6356,7(16)	33,3(6)
H24	4802(4)	6060,3(12)	7032,2(17)	38,0(7)
H16	16450(4)	313,0(11)	5583,0(16)	34,7(6)
H4	2993(3)	3266,9(10)	8609,0(14)	26,6(5)
H22	-1245(4)	6325,6(12)	6278,2(16)	35,7(6)
H25	5526(4)	6886,9(12)	6244,5(16)	34,5(6)
H5	400(4)	3463,1(11)	9371,7(16)	32,6(6)

H18	11976(4)	1136,4(11)	6586,3(14)	28,6(6)
H7	-566(4)	5118,8(11)	8313,3(19)	41,9(7)
H6	-1372(4)	4392,0(12)	9220,9(19)	43,7(8)

Tablica 73. Anizotropni temperaturni faktori ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) za $p\text{Do}5 \times \text{Cl}_2$

Atom	U₁₁	U₂₂	U₃₃	U₁₂	U₁₃	U₂₃
O1	23,3(8)	26,1(8)	29,6(9)	7,8(7)	13,5(7)	4,3(7)
N2	19,2(9)	21,5(9)	24,1(9)	2,4(7)	6,5(7)	2,9(7)
C12	19,3(10)	25,0(11)	26,1(11)	-0,7(8)	10,8(9)	-2,4(9)
C11	18,7(10)	24,4(11)	24,8(11)	0,0(8)	6,6(8)	-5,5(8)
C13	16,7(10)	19,9(10)	23,4(10)	-1,1(8)	3,8(8)	-4,1(8)
C20	20,8(11)	20,9(10)	25,8(11)	3,3(8)	10,2(9)	2,8(8)
C19	17,2(10)	19,3(10)	20,7(10)	0,8(8)	4,1(8)	-1,2(8)
C8	20,4(11)	25,6(11)	27,0(11)	4,3(9)	6,4(9)	-0,6(9)
C14	17,9(10)	19,2(10)	21,4(10)	-0,2(8)	4,5(8)	-1,5(8)
C9	20,8(11)	30,3(12)	29,4(12)	2,9(9)	9,0(9)	-0,4(9)
C21	18,6(11)	28,9(12)	34,4(13)	4,5(9)	7,0(9)	8,8(10)
C3	17,2(10)	22,3(10)	21,0(10)	-0,9(8)	5,9(8)	-1,6(8)
C2	22,4(11)	21,9(10)	28,4(11)	2,0(9)	11,1(9)	5,6(9)
C10	19,7(11)	28,1(12)	31,0(12)	1,7(9)	10,3(9)	-2,7(9)
C23	26,4(12)	24,1(11)	29,2(12)	2,6(9)	12,4(9)	5,0(9)
C1	22,2(11)	26,2(11)	29,3(12)	1,6(9)	12,1(9)	4,3(9)
N1	24,8(10)	25,7(10)	34,9(11)	0,9(8)	12,4(8)	8,9(8)
C15	23,6(11)	22,6(11)	29,6(12)	1,5(9)	12,7(9)	-1,0(9)
C17	30,2(12)	18,0(10)	37,7(13)	-2,8(9)	13,3(10)	0,2(9)
C24	22,3(12)	31,2(13)	41,6(14)	4,5(10)	5,4(10)	15,8(11)
C16	28,5(12)	19,7(11)	41,2(14)	4,1(9)	13,7(11)	0,0(10)
C4	18,1(10)	19,6(10)	29,2(11)	2,2(8)	5,2(9)	1,5(9)
C22	19,9(11)	31,8(13)	40,2(14)	0,8(9)	12,3(10)	9,8(11)
C25	20,3(11)	30,5(12)	36,7(13)	0,7(9)	8,4(10)	8,4(10)
C5	26,7(12)	23,4(11)	34,5(13)	0,0(9)	14,2(10)	6,1(9)
C18	21,3(11)	25,5(11)	27,3(11)	-3,4(9)	11,8(9)	-1,7(9)

C7	33,5(14)	20,8(11)	56,9(17)	8,9(10)	26,9(13)	8,9(11)
C6	36,5(14)	29,3(13)	51,6(17)	8,5(11)	31,2(13)	10,6(12)
O2	19,9(8)	21,0(8)	30,8(9)	1,2(6)	12,9(6)	-2,3(6)

Tablica 74. Vezne udaljenosti nevodikovih atoma.

Atom	Atom	Udaljenost/Å
O1	C8	1,440(3)
O1	C3	1,364(3)
N2	C20	1,416(3)
N2	C19	1,274(3)
C12	C11	1,516(3)
C12	O2	1,438(2)
C11	C10	1,532(3)
C13	C14	1,408(3)
C13	C18	1,397(3)
C13	O2	1,372(3)
C20	C21	1,399(3)
C20	C25	1,391(3)
C19	C14¹	1,471(3)
C8	C9	1,512(3)
C14	C15	1,395(3)
C9	C10	1,526(3)
C21	C22	1,386(3)
C3	C2	1,405(3)
C3	C4	1,394(3)
C2	C1	1,465(3)
C2	C7	1,394(3)
C23	N1	1,416(3)
C23	C24	1,395(3)
C23	C22	1,394(3)
C1	N1	1,277(3)
C15	C16	1,387(3)

C17	C16	1,387(3)
C17	C18	1,388(3)
C24	C25	1,388(3)
C4	C5	1,391(3)
C5	C6	1,386(3)
C7	C6	1,377(3)
$i = 2-x, 1-y, 1-z$		

Tablica 75. Vezni kutovi (°) za $pDo5 \times Cl_2$.

Atom	Atom	Atom	Kut/°
C3	O1	C8	117,68(17)
C19	N2	C20	120,25(19)
O2	C12	C11	108,50(18)
C10	C11	C12	109,52(19)
C18	C13	C14	119,8(2)
O2	C13	C14	116,12(19)
O2	C13	C18	124,07(19)
C21	C20	N2	117,8(2)
C25	C20	N2	123,1(2)
C25	C20	C21	118,9(2)
C14¹	C19	N2	120,2(2)
C9	C8	O1	107,97(19)
C19¹	C14	C13	122,22(19)
C15	C14	C13	118,6(2)
C15	C14	C19¹	119,07(19)
C10	C9	C8	110,3(2)
C22	C21	C20	120,1(2)
C2	C3	O1	115,96(19)
C4	C3	O1	123,7(2)
C4	C3	C2	120,4(2)
C1	C2	C3	122,1(2)
C7	C2	C3	118,1(2)

C7	C2	C1	119,8(2)
C9	C10	C11	112,0(2)
C24	C23	N1	124,0(2)
C22	C23	N1	117,1(2)
C22	C23	C24	118,6(2)
N1	C1	C2	120,7(2)
C1	N1	C23	119,9(2)
C16	C15	C14	121,8(2)
C18	C17	C16	121,1(2)
$i = 2-x, 1-y, 1-z$			

Tablica 76. Torzijski kutovi (°) za $pDo5 \times Cl_2$.

A	B	C	D	Kut/°
O1	C8	C9	C10	-176,31(19)
O1	C3	C2	C1	-0,8(2)
O1	C3	C2	C7	-179,5(2)
O1	C3	C4	C5	179,4(2)
N2	C20	C21	C22	-175,9(2)
N2	C20	C25	C24	175,6(2)
N2	C19	C14¹	C13¹	-177,6(2)
N2	C19	C14¹	C15¹	5,4(3)
C12	C11	C10	C9	-174,05(19)
C12	O2	C13	C14	179,96(19)
C12	O2	C13	C18	0,9(2)
C11	C10	C9	C8	-176,6(2)
C13	C14	C15	C16	0,4(3)
C13	C18	C17	C16	-0,2(3)
C20	C21	C22	C23	-0,2(3)
C20	C25	C24	C23	0,2(3)
C19¹	C14	C15	C16	-176,7(2)
C14	C15	C16	C17	0,0(3)
C21	C22	C23	N1	176,6(2)

C21	C22	C23	C24	1,2(3)
C3	C2	C1	N1	175,8(2)
C3	C2	C7	C6	-0,3(3)
C3	C4	C5	C6	0,5(3)
$i = 2-x, 1-y, 1-z$				

8.1.9. Inkluzijski makrociklički spoj $pDo5 \times CO_2$

Tablica 77. Frakcijske koordinate nevodikovih atoma ($\times 10^4$) i ekvivalentni izotropni temperaturni koeficijenti $U(eq)$ ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) za spoj $pDo5 \times CO_2$.

O1	2471,3(17)	2740,5(5)	3932,8(7)	20,5(3)
O2	10689,5(18)	989,8(5)	2480,2(7)	23,4(3)
C3	5062(2)	2133,6(7)	3437,1(10)	19,4(3)
N4	-2101(2)	2652,7(6)	5316,2(8)	19,3(3)
C5	12200(2)	913,0(7)	2013,0(10)	18,1(3)
N6	-3914(2)	613,8(6)	7191,8(9)	24,9(3)
C7	1469(2)	3279,0(7)	4036,9(10)	17,7(3)
C8	9525(2)	1554,6(7)	2376,5(10)	21,3(3)
C9	4106(2)	2767,0(7)	3448,9(10)	20,5(3)
C10	6767(2)	2142,9(7)	2911,1(10)	20,5(3)
C11	-2450(2)	2113,7(7)	5758,6(10)	18,5(3)
C12	7952(3)	1533,8(7)	2949,8(11)	22,2(3)
C13	13305(2)	355,3(7)	2124,5(10)	20,5(3)
C14	-118(2)	3246,9(7)	4512,7(9)	17,7(3)
C15	-870(3)	1777,2(8)	6223,3(11)	23,7(3)
C16	-607(2)	2671,1(7)	4908,1(9)	17,9(3)
C17	-3339(3)	1095,6(7)	6695,2(10)	22,1(3)
C18	-4920(3)	1440,0(7)	6238,3(11)	24,0(4)
C19	-1195(3)	3785,0(7)	4636,6(10)	21,8(3)
C20	14243(3)	1234,2(7)	997,8(11)	23,7(4)
C21	-4491(2)	1942,0(7)	5775,5(10)	22,0(3)
C22	12688(2)	1350,3(7)	1451,6(10)	20,3(3)

C23	-728(3)	4344,9(7)	4310,6(11)	25,9(4)
C24	-2818(3)	125,3(7)	7305,2(11)	22,3(3)
C25	1947(3)	3845,0(7)	3701,4(11)	22,0(3)
C26	848(3)	4368,5(7)	3844,0(11)	25,3(4)
C27	-1303(3)	1272,2(8)	6686,5(11)	26,0(4)
C28	14852(3)	252,6(8)	1655,3(12)	29,2(4)
C29	15331(3)	680,7(8)	1097,1(13)	30,7(4)
O3	5987(17)	525(6)	4432(8)	76(3)
O4	8444(12)	-48(3)	4019(6)	83(2)
C6	7167(13)	217(3)	4206(6)	58(2)
C1	3160(30)	786(9)	4491(8)	76(5)
O0AA	4790(30)	598(9)	4342(12)	92(6)
O1AA	1580(20)	896(13)	4656(7)	173(11)

Tablica 78. Frakcijske koordinate vodikovih atoma ($\text{\AA} \times 10^4$) i ekvivalentni izotropni temperaturni koeficijenti $U(\text{eq})$ ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) za spoj $p\text{Do}5 \times \text{CO}_2$.

Atom	x	y	z	$U(\text{eq})$
H3A	4016	1837	3213	23
H3B	5626	2009	3995	23
H8A	8841	1595	1810	26
H8B	10433	1906	2508	26
H9A	5139	3063	3687	25
H9B	3564	2897	2891	25
H10A	7720	2474	3099	25
H10B	6168	2227	2343	25
H12A	8640	1461	3510	27
H12B	6999	1197	2793	27
H15	492	1892	6224	28
H16	172	2319	4862	22
H18	-6283	1330	6245	29
H19	-2256	3766	4947	26
H20	14563	1527	625	28

H21	-5564	2166	5474	26
H22	11966	1721	1382	24
H23	-1455	4699	4402	31
H24	-1708	73	7026	27
H25	2994	3869	3385	26
H26	1173	4744	3622	30
H27	-231	1051	6992	31
H28	15584	-116	1721	35
H29	16370	601	790	37

Tablica 79. Anizotropni temperaturni faktori ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) za $pDo5 \times CO_2$.

Atom	U₁₁	U₂₂	U₃₃	U₁₂	U₁₃	U₂₃
O1	19,8(6)	17,2(5)	27,4(6)	0,7(4)	12,4(5)	2,6(4)
O2	21,8(6)	22,9(6)	28,5(6)	6,0(5)	12,9(5)	8,4(4)
C3	17,9(7)	20,3(7)	21,1(8)	-2,1(6)	5,9(6)	1,7(6)
N4	19,2(7)	18,6(6)	21,3(7)	2,1(5)	6,7(5)	0,9(5)
C5	15,4(7)	19,4(7)	20,5(7)	-0,6(6)	5,7(6)	0,1(5)
N6	23,8(7)	21,5(7)	31,8(8)	6,6(6)	11,8(6)	1,3(5)
C7	17,1(7)	16,4(7)	20,0(7)	-1,1(5)	4,3(6)	0,3(5)
C8	18,4(8)	20,1(7)	26,3(8)	1,9(6)	6,5(6)	5,7(6)
C9	18,1(7)	21,6(7)	24,1(8)	0,0(6)	10,3(6)	1,4(6)
C10	17,6(7)	22,5(7)	22,9(8)	-1,0(6)	7,5(6)	2,8(6)
C11	20,5(8)	16,6(7)	20,3(7)	0,4(5)	8,9(6)	1,0(5)
C12	19,1(8)	24,4(8)	24,8(8)	1,0(6)	8,7(6)	4,2(6)
C13	18,5(7)	18,0(7)	26,8(8)	1,6(6)	9,0(6)	0,3(6)
C14	17,4(7)	17,4(7)	19,0(7)	-1,0(5)	4,8(6)	-1,4(5)
C15	17,6(8)	25,0(8)	29,2(9)	5,3(6)	6,4(7)	-1,1(6)
C16	17,9(7)	16,7(7)	19,5(7)	-0,8(5)	3,8(6)	0,0(5)
C17	23,0(8)	19,1(7)	26,7(8)	3,3(6)	11,0(7)	1,6(6)
C18	18,4(8)	22,7(8)	33,3(9)	3,7(7)	11,7(7)	1,2(6)
C19	21,0(8)	20,6(7)	26,1(8)	-1,7(6)	10,9(7)	1,2(6)
C20	23,9(8)	22,1(8)	27,2(9)	5,1(6)	10,6(7)	-0,5(6)

C21	19,5(8)	21,2(7)	26,9(8)	4,6(6)	8,4(6)	4,0(6)
C22	19,0(8)	19,0(7)	23,2(8)	1,7(6)	4,4(6)	2,8(6)
C23	26,1(9)	17,4(7)	36,1(10)	-1,7(6)	10,7(7)	3,4(6)
C24	20,8(8)	19,9(7)	28,5(9)	2,1(6)	11,1(7)	0,2(6)
C25	19,3(8)	20,3(7)	28,8(8)	-0,1(6)	10,7(7)	-0,8(6)
C26	25,9(9)	17,1(7)	34,3(9)	2,8(6)	9,5(7)	-1,4(6)
C27	20,9(8)	25,2(8)	32,1(9)	8,7(7)	4,8(7)	2,5(6)
C28	27,9(9)	20,2(7)	44,6(11)	7,1(7)	21,6(8)	6,8(6)
C29	28,9(9)	25,9(8)	43,3(11)	7,1(7)	24,2(8)	4,4(7)
O3	104(8)	67(5)	66(6)	-10(4)	45(7)	-7(6)
O4	70(5)	49(4)	131(7)	-3(4)	19(5)	-7(3)
C6	71(6)	37(4)	61(6)	13(4)	0(5)	-32(4)
C1	109(15)	85(12)	24(6)	0(7)	-24(8)	-18(11)
O0AA	149(19)	64(9)	63(8)	-29(7)	17(14)	-31(13)
O1AA	85(10)	400(30)	21(5)	-17(10)	-21(6)	71(15)

Tablica 80. Vezne udaljenosti nevodikovih atoma.

Atom	Atom	Udaljenost/Å
O1	C7	1,3648(18)
O1	C9	1,4398(18)
O2	C5	1,3619(18)
O2	C8	1,4395(18)
C3	C9	1,512(2)
C3	C10	1,525(2)
N4	C11	1,4143(19)
N4	C16	1,2783(19)
C5	C13	1,407(2)
C5	C22	1,396(2)
N6	C17	1,414(2)
N6	C24	1,278(2)
C7	C14	1,405(2)
C7	C25	1,401(2)

C8	C12	1,510(2)
C10	C12	1,529(2)
C11	C15	1,392(2)
C11	C21	1,399(2)
C13	C24¹	1,471(2)
C13	C28	1,392(2)
C14	C16	1,467(2)
C14	C19	1,397(2)
C15	C27	1,389(2)
C17	C18	1,396(2)
C17	C27	1,396(2)
C18	C21	1,383(2)
C19	C23	1,381(2)
C20	C22	1,384(2)
C20	C29	1,393(2)
C23	C26	1,387(2)
C24	C13¹	1,471(2)
C25	C26	1,386(2)
C28	C29	1,377(2)
O3	C6	1,133(7)
O4	C6	1,102(7)
C1	O0AA	1,210(16)
C1	O1AA	1,142(16)
<i>i</i> = 1- <i>x</i> , - <i>y</i> , 1- <i>z</i>		

Tablica 81. Vezni kutovi (°) za *pDo5*×*CO*₂.

Atom	Atom	Atom	Kut/°
C7	O1	C9	117,06(11)
C5	O2	C8	117,43(12)
C9	C3	C10	109,97(13)
C16	N4	C11	119,92(13)
O2	C5	C13	116,16(13)

O2	C5	C22	123,87(13)
C22	C5	C13	119,97(14)
C24	N6	C17	119,89(14)
O1	C7	C14	116,47(13)
O1	C7	C25	123,73(13)
C25	C7	C14	119,80(13)
O2	C8	C12	107,86(12)
O1	C9	C3	108,72(12)
C3	C10	C12	112,48(13)
C15	C11	N4	123,08(14)
C15	C11	C21	118,91(14)
C21	C11	N4	117,83(14)
C8	C12	C10	110,19(13)
C5	C13	C24¹	121,97(14)
C28	C13	C5	118,33(14)
C28	C13	C24¹	119,67(14)
C7	C14	C16	121,70(13)
C19	C14	C7	118,75(13)
C19	C14	C16	119,51(13)
C27	C15	C11	120,81(15)
N4	C16	C14	120,15(14)
C18	C17	N6	117,35(14)
C18	C17	C27	118,69(15)
C27	C17	N6	123,78(15)
C21	C18	C17	121,05(15)
C23	C19	C14	121,76(14)
C22	C20	C29	120,31(15)
C18	C21	C11	120,21(15)
C20	C22	C5	120,17(14)
C19	C23	C26	118,73(14)
N6	C24	C13¹	120,21(14)

C26	C25	C7	119,56(14)
C25	C26	C23	121,39(15)
C15	C27	C17	120,31(16)
C29	C28	C13	121,94(15)
C28	C29	C20	119,27(15)
O4	C6	O3	173,7(12)
O1AA	C1	O0AA	172(2)
$i = 1-x, -y, 1-z$			

Tablica 82. Torzijski kutovi (°) za $pDo5 \times CO_2$.

A	B	C	D	Kut/°
O1	C7	C14	C16	2,7(2)
O1	C7	C14	C19	-179,87(14)
O1	C7	C25	C26	-179,71(16)
O2	C5	C13	C24¹	1,7(2)
O2	C5	C13	C28	179,40(15)
O2	C5	C22	C20	-179,71(15)
O2	C8	C12	C10	176,00(13)
C3	C10	C12	C8	176,34(14)
N4	C11	C15	C27	176,09(15)
N4	C11	C21	C18	-176,21(14)
C5	O2	C8	C12	179,78(13)
C5	C13	C28	C29	0,5(3)
N6	C17	C18	C21	176,12(15)
N6	C17	C27	C15	-175,66(16)
C7	O1	C9	C3	177,80(13)
C7	C14	C16	N4	-177,88(15)
C7	C14	C19	C23	-0,6(3)
C7	C25	C26	C23	-0,3(3)
C8	O2	C5	C13	-179,68(14)
C8	O2	C5	C22	0,7(2)
C9	O1	C7	C14	-179,79(13)

C9	O1	C7	C25	0,0(2)
C9	C3	C10	C12	173,79(14)
C10	C3	C9	O1	178,62(12)
C11	N4	C16	C14	-174,22(14)
C11	C15	C27	C17	-0,2(3)
C13	C5	C22	C20	0,6(2)
C13	C28	C29	C20	0,1(3)
C14	C7	C25	C26	0,1(2)
C14	C19	C23	C26	0,4(3)
C15	C11	C21	C18	-0,9(2)
C16	N4	C11	C15	42,2(2)
C16	N4	C11	C21	-142,69(16)
C16	C14	C19	C23	176,87(16)
C17	N6	C24	C13 ¹	174,89(16)
C17	C18	C21	C11	0,0(3)
C18	C17	C27	C15	-0,7(3)
C19	C14	C16	N4	4,8(2)
C19	C23	C26	C25	0,0(3)
C21	C11	C15	C27	1,1(2)
C22	C5	C13	C24 ¹	-178,60(15)
C22	C5	C13	C28	-0,9(2)
C22	C20	C29	C28	-0,4(3)
C24	N6	C17	C18	147,06(17)
C24	N6	C17	C27	-37,9(3)
C24 ¹	C13	C28	C29	178,28(19)
C25	C7	C14	C16	-177,08(15)
C25	C7	C14	C19	0,3(2)
C27	C17	C18	C21	0,9(3)
C29	C20	C22	C5	0,0(3)
<i>i</i> = 1-x, -y, 1-z				

8.1.10. Inkluzijski makrociklički spoj pDo5×H₂S

Tablica 83. Frakcijske koordinate nevodikovih atoma ($\times 10^4$) i ekvivalentni izotropni temperaturni koeficijenti $U(\text{eq})$ ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) za spoj $p\text{Do}5 \times \text{H}_2\text{S}$.

Atom	x	y	z	$U(\text{eq})$
O1	12518(3)	7727,2(8)	3959,6(11)	22,2(4)
O2	9311(3)	4016,7(9)	7536,3(11)	25,4(4)
N1	7937(3)	7643,2(10)	5339,5(13)	21,2(4)
N2	6120(4)	5624,3(11)	7236,9(15)	27,9(5)
C4	11499(4)	8268,9(11)	4059,9(15)	18,9(5)
C11	7593(4)	7109,0(12)	5788,4(15)	20,6(5)
C9	9920(4)	8234,9(11)	4536,5(15)	19,5(5)
C10	9430(4)	7659,0(11)	4937,4(15)	18,6(5)
C23	7788(4)	4089,9(12)	8000,5(15)	19,7(5)
C8	8838(4)	8770,4(12)	4664,2(16)	24,0(5)
C5	11983(4)	8833,5(12)	3734,8(16)	23,0(5)
C3	14141(4)	7756,7(12)	3477,6(16)	22,4(5)
C21	5725(4)	3761,9(12)	8994,6(17)	26,6(6)
C14	6702(4)	6104,1(12)	6740,3(17)	25,4(6)
C22	7286(4)	3645,4(12)	8541,3(16)	22,1(5)
C2	15096(4)	7122,1(12)	3453,0(16)	23,2(5)
C18	6712(4)	4651,8(12)	7903,2(16)	23,7(5)
C24	10453(4)	3446,4(12)	7622,3(17)	24,2(5)
C17	7209(4)	5135,5(12)	7349,3(17)	25,5(6)
C12	5545(4)	6938,4(13)	5810,0(17)	26,8(6)
C6	10867(4)	9358,0(12)	3870,6(18)	27,8(6)
C16	9173(4)	6780,0(13)	6260,8(18)	28,6(6)
C25	12033(4)	3470,6(13)	7050,6(17)	26,8(6)
C1	16801(4)	7137,4(13)	2927,5(17)	24,8(6)
C7	9296(4)	9330,0(13)	4333,5(19)	28,9(6)
C15	8737(4)	6284,7(13)	6731,2(19)	31,3(6)
C13	5114(4)	6443,9(13)	6278,4(18)	29,0(6)
C20	4664(5)	4315,9(14)	8910(2)	36,1(7)

C19	5160(5)	4751,6(13)	8368(2)	34,4(7)
------------	---------	------------	---------	---------

Tablica 84. Frakcijske koordinate vodikovih atoma ($\text{\AA} \times 10^4$) i ekvivalentni izotropni temperaturni koeficijenti $U(\text{eq})$ ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) za spoj $p\text{Do}5 \times \text{H}_2\text{S}$.

Atom	x	y	z	$U(\text{eq})$
H10	10214(4)	7306,1(11)	4896,4(15)	22,4(6)
H8	7788(4)	8751,0(12)	4978,1(16)	28,8(7)
H5	13047(4)	8859,2(12)	3428,6(16)	27,6(6)
H3a	13590(4)	7891,5(12)	2927,7(16)	26,9(6)
H3b	15180(4)	8051,3(12)	3715,1(16)	26,9(6)
H21	5391(4)	3465,4(12)	9357,2(17)	32,0(7)
H22	7994(4)	3271,9(12)	8599,2(16)	26,6(6)
H2a	15665(4)	6992,0(12)	4003,0(16)	27,9(6)
H2b	14044(4)	6826,9(12)	3228,1(16)	27,9(6)
H24a	11139(4)	3396,4(12)	8182,0(17)	29,0(7)
H24b	9528(4)	3099,7(12)	7483,5(17)	29,0(7)
H17	8331(4)	5085,4(12)	7077,2(17)	30,6(7)
H12	4471(4)	7159,7(13)	5507,0(17)	32,1(7)
H6	11180(4)	9733,2(12)	3646,9(18)	33,4(7)
H16	10538(4)	6894,2(13)	6260,4(18)	34,3(7)
H25a	11342(4)	3551,3(13)	6498,2(17)	32,1(7)
H25b	12997(4)	3804,5(13)	7212,2(17)	32,1(7)
H1a	16197(4)	7229,8(13)	2367,4(17)	29,8(7)
H1b	17763(4)	7465,6(13)	3119,4(17)	29,8(7)
H7	8557(4)	9683,1(13)	4421,5(19)	34,7(7)
H15	9812(4)	6070,1(13)	7044,4(19)	37,6(8)
H13	3748(4)	6334,7(13)	6287,2(18)	34,8(7)
H20	3624(5)	4393,7(14)	9217(2)	43,3(9)
H19	4437(5)	5122,6(13)	8312(2)	41,3(8)

Tablica 85. Anizotropni temperaturni faktori ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) za $p\text{Do}5 \times \text{H}_2\text{S}$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
------	----------	----------	----------	----------	----------	----------

O1	17,5(9)	22,2(9)	29,1(10)	0,9(7)	10,5(7)	-2,6(7)
O2	22,9(10)	26,9(10)	29,0(10)	8,4(8)	12,1(8)	3,6(8)
N1	18,5(10)	24,6(11)	21,4(10)	2,0(8)	5,4(8)	2,7(9)
N2	22,6(12)	27,0(12)	36,3(13)	1,7(9)	11,9(10)	9,1(10)
C4	15,2(11)	20,1(12)	20,8(12)	-0,9(9)	1,4(9)	-4,5(10)
C11	17,9(12)	23,3(12)	21,6(12)	1,9(10)	6,7(10)	1,4(10)
C9	17,5(12)	21,1(12)	20,2(12)	-1,5(9)	3,6(9)	-2,1(10)
C10	15,7(11)	20,9(12)	19,0(12)	1,2(9)	1,8(9)	-0,7(9)
C23	14,7(11)	24,1(13)	20,8(12)	-0,2(9)	4,5(9)	-2,1(10)
C8	23,0(13)	23,7(13)	27,6(13)	2,3(10)	11,0(11)	-1,0(11)
C5	19,0(12)	25,6(13)	26,5(13)	-3,9(10)	10,1(10)	-3,5(11)
C3	17,3(12)	28,1(13)	24,3(13)	0,0(10)	10,8(10)	-1,9(10)
C21	24,1(13)	25,2(13)	33,5(15)	0,1(11)	13,7(11)	7,3(11)
C14	23,3(13)	26,0(13)	29,3(14)	2,1(11)	11,4(11)	5,2(11)
C22	18,0(12)	20,6(12)	27,8(13)	2,4(10)	3,6(10)	1,0(10)
C2	19,1(12)	26,6(13)	24,9(13)	0,1(10)	6,1(10)	-3,5(10)
C18	20,9(13)	24,4(13)	27,7(13)	1,4(10)	9,1(11)	3,5(11)
C24	18,9(13)	27,2(13)	27,3(14)	5,6(10)	6,0(10)	0,1(11)
C17	21,0(13)	27,1(13)	30,7(14)	-0,4(11)	11,3(11)	5,2(11)
C12	16,5(12)	30,5(14)	34,1(15)	5,0(10)	6,6(11)	8,8(12)
C6	26,6(14)	20,8(13)	37,9(16)	-2,5(11)	11,0(12)	2,7(11)
C16	20,4(13)	30,4(14)	35,3(15)	0,0(11)	5,6(11)	9,1(12)
C25	20,8(13)	32,6(14)	28,8(14)	3,5(11)	9,6(11)	-2,5(11)
C1	17,8(12)	29,9(14)	27,9(14)	1,8(10)	6,6(10)	-1,3(11)
C7	25,6(14)	21,3(13)	42,2(16)	4,0(11)	12,2(12)	0,5(12)
C15	20,3(13)	32,2(15)	40,6(16)	4,3(11)	2,2(12)	15,4(13)
C13	18,3(13)	34,5(15)	36,4(15)	3,2(11)	10,5(11)	11,5(12)
C20	33,8(16)	32,2(15)	49,5(19)	8,7(13)	28,8(15)	11,4(14)
C19	33,6(16)	23,0(14)	52,4(19)	7,9(12)	24,3(14)	8,0(13)

Tablica 86. Vezne udaljenosti nevodikovih atoma.

Atom	Atom	Udaljenost/Å
------	------	--------------

O1	C4	1,374(3)
O1	C3	1,433(3)
O2	C23	1,367(3)
O2	C24	1,440(3)
N1	C11	1,414(3)
N1	C10	1,272(3)
N2	C14	1,416(3)
N2	C17	1,274(3)
C4	C9	1,403(3)
C4	C5	1,394(3)
C11	C12	1,400(3)
C11	C16	1,391(4)
C9	C10	1,473(3)
C9	C8	1,394(3)
C23	C22	1,391(4)
C23	C18	1,403(4)
C8	C7	1,383(4)
C5	C6	1,390(4)
C3	C2	1,514(4)
C21	C22	1,389(3)
C21	C20	1,383(4)
C14	C15	1,394(4)
C14	C13	1,399(4)
C2	C1	1,526(3)
C18	C17	1,465(4)
C18	C19	1,391(4)
C24	C25	1,515(3)
C12	C13	1,379(4)
C6	C7	1,383(4)
C16	C15	1,383(4)
C25	C1¹	1,521(4)

C20	C19	1,378(4)
$i = 3-x, 1-y, 1-z$		

Tablica 87. Vezni kutovi (°) za $pDo5 \times H_2S$.

Atom	Atom	Atom	Kut/°
C3	O1	C4	116,75(19)
C24	O2	C23	117,4(2)
C10	N1	C11	120,0(2)
C17	N2	C14	119,8(2)
C9	C4	O1	116,2(2)
C5	C4	O1	123,8(2)
C5	C4	C9	120,0(2)
C12	C11	N1	117,7(2)
C16	C11	N1	123,2(2)
C16	C11	C12	118,8(2)
C10	C9	C4	122,3(2)
C8	C9	C4	118,9(2)
C8	C9	C10	118,8(2)
C9	C10	N1	120,2(2)
C22	C23	O2	123,7(2)
C18	C23	O2	115,9(2)
C18	C23	C22	120,5(2)
C7	C8	C9	121,3(2)
C6	C5	C4	119,7(2)
C2	C3	O1	108,9(2)
C20	C21	C22	120,4(2)
C15	C14	N2	124,1(2)
C13	C14	N2	117,2(2)
C13	C14	C15	118,5(2)
C21	C22	C23	119,7(2)
C1	C2	C3	109,9(2)
C17	C18	C23	122,2(2)

C19	C18	C23	118,1(2)
C19	C18	C17	119,7(2)
C25	C24	O2	107,8(2)
C18	C17	N2	120,6(2)
C13	C12	C11	120,3(2)
C7	C6	C5	120,9(2)
C15	C16	C11	120,8(3)
C1¹	C25	C24	110,4(2)
C25¹	C1	C2	112,4(2)
C6	C7	C8	119,2(2)
C16	C15	C14	120,6(3)
C12	C13	C14	120,9(2)
C19	C20	C21	119,5(3)
C20	C19	C18	121,8(3)
$i = 3-x, 1-y, 1-z$			

Tablica 88. Torzijski kutovi (°) za $pDo5 \times H_2S$.

A	B	C	D	Kut/°
O1	C4	C9	C10	2,5(3)
O1	C4	C9	C8	179,6(2)
O1	C4	C5	C6	-179,8(3)
O1	C3	C2	C1	178,8(2)
O2	C23	C22	C21	179,4(3)
O2	C23	C18	C17	-1,0(3)
O2	C23	C18	C19	-179,3(3)
O2	C24	C25	C1¹	-176,3(2)
N1	C11	C12	C13	-176,0(2)
N1	C11	C16	C15	175,6(3)
N1	C10	C9	C4	-177,4(2)
N1	C10	C9	C8	5,4(3)
N2	C14	C15	C16	-176,5(3)
N2	C14	C13	C12	176,8(3)

N2	C17	C18	C23	175,6(3)
N2	C17	C18	C19	-6,1(4)
C4	C9	C8	C7	-0,2(3)
C4	C5	C6	C7	0,9(3)
C11	C12	C13	C14	0,1(3)
C11	C16	C15	C14	0,1(3)
C9	C8	C7	C6	-0,3(3)
C23	C22	C21	C20	0,1(3)
C23	C18	C19	C20	-0,3(3)
C8	C7	C6	C5	-0,0(3)
C3	C2	C1	C25 ¹	174,1(2)
C21	C20	C19	C18	-0,3(4)
C2	C1	C25 ¹	C24 ¹	176,4(2)
<i>i</i> = 3- <i>x</i> , 1- <i>y</i> , 1- <i>z</i>				

8.1.11. Inkluzijski makrociklički spoj $pDo5 \times NH_3$

Tablica 89. Frakcijske koordinate nevodikovih atoma ($\times 10^4$) i ekvivalentni izotropni temperaturni koeficijenti $U(eq)$ ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) za spoj $pDo5 \times NH_3$.

Atom	x	y	z	U(eq)
O1	7502(2)	7728,2(7)	3946,2(10)	34,6(4)
O2	4319(2)	4011,7(7)	7544,6(10)	39,3(4)
N1	2935(3)	7634,0(8)	5326,2(11)	32,5(4)
N2	1110(3)	5615,2(9)	7221,7(12)	40,0(5)
C2	4912(3)	8232,9(9)	4526,2(12)	28,3(4)
C3	6483(3)	8266,2(9)	4051,1(12)	29,0(4)
C23	2587(3)	7098,3(9)	5770,2(12)	31,3(4)
C13	2805(3)	4085,7(9)	8005,2(12)	31,1(4)
C14	1701(3)	4644,4(9)	7900,1(14)	34,5(5)
C9	10084(3)	7126,1(10)	3443,7(13)	33,9(5)
C19	2193(3)	5123,6(10)	7333,1(14)	36,2(5)
C20	1689(3)	6091,7(10)	6721,0(14)	36,5(5)

C7	3813(3)	8771,4(10)	4647,7(14)	35,6(5)
C24	4152(3)	6771,1(11)	6237,7(15)	38,7(5)
C8	9121(3)	7758,1(10)	3464,2(14)	34,6(5)
C18	2304(3)	3644,5(10)	8555,9(13)	34,1(5)
C4	6947(3)	8834,2(10)	3716,4(15)	36,8(5)
C17	752(4)	3759,9(11)	9005,5(15)	40,5(5)
C12	5467(3)	3440,5(10)	7630,8(14)	36,5(5)
C22	560(3)	6925,2(11)	5792,3(15)	38,7(5)
C10	11779(3)	7140,7(10)	2915,7(14)	36,0(5)
C11	7031(3)	3466,8(11)	7060,1(14)	38,2(5)
C5	5833(4)	9362,0(10)	3857,0(16)	41,3(5)
C21	124(3)	6429,0(11)	6264,0(16)	41,2(5)
C25	3720(4)	6272,0(11)	6711,8(16)	42,6(6)
C6	4262(4)	9333,9(10)	4320,9(16)	42,5(5)
C15	152(4)	4745,0(11)	8362,5(18)	47,9(6)
C16	-327(4)	4316,4(12)	8915,3(19)	52,1(7)
N3	-3317(9)	5680(3)	4622(3)	89(2)
N4	-4580(9)	5405(2)	4509(3)	89(2)
N6	-7342(10)	5091(2)	4084(3)	83(2)
N5	-5361(10)	5164,7(17)	4338(6)	83(2)
C1	4430(3)	7655,1(9)	4921,5(12)	29,3(4)

Tablica 90. Frakcijske koordinate vodikovih atoma ($\text{\AA} \times 10^4$) i ekvivalentni izotropni temperaturni koeficijenti $U(\text{eq})$ ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) za spoj $p\text{Do}5 \times \text{NH}_3$.

Atom	x	y	z	$U(\text{eq})$
H9a	10666(3)	6997,2(10)	4001,4(13)	40,6(6)
H9b	9024(3)	6819,9(10)	3223,0(13)	40,6(6)
H19	3323(3)	5066,8(10)	7048,7(14)	43,5(6)
H7	2730(3)	8749,3(10)	4963,0(14)	42,7(6)
H24	5540(3)	6889,5(11)	6234,1(15)	46,4(6)
H8a	8564(3)	7892,6(10)	2906,3(14)	41,5(6)
H8b	10168(3)	8063,3(10)	3700,0(14)	41,5(6)

H18	3034(3)	3263,4(10)	8621,3(13)	40,9(6)
H4	8015(3)	8859,9(10)	3394,9(15)	44,2(6)
H17	420(4)	3457,6(11)	9378,8(15)	48,6(6)
H12a	6164(3)	3392,0(10)	8196,8(14)	43,7(6)
H12b	4535(3)	3083,0(10)	7494,7(14)	43,7(6)
H22	-530(3)	7149,0(11)	5481,9(15)	46,5(6)
H10a	11161(3)	7229,9(10)	2348,4(14)	43,1(6)
H10b	12744(3)	7481,5(10)	3102,0(14)	43,1(6)
H11a	6327(3)	3544,4(11)	6501,0(14)	45,8(6)
H11b	7997(3)	3813,3(11)	7217,3(14)	45,8(6)
H5	6155(4)	9747,4(10)	3630,9(16)	49,6(6)
H21	-1266(3)	6317,3(11)	6275,6(16)	49,4(6)
H25	4810(4)	6053,2(11)	7030,1(16)	51,1(7)
H6	3507(4)	9695,7(10)	4412,6(16)	51,0(7)
H15	-602(4)	5121,9(11)	8295,4(18)	57,5(8)
H16	-1381(4)	4399,3(12)	9230,7(19)	62,5(8)
H1	5234(3)	7294,6(9)	4876,3(12)	35,2(5)

Tablica 91. Anizotropni temperaturni faktori ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) za $p\text{Do}5 \times \text{NH}_3$.

Atom	U₁₁	U₂₂	U₃₃	U₁₂	U₁₃	U₂₃
O1	33,8(8)	27,9(7)	45,6(9)	3,0(6)	17,2(6)	-0,5(6)
O2	39,5(8)	35,8(8)	46,9(9)	11,6(6)	20,7(7)	7,8(6)
N1	33,9(9)	28,3(9)	36,7(9)	0,9(6)	10,4(7)	3,3(7)
N2	41,1(10)	30,9(9)	51,1(11)	2,9(7)	17,2(8)	9,4(8)
C2	30,7(9)	23,9(9)	30,6(9)	0,0(7)	5,6(7)	-1,2(7)
C3	28,3(9)	25,9(9)	33,5(10)	0,4(7)	6,5(7)	-3,1(7)
C23	35,3(10)	26,6(9)	33,8(10)	1,4(7)	11,4(8)	1,5(7)
C13	28,5(9)	30,2(10)	35,8(10)	2,2(7)	8,8(7)	-0,7(8)
C14	34,8(10)	26,4(10)	44,5(11)	1,1(8)	13,6(8)	2,9(8)
C9	30,5(10)	34,5(11)	37,4(11)	2,6(8)	7,7(8)	-4,3(8)
C19	37,3(10)	30,2(10)	44,1(12)	1,7(8)	15,7(9)	4,8(8)
C20	38,6(11)	29,4(10)	44,2(12)	1,9(8)	14,9(9)	6,6(8)

C7	39,1(11)	27,4(10)	43,6(12)	2,1(8)	17,0(9)	-2,6(8)
C24	31,7(10)	37,9(11)	47,1(12)	-1,7(8)	8,1(9)	9,0(9)
C8	31,9(10)	33,0(10)	41,3(11)	0,8(8)	13,8(8)	-3,3(8)
C18	34,6(10)	28,1(10)	40,1(11)	4,7(8)	7,7(8)	4,7(8)
C4	35,4(10)	30,3(10)	47,3(12)	-1,3(8)	14,5(9)	1,5(9)
C17	42,0(12)	34,3(11)	48,5(13)	0,8(9)	17,1(10)	9,3(9)
C12	33,1(10)	33,9(11)	43,8(12)	9,1(8)	10,3(9)	2,6(9)
C22	33,0(10)	36,1(11)	48,8(12)	5,0(8)	11,7(9)	9,7(9)
C10	33,2(10)	35,6(11)	40,6(11)	3,7(8)	10,7(8)	-3,9(8)
C11	36,2(11)	38,7(12)	41,2(11)	7,9(9)	11,3(9)	0,3(9)
C5	43,9(12)	26,1(10)	56,5(14)	-1,4(8)	15,5(10)	3,6(9)
C21	32,3(10)	38,0(11)	56,2(14)	2,6(8)	15,9(9)	9,9(10)
C25	36,1(11)	39,3(12)	52,3(13)	3,1(9)	6,6(9)	15,1(10)
C6	46,7(12)	25,8(10)	58,5(14)	5,9(9)	19,1(10)	-1,6(9)
C15	51,2(14)	28,3(11)	72,5(17)	10,3(9)	35,7(12)	11,7(11)
C16	52,2(14)	39,8(13)	73,5(18)	9,6(11)	39,3(13)	11,9(12)
N3	152(6)	67(4)	31(2)	21(3)	-40(3)	-8(2)
N4	152(6)	67(4)	31(2)	21(3)	-40(3)	-8(2)
N6	158(6)	40(2)	50(3)	-30(3)	7(3)	11,1(19)
N5	158(6)	40(2)	50(3)	-30(3)	7(3)	11,1(19)
C1	30,2(9)	26,0(9)	32,4(10)	1,6(7)	7,0(7)	-0,3(7)

Tablica 92. Vezne udaljenosti nevodikovih atoma.

Atom	Atom	Udaljenost/Å
O1	C3	1,365(2)
O1	C8	1,433(2)
O2	C13	1,359(2)
O2	C12	1,441(2)
N1	C23	1,410(3)
N1	C1	1,277(3)
N2	C19	1,275(3)
N2	C20	1,413(3)

C2	C3	1,399(3)
C2	C7	1,399(3)
C2	C1	1,467(3)
C3	C4	1,399(3)
C23	C24	1,386(3)
C23	C22	1,393(3)
C13	C14	1,404(3)
C13	C18	1,397(3)
C14	C19	1,470(3)
C14	C15	1,387(3)
C9	C8	1,506(3)
C9	C10	1,525(3)
C20	C21	1,390(3)
C20	C25	1,395(3)
C7	C6	1,380(3)
C24	C25	1,391(3)
C18	C17	1,380(3)
C4	C5	1,393(3)
C17	C16	1,391(3)
C12	C11	1,507(3)
C22	C21	1,384(3)
C10	C11 ¹	1,524(3)
C5	C6	1,385(3)
C15	C16	1,376(3)
$i = 2-x, 1-y, 1-z$		

Tablica 93. Vezni kutovi (°) za $pDo5 \times NH_3$.

Atom	Atom	Atom	Kut/°
C8	O1	C3	117,17(15)
C12	O2	C13	117,63(16)
C1	N1	C23	120,51(17)
C20	N2	C19	119,63(18)

C7	C2	C3	118,94(18)
C1	C2	C3	121,88(17)
C1	C2	C7	119,15(17)
C2	C3	O1	116,76(17)
C4	C3	O1	123,46(18)
C4	C3	C2	119,78(18)
C24	C23	N1	123,07(18)
C22	C23	N1	117,87(18)
C22	C23	C24	118,81(19)
C14	C13	O2	116,19(18)
C18	C13	O2	124,06(18)
C18	C13	C14	119,75(18)
C19	C14	C13	121,45(18)
C15	C14	C13	118,40(19)
C15	C14	C19	120,12(19)
C10	C9	C8	110,04(18)
C14	C19	N2	120,24(19)
C21	C20	N2	117,37(19)
C25	C20	N2	123,7(2)
C25	C20	C21	118,7(2)
C6	C7	C2	121,64(19)
C25	C24	C23	121,0(2)
C9	C8	O1	108,93(17)
C17	C18	C13	120,28(19)
C5	C4	C3	119,7(2)
C16	C17	C18	120,4(2)
C11	C12	O2	107,71(17)
C21	C22	C23	120,4(2)
C11¹	C10	C9	112,72(18)
C10¹	C11	C12	110,48(18)
C6	C5	C4	121,1(2)

C22	C21	C20	121,0(2)
C24	C25	C20	120,1(2)
C5	C6	C7	118,88(19)
C16	C15	C14	122,1(2)
C15	C16	C17	119,0(2)
C2	C1	N1	120,35(17)
$i = 2-x, 1-y, 1-z$			

Tablica 94. Torzijski kutovi (°) za $pDo5 \times NH_3$.

A	B	C	D	Kut/°
O1	C3	C2	C7	-179,60(18)
O1	C3	C2	C1	2,4(2)
O1	C3	C4	C5	-179,8(2)
O1	C8	C9	C10	178,53(17)
O2	C13	C14	C19	-1,1(2)
O2	C13	C14	C15	-179,4(2)
O2	C13	C18	C17	179,4(2)
O2	C12	C11	C10¹	-176,70(18)
N1	C23	C24	C25	175,3(2)
N1	C23	C22	C21	-175,5(2)
N1	C1	C2	C3	-177,35(18)
N1	C1	C2	C7	4,7(2)
N2	C19	C14	C13	176,9(2)
N2	C19	C14	C15	-4,9(3)
N2	C20	C21	C22	176,4(2)
N2	C20	C25	C24	-176,0(2)
C2	C3	C4	C5	-0,2(2)
C2	C7	C6	C5	0,5(3)
C3	C4	C5	C6	-0,3(3)
C23	C24	C25	C20	0,2(3)
C23	C22	C21	C20	-0,3(3)
C13	C14	C15	C16	-0,1(3)

C13	C18	C17	C16	-0,0(3)
C14	C15	C16	C17	-1,0(3)
C9	C10	C11¹	C12¹	176,51(19)
C7	C6	C5	C4	0,2(3)
C18	C17	C16	C15	1,0(3)
$i = 2-x, 1-y, 1-z$				

Tablica 95. Okupancije atoma za spoja $pDo5 \times NH_3$

Atom	Okupancija
N3	0,500000
N5	0,250000
N4	0,250000
N6	0,500000

8.1.12. Inkluzijski makrociklički spoj $pDo5 \times SO_2$ Tablica 96. Frakcijske koordinate nevodikovih atoma ($\times 10^4$) i ekvivalentni izotropni temperaturni koeficijenti $U(eq)$ ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) za spoj $pDo5 \times SO_2$.

Atom	x	y	z	$U(eq)$
O1	12502(2)	7727,5(7)	3940,6(10)	21,4(3)
O2	9311(3)	4006,7(8)	7549,9(10)	23,9(4)
N1	7923(3)	7634,3(9)	5318,1(12)	20,2(4)
N2	6104(3)	5615,2(10)	7228,0(13)	26,5(4)
C2	9905(3)	8231,8(10)	4521,7(13)	17,6(4)
C3	11495(3)	8269,5(10)	4045,5(13)	18,3(4)
C23	7577(4)	7097,9(10)	5768,3(14)	20,2(4)
C13	7789(3)	4083,6(10)	8012,8(13)	18,7(4)
C1	9426(3)	7653,6(10)	4919,4(13)	17,8(4)
C9	15086(3)	7126,2(11)	3434,1(14)	20,6(4)
C7	8830(4)	8770,0(11)	4649,5(14)	22,6(5)
C14	6704(4)	4644,3(11)	7907,4(14)	22,3(5)
C19	7192(4)	5123,8(11)	7343,3(15)	23,3(5)
C8	14124(3)	7762,8(11)	3457,8(14)	21,2(5)

C17	5729(4)	3757,0(11)	9012,6(15)	24,9(5)
C4	11958(4)	8839,2(11)	3718,0(14)	22,2(5)
C18	7288(3)	3637,5(10)	8558,4(14)	21,1(4)
C20	6692(4)	6094,5(11)	6725,7(15)	24,0(5)
C12	10457(4)	3437,0(11)	7640,3(14)	22,4(5)
C5	10850(4)	9364,7(11)	3858,1(16)	26,1(5)
C22	5540(4)	6927,5(11)	5787,3(15)	25,1(5)
C24	9154(4)	6769,6(12)	6242,2(16)	27,0(5)
C11	12037(4)	3463,5(11)	7070,7(15)	23,2(5)
C6	9288(4)	9335,6(11)	4327,1(16)	27,4(5)
C10	13208(4)	2853,2(11)	7098,1(15)	23,4(5)
C21	5108(4)	6429,8(12)	6260,0(16)	27,3(5)
C25	8720(4)	6274,4(12)	6714,7(17)	29,4(5)
C15	5151(4)	4746,0(12)	8372,0(18)	33,2(6)
C16	4662(4)	4312,0(12)	8921,7(18)	34,2(6)

Tablica 97. Frakcijske koordinate vodikovih atoma ($\text{\AA} \times 10^4$) I ekvivalentni izotropni temperaturni koeficijenti $U(\text{eq})$ ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) za spoj $p\text{Do}5 \times \text{SO}_2$.

Atom	x	y	z	$U(\text{eq})$
H1	10236(3)	7293,9(10)	4879,8(13)	21,3(5)
H9a	15671(3)	6994,0(11)	3995,2(14)	24,8(5)
H9b	14021(3)	6822,0(11)	3206,0(14)	24,8(5)
H7	7752(4)	8748,2(11)	4966,9(14)	27,1(6)
H19	8327(4)	5068,8(11)	7061,2(15)	27,9(6)
H8a	13564(3)	7900,6(11)	2896,5(14)	25,4(5)
H8b	15176(3)	8065,9(11)	3701,1(14)	25,4(5)
H17	5394(4)	3455,7(11)	9387,8(15)	29,8(6)
H4	13031(4)	8866,8(11)	3399,0(14)	26,6(5)
H18	8008(3)	3254,5(10)	8619,0(14)	25,4(5)
H12a	11150(4)	3387,9(11)	8212,5(14)	26,9(6)
H12b	9522(4)	3080,2(11)	7499,0(14)	26,9(6)
H5	11167(4)	9749,6(11)	3629,5(16)	31,3(6)

H22	4447(4)	7153,2(11)	5475,6(15)	30,2(6)
H24	10545(4)	6887,1(12)	6241,0(16)	32,4(6)
H11a	11339(4)	3544,3(11)	6505,8(15)	27,9(6)
H11b	13013(4)	3806,8(11)	7235,8(15)	27,9(6)
H6	8544(4)	9697,6(11)	4425,7(16)	32,8(6)
H10a	12234(4)	2515,0(11)	6904,5(15)	28,1(6)
H10b	13826(4)	2761,3(11)	7670,0(15)	28,1(6)
H21	3717(4)	6315,4(12)	6267,1(16)	32,8(6)
H25	9815(4)	6054,6(12)	7034,8(17)	35,3(7)
H15	4407(4)	5124,7(12)	8308,9(18)	39,8(7)
H16	3603(4)	4393,4(12)	9234,9(18)	41,1(8)

Tablica 98. Anizotropni temperaturni faktori ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) za $p\text{Do}5 \times \text{SO}_2$.

Atom	U₁₁	U₂₂	U₃₃	U₁₂	U₁₃	U₂₃
O1	20,3(8)	20,4(8)	26,2(8)	1,0(6)	12,3(6)	-1,4(6)
O2	24,7(8)	24,3(8)	26,0(8)	7,5(7)	14,8(7)	3,9(7)
N1	19,8(9)	21,3(9)	20,5(9)	2,3(7)	6,6(7)	2,5(7)
N2	26,1(10)	23,9(10)	32,6(11)	0,9(8)	13,4(9)	9,0(8)
C2	18,3(10)	19,4(10)	15,9(10)	-1,2(8)	5,1(8)	-0,6(8)
C3	17,7(10)	18,3(10)	19,5(10)	0,0(8)	4,5(8)	-3,7(8)
C23	21,3(11)	20,3(10)	21,3(10)	2,7(8)	9,9(8)	1,1(8)
C13	17,5(10)	22,3(10)	17,3(10)	0,4(8)	6,1(8)	-1,5(8)
C1	18,2(10)	18,7(10)	17,0(10)	-0,5(8)	4,7(8)	-0,9(8)
C9	18,6(10)	22,3(11)	22,3(11)	0,5(8)	7,2(8)	-4,2(8)
C7	23,7(11)	21,8(11)	25,4(11)	0,9(9)	13,6(9)	-0,8(9)
C14	23,0(11)	21,7(11)	24,5(11)	0,8(9)	11,0(9)	4,8(9)
C19	21,4(11)	23,7(11)	27,5(12)	0,6(9)	12,5(9)	4,7(9)
C8	19,6(10)	22,8(11)	24,3(11)	0,0(8)	13,0(9)	-2,5(9)
C17	26,0(12)	21,8(11)	29,9(12)	0,4(9)	14,0(10)	6,2(9)
C4	20,7(10)	25,0(11)	23,2(11)	-2,7(9)	10,5(9)	-2,0(9)
C18	19,4(10)	19,3(10)	25,6(11)	3,1(8)	6,2(9)	1,6(9)
C20	27,1(12)	22,2(11)	25,4(11)	2,2(9)	12,3(9)	5,3(9)

C12	21,0(11)	23,6(11)	24,2(11)	6,1(9)	8,1(9)	-0,5(9)
C5	28,5(12)	18,2(11)	33,7(13)	-3,0(9)	11,4(10)	0,7(9)
C22	20,6(11)	27,1(12)	29,0(12)	4,3(9)	7,6(9)	8,7(10)
C24	21,1(11)	28,3(12)	32,9(13)	1,4(9)	8,2(10)	7,3(10)
C11	20,3(11)	27,4(11)	23,4(11)	3,1(9)	8,0(9)	-1,4(9)
C6	29,2(12)	19,0(11)	37,0(13)	4,1(9)	14,9(11)	0,6(10)
C10	20,3(11)	26,4(12)	25,6(11)	2,5(9)	9,9(9)	-3,0(9)
C21	20,4(11)	28,5(12)	35,8(13)	1,1(9)	12,9(10)	9,5(10)
C25	22,3(12)	29,5(13)	36,8(14)	4,8(10)	6,2(10)	15,1(11)
C15	35,4(14)	20,9(11)	50,3(16)	7,6(10)	28,4(13)	9,2(11)
C16	36,4(14)	29,6(13)	44,7(15)	8,8(11)	31,0(12)	11,1(11)

Tablica 99. Vezne udaljenosti nevodikovih atoma.

Atom	Atom	Udaljenost/Å
O1	C3	1,369(3)
O1	C8	1,435(2)
O2	C13	1,366(2)
O2	C12	1,438(3)
N1	C23	1,416(3)
N1	C1	1,276(3)
N2	C19	1,277(3)
N2	C20	1,420(3)
C2	C3	1,411(3)
C2	C1	1,469(3)
C2	C7	1,394(3)
C3	C4	1,397(3)
C23	C22	1,395(3)
C23	C24	1,391(3)
C13	C14	1,402(3)
C13	C18	1,396(3)
C9	C8	1,516(3)
C9	C10¹	1,536(3)

C7	C6	1,385(3)
C14	C19	1,465(3)
C14	C15	1,393(3)
C17	C18	1,391(3)
C17	C16	1,384(3)
C4	C5	1,388(3)
C20	C21	1,396(3)
C20	C25	1,393(3)
C12	C11	1,514(3)
C5	C6	1,387(3)
C22	C21	1,386(3)
C24	C25	1,382(3)
C11	C10	1,523(3)
C15	C16	1,380(3)
$i = 3-x, 1-y, 1-z$		

Tablica 100. Vezni kutovi (°) za $pDo5 \times SO_2$.

Atom	Atom	Atom	Kut/°
C8	O1	C3	116,35(17)
C12	O2	C13	117,72(17)
C1	N1	C23	120,25(19)
C20	N2	C19	119,6(2)
C1	C2	C3	122,15(19)
C7	C2	C3	118,5(2)
C7	C2	C1	119,25(19)
C2	C3	O1	116,07(19)
C4	C3	O1	124,22(19)
C4	C3	C2	119,7(2)
C22	C23	N1	117,6(2)
C24	C23	N1	123,1(2)
C24	C23	C22	119,1(2)
C14	C13	O2	116,07(19)

C18	C13	O2	123,4(2)
C18	C13	C14	120,5(2)
C2	C1	N1	120,0(2)
C10 ¹	C9	C8	109,60(19)
C6	C7	C2	121,9(2)
C19	C14	C13	122,0(2)
C15	C14	C13	118,1(2)
C15	C14	C19	119,8(2)
C14	C19	N2	120,5(2)
C9	C8	O1	108,50(18)
C16	C17	C18	120,5(2)
C5	C4	C3	120,1(2)
C17	C18	C13	119,6(2)
C21	C20	N2	116,9(2)
C25	C20	N2	124,2(2)
C25	C20	C21	118,7(2)
C11	C12	O2	107,70(19)
C6	C5	C4	120,9(2)
C21	C22	C23	120,2(2)
C25	C24	C23	120,7(2)
C10	C11	C12	110,09(19)
C5	C6	C7	118,9(2)
C11	C10	C9 ¹	111,77(19)
C22	C21	C20	120,8(2)
C24	C25	C20	120,6(2)
C16	C15	C14	121,9(2)
C15	C16	C17	119,4(2)
$i = 3-x, 1-y, 1-z$			

Tablica 101. Torzijski kutovi (°) za $pDo5 \times SO_2$.

A	B	C	D	Kut/°
O1	C3	C2	C1	3,2(2)

O1	C3	C2	C7	179,92(19)
O1	C3	C4	C5	-180,0(2)
O1	C8	C9	C10 ¹	178,53(18)
O2	C13	C14	C19	-0,9(3)
O2	C13	C14	C15	-179,4(2)
O2	C13	C18	C17	179,3(2)
O2	C12	C11	C10	-176,27(18)
N1	C23	C22	C21	-175,9(2)
N1	C23	C24	C25	175,5(2)
N1	C1	C2	C3	-177,3(2)
N1	C1	C2	C7	6,0(3)
N2	C19	C14	C13	176,2(2)
N2	C19	C14	C15	-5,3(3)
N2	C20	C21	C22	176,4(2)
N2	C20	C25	C24	-176,2(3)
C2	C3	C4	C5	-0,3(3)
C2	C7	C6	C5	0,6(3)
C3	C4	C5	C6	0,5(3)
C23	C22	C21	C20	0,4(3)
C23	C24	C25	C20	-0,0(3)
C13	C14	C15	C16	-0,3(3)
C13	C18	C17	C16	0,6(3)
C9 ¹	C10	C11	C12	-176,7(2)
C7	C6	C5	C4	-0,6(3)
C14	C15	C16	C17	-0,5(4)
$i = 3-x, 1-y, 1-z$				

8.1.13. Inkluzijski makrociklički spoj *pDo5*×*EtOH*

Tablica 102. Frakcijske koordinate nevodikovih atoma ($\times 10^4$) i ekvivalentni izotropni temperaturni koeficijenti $U(\text{eq})$ ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) za spoj *pDo5*×*EtOH*.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U(\text{eq})$
------	----------	----------	----------	----------------

O1	2499(2)	7728,2(7)	6054,8(9)	37,2(4)
O2	5683(2)	4009,8(7)	2455,0(10)	41,7(4)
N1	7060(3)	7633,3(8)	4674,3(11)	35,0(4)
N2	8886(3)	5614,0(9)	2776,3(12)	42,8(5)
C18	5091(3)	8232,4(9)	5474,1(12)	31,3(4)
C13	3509(3)	8264,5(9)	5951,1(12)	31,9(4)
C20	7411(3)	7097,2(10)	4231,3(12)	34,3(5)
C7	7199(3)	4086,1(9)	1991,7(12)	33,2(4)
C19	5567(3)	7654,1(9)	5080,5(12)	32,0(4)
C2	8292(3)	4643,6(10)	2098,3(13)	36,9(5)
C11	-81(3)	7125,6(10)	6557,3(13)	36,4(5)
C23	8307(3)	6091,6(10)	3279,4(14)	39,1(5)
C1	7802(3)	5124,6(10)	2661,5(14)	39,0(5)
C17	6179(3)	8770,6(10)	5352,3(14)	38,4(5)
C25	5849(3)	6769,7(11)	3762,5(15)	41,6(5)
C6	7699(3)	3643,9(10)	1442,4(13)	36,6(5)
C8	4540(3)	3441,7(10)	2366,0(14)	38,5(5)
C14	3051(3)	8832,4(10)	6283,8(14)	39,6(5)
C12	873(3)	7755,3(10)	6538,8(14)	37,9(5)
C5	9253(4)	3760,3(11)	991,7(15)	43,2(5)
C21	9436(3)	6925,8(10)	4204,8(14)	41,4(5)
C9	2967(3)	3465,3(11)	2938,9(14)	40,3(5)
C22	9873(3)	6430,4(11)	3734,8(16)	43,9(5)
C15	4154(4)	9361,0(10)	6144,6(16)	44,7(5)
C10	1784(3)	2859,7(10)	2913,0(13)	38,2(5)
C24	6280(4)	6272,4(11)	3288,3(16)	45,4(6)
C16	5735(4)	9332,7(10)	5679,0(16)	45,0(5)
C3	9845(4)	4745,8(11)	1632,0(18)	51,4(7)
C4	10320(4)	4317,5(12)	1081,9(18)	54,5(7)
O3	3406(11)	5666(3)	5378(3)	111(2)
C27	5086(17)	5275(4)	5571(5)	112(3)

C26	7251(13)	5085(2)	5913(3)	74,0(19)
O1	2499(2)	7728,2(7)	6054,8(9)	37,2(4)
O2	5683(2)	4009,8(7)	2455,0(10)	41,7(4)
N1	7060(3)	7633,3(8)	4674,3(11)	35,0(4)
N2	8886(3)	5614,0(9)	2776,3(12)	42,8(5)
C18	5091(3)	8232,4(9)	5474,1(12)	31,3(4)
C13	3509(3)	8264,5(9)	5951,1(12)	31,9(4)
C20	7411(3)	7097,2(10)	4231,3(12)	34,3(5)
C7	7199(3)	4086,1(9)	1991,7(12)	33,2(4)
C19	5567(3)	7654,1(9)	5080,5(12)	32,0(4)
C2	8292(3)	4643,6(10)	2098,3(13)	36,9(5)
C11	-81(3)	7125,6(10)	6557,3(13)	36,4(5)
C23	8307(3)	6091,6(10)	3279,4(14)	39,1(5)
C1	7802(3)	5124,6(10)	2661,5(14)	39,0(5)
C17	6179(3)	8770,6(10)	5352,3(14)	38,4(5)
C25	5849(3)	6769,7(11)	3762,5(15)	41,6(5)
C6	7699(3)	3643,9(10)	1442,4(13)	36,6(5)
C8	4540(3)	3441,7(10)	2366,0(14)	38,5(5)
C14	3051(3)	8832,4(10)	6283,8(14)	39,6(5)
C12	873(3)	7755,3(10)	6538,8(14)	37,9(5)
C5	9253(4)	3760,3(11)	991,7(15)	43,2(5)
C21	9436(3)	6925,8(10)	4204,8(14)	41,4(5)
C9	2967(3)	3465,3(11)	2938,9(14)	40,3(5)
C22	9873(3)	6430,4(11)	3734,8(16)	43,9(5)
C15	4154(4)	9361,0(10)	6144,6(16)	44,7(5)
C10	1784(3)	2859,7(10)	2913,0(13)	38,2(5)
C24	6280(4)	6272,4(11)	3288,3(16)	45,4(6)
C16	5735(4)	9332,7(10)	5679,0(16)	45,0(5)
C3	9845(4)	4745,8(11)	1632,0(18)	51,4(7)
C4	10320(4)	4317,5(12)	1081,9(18)	54,5(7)
O3	3406(11)	5666(3)	5378(3)	111(2)

C27	5086(17)	5275(4)	5571(5)	112(3)
C26	7251(13)	5085(2)	5913(3)	74,0(19)

Tablica 103. Frakcijske koordinate vodikovih atoma ($\text{\AA} \times 10^4$) i ekvivalentni izotropni temperaturni koeficijenti $U(\text{eq})$ ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) za spoj *pDo5*×*EtOH*.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i>(eq)
H19	4764,63	7293,89	5127,51	38
H11A	979,36	6819,86	6778,81	44
H11B	-661,32	6997,02	5998,42	44
H1	6665,04	5070	2942,69	47
H17	7257,66	8749,05	5034,93	46
H25	4461,37	6887,57	3765,73	50
H6	6971,37	3262,58	1378,27	44
H8A	5472,55	3084,22	2500,85	46
H8B	3844,94	3394,72	1798,59	46
H14	1983,9	8857,63	6606	47
H12A	-175,63	8059,98	6303,4	45
H12B	1429,37	7888,94	7098,01	45
H5	9591,08	3458,19	619,13	52
H21	10526,85	7151,38	4512,46	50
H9A	1999,99	3811,32	2782,05	48
H9B	3669,11	3542,36	3499,28	48
H22	11262,99	6319,58	3722,4	53
H15	3825,6	9746	6369,89	54
H10A	2750,14	2519,39	3099,94	46
H10B	1168,34	2770,83	2344,45	46
H24	5190,51	6054,36	2968,71	54
H16	6492,96	9693,82	5588,21	54
H3	10595,3	5123,16	1697,24	62
H4	11370,73	4401,08	765,32	65
H3A	2336,59	5482,41	5463,14	167
H27A	5080,15	5106,2	5018,17	134

H27B	4377,27	4951,4	5844,43	134
H26A	8226,8	5346,78	5680,24	111
H26B	7463,34	4650,4	5777,31	111
H26C	7467,27	5134,68	6505,19	111
H19	4764,63	7293,89	5127,51	38
H11A	979,36	6819,86	6778,81	44
H11B	-661,32	6997,02	5998,42	44
H1	6665,04	5070	2942,69	47
H17	7257,66	8749,05	5034,93	46
H25	4461,37	6887,57	3765,73	50
H6	6971,37	3262,58	1378,27	44
H8A	5472,55	3084,22	2500,85	46
H8B	3844,94	3394,72	1798,59	46
H14	1983,9	8857,63	6606	47
H12A	-175,63	8059,98	6303,4	45
H12B	1429,37	7888,94	7098,01	45
H5	9591,08	3458,19	619,13	52
H21	10526,85	7151,38	4512,46	50
H9A	1999,99	3811,32	2782,05	48
H9B	3669,11	3542,36	3499,28	48
H22	11262,99	6319,58	3722,4	53
H15	3825,6	9746	6369,89	54
H10A	2750,14	2519,39	3099,94	46
H10B	1168,34	2770,83	2344,45	46
H24	5190,51	6054,36	2968,71	54
H16	6492,96	9693,82	5588,21	54
H3	10595,3	5123,16	1697,24	62
H4	11370,73	4401,08	765,32	65
H3A	2336,59	5482,41	5463,14	167
H27A	5080,15	5106,2	5018,17	134
H27B	4377,27	4951,4	5844,43	134

H26A	8226,8	5346,78	5680,24	111
H26B	7463,34	4650,4	5777,31	111
H26C	7467,27	5134,68	6505,19	111

Tablica 104. Anizotropni temperaturni faktori ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) za *pDo5*×*EtOH*.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
O1	37,3(8)	32,7(7)	45,9(8)	-0,1(6)	20,3(6)	-2,9(6)
O2	42,1(8)	40,8(8)	47,4(9)	-8,2(6)	22,9(7)	-12,2(6)
N1	36,3(9)	33,2(9)	37,9(9)	-3,0(7)	13,0(7)	-1,6(6)
N2	43,2(10)	36,9(10)	52,6(11)	-11,3(8)	20,2(8)	-3,7(7)
C18	32,4(9)	30,6(9)	31,9(9)	2,1(7)	8,3(7)	0,9(7)
C13	30,3(9)	31,7(10)	35,0(10)	3,8(7)	8,7(8)	0,4(7)
C20	38,5(10)	32,0(10)	35,0(10)	-0,5(7)	13,9(8)	-1,2(7)
C7	31,0(9)	34,3(10)	36,0(10)	1,0(8)	11,1(8)	-1,0(7)
C19	32,8(9)	31,7(10)	32,5(9)	1,7(7)	8,3(7)	-1,3(7)
C2	36,6(10)	32,3(10)	45,1(11)	-2,2(8)	16,7(9)	-1,3(8)
C11	33,4(10)	39,5(11)	38,1(10)	4,6(8)	10,9(8)	-2,0(8)
C23	40,9(11)	34,3(10)	45,7(11)	-6,0(9)	18,0(9)	-2,3(8)
C1	39,5(11)	35,8(11)	45,2(11)	-4,5(9)	18,0(9)	-2,1(8)
C17	40,3(11)	33,9(10)	45,0(11)	2,1(8)	19,3(9)	-1,4(8)
C25	34,2(10)	43,1(12)	49,0(12)	-9,8(9)	10,6(9)	1,0(8)
C6	36,5(10)	34,3(10)	40,4(11)	-4,4(8)	10,4(8)	-5,4(8)
C8	36,2(11)	38,1(11)	43,3(11)	-1,2(8)	12,7(9)	-9,1(8)
C14	37,8(11)	35,4(10)	49,1(12)	-0,7(9)	18,0(9)	1,9(8)
C12	34,0(10)	40,6(11)	42,6(11)	2,4(9)	17,3(8)	-0,2(8)
C5	45,1(12)	39,2(12)	49,6(12)	-9,7(9)	21,0(10)	-0,4(9)
C21	36,2(10)	40,4(11)	50,1(12)	-11,2(9)	14,2(9)	-5,7(8)

C9	38,2(11)	44,0(12)	41,5(11)	-0,8(9)	14,6(9)	-6,6(9)
C22	34,9(10)	42,8(12)	57,5(13)	-10,7(10)	17,8(10)	-2,3(9)
C15	47,5(12)	31,4(10)	58,8(14)	-4,1(9)	20,1(10)	2,5(9)
C10	35,5(10)	40,8(11)	40,8(11)	3,9(8)	13,3(8)	-2,5(8)
C24	38,7(11)	44,4(12)	53,8(13)	-15,0(10)	9,3(10)	-2,9(9)
C16	48,4(12)	31,8(11)	59,1(14)	1,3(9)	21,4(11)	-5,9(9)
C3	54,2(14)	35,0(11)	74,0(17)	-10,8(11)	38,6(13)	-11,4(10)
C4	54,3(14)	44,8(13)	74,8(17)	-12,2(12)	43,0(13)	-9,6(10)
O3	173(6)	107(4)	37(2)	5(2)	-39(3)	-43(4)
C27	186(7)	94(6)	55(4)	-20(4)	14(5)	-60(5)
C26	153(6)	26(2)	45(3)	-12,5(19)	21(3)	28(3)
O1	37,3(8)	32,7(7)	45,9(8)	-0,1(6)	20,3(6)	-2,9(6)
O2	42,1(8)	40,8(8)	47,4(9)	-8,2(6)	22,9(7)	-12,2(6)
N1	36,3(9)	33,2(9)	37,9(9)	-3,0(7)	13,0(7)	-1,6(6)
N2	43,2(10)	36,9(10)	52,6(11)	-11,3(8)	20,2(8)	-3,7(7)
C18	32,4(9)	30,6(9)	31,9(9)	2,1(7)	8,3(7)	0,9(7)
C13	30,3(9)	31,7(10)	35,0(10)	3,8(7)	8,7(8)	0,4(7)
C20	38,5(10)	32,0(10)	35,0(10)	-0,5(7)	13,9(8)	-1,2(7)
C7	31,0(9)	34,3(10)	36,0(10)	1,0(8)	11,1(8)	-1,0(7)
C19	32,8(9)	31,7(10)	32,5(9)	1,7(7)	8,3(7)	-1,3(7)
C2	36,6(10)	32,3(10)	45,1(11)	-2,2(8)	16,7(9)	-1,3(8)
C11	33,4(10)	39,5(11)	38,1(10)	4,6(8)	10,9(8)	-2,0(8)
C23	40,9(11)	34,3(10)	45,7(11)	-6,0(9)	18,0(9)	-2,3(8)
C1	39,5(11)	35,8(11)	45,2(11)	-4,5(9)	18,0(9)	-2,1(8)
C17	40,3(11)	33,9(10)	45,0(11)	2,1(8)	19,3(9)	-1,4(8)
C25	34,2(10)	43,1(12)	49,0(12)	-9,8(9)	10,6(9)	1,0(8)

C6	36,5(10)	34,3(10)	40,4(11)	-4,4(8)	10,4(8)	-5,4(8)
C8	36,2(11)	38,1(11)	43,3(11)	-1,2(8)	12,7(9)	-9,1(8)
C14	37,8(11)	35,4(10)	49,1(12)	-0,7(9)	18,0(9)	1,9(8)
C12	34,0(10)	40,6(11)	42,6(11)	2,4(9)	17,3(8)	-0,2(8)
C5	45,1(12)	39,2(12)	49,6(12)	-9,7(9)	21,0(10)	-0,4(9)
C21	36,2(10)	40,4(11)	50,1(12)	-11,2(9)	14,2(9)	-5,7(8)
C9	38,2(11)	44,0(12)	41,5(11)	-0,8(9)	14,6(9)	-6,6(9)
C22	34,9(10)	42,8(12)	57,5(13)	-10,7(10)	17,8(10)	-2,3(9)
C15	47,5(12)	31,4(10)	58,8(14)	-4,1(9)	20,1(10)	2,5(9)
C10	35,5(10)	40,8(11)	40,8(11)	3,9(8)	13,3(8)	-2,5(8)
C24	38,7(11)	44,4(12)	53,8(13)	-15,0(10)	9,3(10)	-2,9(9)
C16	48,4(12)	31,8(11)	59,1(14)	1,3(9)	21,4(11)	-5,9(9)
C3	54,2(14)	35,0(11)	74,0(17)	-10,8(11)	38,6(13)	-11,4(10)
C4	54,3(14)	44,8(13)	74,8(17)	-12,2(12)	43,0(13)	-9,6(10)
O3	173(6)	107(4)	37(2)	5(2)	-39(3)	-43(4)
C27	186(7)	94(6)	55(4)	-20(4)	14(5)	-60(5)
C26	153(6)	26(2)	45(3)	-12,5(19)	21(3)	28(3)

Tablica 105. Vezne udaljenosti nevodikovih atoma.

Atom	Atom	Udaljenost/Å
O1	C13	1,359(2)
O1	C12	1,438(2)
O2	C7	1,364(2)
O2	C8	1,434(2)
N1	C20	1,410(3)
N1	C19	1,278(3)
N2	C23	1,417(3)
N2	C1	1,272(3)

C18	C13	1,407(3)
C18	C19	1,466(3)
C18	C17	1,396(3)
C13	C14	1,396(3)
C20	C25	1,386(3)
C20	C21	1,392(3)
C7	C2	1,399(3)
C7	C6	1,396(3)
C2	C1	1,468(3)
C2	C3	1,394(3)
C11	C12	1,499(3)
C11	C10ⁱ	1,531(3)
C23	C22	1,390(3)
C23	C24	1,394(3)
C17	C16	1,379(3)
C25	C24	1,387(3)
C6	C5	1,383(3)
C8	C9	1,514(3)
C14	C15	1,391(3)
C5	C4	1,389(3)
C21	C22	1,381(3)
C9	C10	1,518(3)
C15	C16	1,393(3)
C3	C4	1,371(3)
O3	C27	1,389(11)
C27	C26	1,509(11)
<i>i</i> = - <i>x</i> , 1- <i>y</i> , 1- <i>z</i>		

Tablica 106. Vezni kutovi (°) za *pDo5*×*EtOH*.

Atom	Atom	Atom	Kut/°
C13	O1	C12	117,28(15)
C7	O2	C8	117,62(16)

C19	N1	C20	120,50(17)
C1	N2	C23	119,75(18)
C13	C18	C19	121,56(17)
C17	C18	C13	118,90(18)
C17	C18	C19	119,50(17)
O1	C13	C18	116,73(17)
O1	C13	C14	123,81(18)
C14	C13	C18	119,45(18)
C25	C20	N1	123,09(18)
C25	C20	C21	118,61(19)
C21	C20	N1	118,01(18)
O2	C7	C2	116,09(17)
O2	C7	C6	123,80(18)
C6	C7	C2	120,11(18)
N1	C19	C18	120,16(18)
C7	C2	C1	121,93(18)
C3	C2	C7	118,22(19)
C3	C2	C1	119,82(19)
C12	C11	C10¹	109,89(17)
C22	C23	N2	117,40(19)
C22	C23	C24	118,6(2)
C24	C23	N2	123,7(2)
N2	C1	C2	120,57(19)
C16	C17	C18	121,93(19)
C20	C25	C24	121,0(2)
C5	C6	C7	120,09(19)
O2	C8	C9	107,79(17)
C15	C14	C13	120,18(19)
O1	C12	C11	109,02(17)
C6	C5	C4	120,2(2)
C22	C21	C20	120,5(2)

C8	C9	C10	110,57(18)
C21	C22	C23	120,9(2)
C14	C15	C16	120,8(2)
C9	C10	C11¹	112,61(18)
C25	C24	C23	120,2(2)
C17	C16	C15	118,75(19)
C4	C3	C2	121,9(2)
C3	C4	C5	119,4(2)
O3	C27	C26	157,7(7)
<i>i</i> = - <i>x</i> , 1- <i>y</i> , 1- <i>z</i>			

Tablica 107. Torzijski kutovi (°) za *pDo5*×*EtOH*.

A	B	C	D	Kut/°
O1	C13	C14	C15	-179,7(2)
O2	C7	C2	C1	-1,5(3)
O2	C7	C2	C3	-179,4(2)
O2	C7	C6	C5	179,6(2)
O2	C8	C9	C10	-176,58(18)
N1	C20	C25	C24	175,1(2)
N1	C20	C21	C22	-175,5(2)
N2	C23	C22	C21	176,3(2)
N2	C23	C24	C25	-176,1(2)
C18	C13	C14	C15	-0,1(3)
C18	C17	C16	C15	0,1(4)
C13	O1	C12	C11	178,24(17)
C13	C18	C19	N1	-177,52(18)
C13	C18	C17	C16	-0,6(3)
C13	C14	C15	C16	-0,5(4)
C20	N1	C19	C18	-174,03(18)
C20	C25	C24	C23	0,3(4)
C20	C21	C22	C23	-0,1(4)
C7	O2	C8	C9	179,84(17)

C7	C2	C1	N2	176,5(2)
C7	C2	C3	C4	-0,2(4)
C7	C6	C5	C4	-0,1(4)
C19	N1	C20	C25	43,2(3)
C19	N1	C20	C21	-143,0(2)
C19	C18	C13	O1	2,5(3)
C19	C18	C13	C14	-177,14(19)
C19	C18	C17	C16	177,2(2)
C2	C7	C6	C5	-1,1(3)
C2	C3	C4	C5	-1,0(5)
C23	N2	C1	C2	175,7(2)
C1	N2	C23	C22	146,4(2)
C1	N2	C23	C24	-39,3(4)
C1	C2	C3	C4	-178,2(3)
C17	C18	C13	O1	-179,75(19)
C17	C18	C13	C14	0,6(3)
C17	C18	C19	N1	4,7(3)
C25	C20	C21	C22	-1,5(3)
C6	C7	C2	C1	179,2(2)
C6	C7	C2	C3	1,3(3)
C6	C5	C4	C3	1,2(4)
C8	O2	C7	C2	-179,55(18)
C8	O2	C7	C6	-0,2(3)
C8	C9	C10	C11¹	-176,44(17)
C14	C15	C16	C17	0,5(4)
C12	O1	C13	C18	-179,77(17)
C12	O1	C13	C14	-0,2(3)
C21	C20	C25	C24	1,4(3)
C22	C23	C24	C25	-1,8(4)
C10¹	C11	C12	O1	178,64(16)
C24	C23	C22	C21	1,8(4)

C3	C2	C1	N2	-5,6(4)
<i>i</i> = - <i>x</i> , 1- <i>y</i> , 1- <i>z</i>				

Tablica 108. Okupancija atoma za spoj *pDo5*×*EtOH*.

Atom	Okupancija
O3	0,5
H27A	0,5
H26A	0,5
H3A	0,5
H27B	0,5
H26B	0,5
C27	0,5
C26	0,5
H26C	0,5

8.1.14. Inkluzijski makrociklički spoj *pDo5*×*MeOH*Tablica 109. Frakcijske koordinate nevodikovih atoma ($\times 10^4$) i ekvivalentni izotropni temperaturni koeficijenti $U(\text{eq})$ ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) za spoj *pDo5*×*MeOH*.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> (eq)
O2	7502,5(13)	7726,3(4)	3946,1(6)	34,1(2)
O1	4317,5(14)	4010,6(4)	7549,1(6)	38,7(2)
N2	2942,5(16)	7631,1(5)	5326,6(6)	32,0(2)
N1	1116,6(17)	5616,1(5)	7227,1(7)	39,6(3)
C17	4907,0(18)	8230,2(5)	4527,3(7)	28,5(3)
C22	6486,0(18)	8266,0(6)	4050,2(7)	29,0(3)
C3	2801,2(18)	4085,1(6)	8010,7(7)	29,9(3)
C13	2592,4(19)	7096,6(6)	5770,6(8)	31,4(3)
C16	4440,9(18)	7650,8(6)	4923,1(7)	29,2(3)
C8	1706,2(19)	4644,6(6)	7904,5(8)	34,0(3)
C9	2196(2)	5124,7(6)	7341,6(8)	35,6(3)
C24	10088,1(19)	7124,3(6)	3442,1(8)	33,2(3)
C10	1698(2)	6091,6(6)	6727,4(8)	35,8(3)

C18	3820(2)	8768,6(6)	4649,8(8)	35,8(3)
C4	2303,4(19)	3644,3(6)	8559,6(8)	33,6(3)
C12	4159(2)	6770,7(7)	6241,7(9)	38,8(3)
C21	6944(2)	8833,6(6)	3718,8(9)	36,2(3)
C23	9122,0(19)	7756,5(6)	3461,8(8)	34,5(3)
C2	5466,9(19)	3440,8(6)	7635,8(8)	35,4(3)
C5	749(2)	3760,4(6)	9010,5(9)	40,1(3)
C1	7028(2)	3466,5(7)	7062,7(8)	37,6(3)
C14	562(2)	6923,1(6)	5795,2(9)	38,3(3)
C25	11782,9(19)	7140,5(6)	2912,6(8)	35,3(3)
C15	130(2)	6429,1(7)	6268,0(9)	40,9(3)
C20	5834(2)	9359,6(6)	3857,6(9)	41,2(3)
C11	3724(2)	6272,4(7)	6714,1(9)	41,7(3)
C19	4268(2)	9330,5(6)	4324,1(9)	41,6(3)
C7	151(2)	4746,9(7)	8368,0(11)	48,2(4)
C6	-326(2)	4315,7(7)	8916,7(11)	51,4(4)

Tablica 110. Frakcijske koordinate vodikovih atoma ($\text{\AA} \times 10^4$) i ekvivalentni izotropni temperaturni koeficijenti $U(\text{eq})$ ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) za spoj $p\text{Do}5 \times \text{MeOH}$.

Atom	x	y	z	$U(\text{eq})$
H9	3330,88	5068,61	7059,37	43
H24A	9028,4	6817,41	3222,32	40
H24B	10673,32	6996,05	3999,45	40
H18	2741,02	8747,31	4966,99	43
H4	3034	3262,95	8624,32	40
H12	5548,2	6890,19	6240,84	47
H21	8014,68	8860	3398,14	43
H23A	10169,4	8062,42	3695,95	41
H23B	8560,81	7890,08	2904,12	41
H2A	4534,68	3082,74	7502,06	42
H2B	6167,93	3393,61	8201,2	42
H5	415,77	3459,17	9385,12	48

H1A	7994,85	3813,36	7217,91	45
H1B	6320,31	3543,3	6504,22	45
H14	-531,52	7146,1	5484,82	46
H25A	11162,78	7229,31	2345,58	42
H25B	12748,69	7481,49	3098,24	42
H15	-1260,87	6317,42	6280,3	49
H20	6153,12	9744,8	3629,81	49
H11	4815,51	6053,1	7030,68	50
H19	3513,96	9692,31	4417,9	50
H7	-599,64	5124,59	8303,51	58
H6	-1385,13	4397,64	9229,85	62

Tablica 111. Anizotropni temperaturni faktori ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) za *pDo5*×*MeOH*.

Atom	U₁₁	U₂₂	U₃₃	U₁₂	U₁₃	U₂₃
O2	32,9(5)	29,2(4)	44,4(5)	-0,1(4)	19,0(4)	3,4(3)
O1	37,1(5)	37,7(5)	46,2(5)	8,7(4)	21,5(4)	12,6(4)
N2	32,0(5)	30,3(5)	35,9(5)	3,5(4)	12,4(4)	1,8(4)
N1	37,8(6)	33,7(6)	51,1(7)	10,3(5)	19,3(5)	3,2(4)
C17	28,1(6)	27,3(6)	31,1(6)	-2,2(5)	8,2(5)	-0,7(4)
C22	26,9(6)	28,1(6)	33,1(6)	-3,2(5)	8,2(5)	-0,2(4)
C3	26,3(6)	31,7(6)	33,4(6)	-0,8(5)	9,7(5)	1,1(4)
C13	33,5(6)	28,7(6)	34,5(6)	0,8(5)	13,6(5)	2,1(5)
C16	28,9(6)	28,6(6)	31,1(6)	-1,3(5)	7,5(5)	-0,3(4)
C8	32,7(6)	29,4(6)	43,1(7)	3,1(5)	15,8(5)	1,5(5)
C9	33,2(6)	32,8(6)	44,6(7)	4,9(5)	17,5(5)	2,0(5)
C24	29,7(6)	35,2(7)	36,3(6)	-3,8(5)	9,8(5)	2,2(5)
C10	36,2(6)	31,2(6)	43,4(7)	6,4(5)	17,0(5)	3,1(5)
C18	35,9(6)	32,0(6)	43,0(7)	-1,5(5)	17,8(5)	2,2(5)
C4	32,3(6)	30,8(6)	38,9(7)	4,1(5)	9,3(5)	4,6(5)
C12	29,8(6)	39,8(7)	48,0(8)	9,4(6)	9,7(5)	-0,8(5)
C21	34,1(6)	32,7(6)	45,2(7)	0,4(5)	16,8(5)	-2,4(5)

C23	30,0(6)	35,5(7)	41,6(7)	-2,1(5)	16,7(5)	0,5(5)
C2	31,0(6)	35,4(7)	41,6(7)	2,3(5)	11,5(5)	9,1(5)
C5	40,4(7)	36,0(7)	47,8(8)	10,1(6)	19,6(6)	1,2(5)
C1	34,2(6)	40,4(7)	41,0(7)	1,0(6)	14,6(5)	7,1(5)
C14	30,6(6)	38,4(7)	48,1(7)	11,0(6)	12,9(5)	5,6(5)
C25	31,2(6)	37,2(7)	39,6(7)	-2,5(5)	12,3(5)	4,2(5)
C15	29,5(6)	40,2(7)	56,1(8)	11,0(6)	17,0(6)	3,0(5)
C20	43,2(7)	28,0(6)	55,8(8)	3,6(6)	18,3(6)	-2,1(5)
C11	35,4(7)	39,8(7)	50,2(8)	14,3(6)	8,0(6)	3,3(5)
C19	44,1(7)	27,4(6)	57,1(8)	-0,5(6)	19,9(6)	5,3(5)
C7	48,0(8)	31,8(7)	73,7(10)	12,3(7)	37,4(8)	10,6(6)
C6	51,4(8)	40,6(8)	72,6(10)	13,1(7)	42,0(8)	9,2(6)

Tablica 112. Vezne udaljenosti nevodikovih atoma.

Atom	Atom	Udaljenost/Å
O2	C22	1,3662(14)
O2	C23	1,4347(14)
O1	C3	1,3607(14)
O1	C2	1,4380(15)
N2	C13	1,4078(16)
N2	C16	1,2773(15)
N1	C9	1,2733(17)
N1	C10	1,4110(16)
C17	C22	1,4050(16)
C17	C16	1,4671(17)
C17	C18	1,3947(17)
C22	C21	1,3944(18)
C3	C8	1,4022(17)
C3	C4	1,3934(18)
C13	C12	1,3881(19)
C13	C14	1,3947(18)

C8	C9	1,4664(18)
C8	C7	1,3919(18)
C24	C23	1,5063(17)
C24	C25	1,5261(17)
C10	C15	1,3926(19)
C10	C11	1,3924(19)
C18	C19	1,3778(19)
C4	C5	1,3829(18)
C12	C11	1,3880(19)
C21	C20	1,3871(19)
C2	C1	1,5084(17)
C5	C6	1,387(2)
C1	C25¹	1,5218(18)
C14	C15	1,3805(19)
C20	C19	1,3856(19)
C7	C6	1,374(2)
<i>i</i> = 2- <i>x</i> , 1- <i>y</i> , 1- <i>z</i>		

Tablica 113. Vezni kutovi (°) za *pDo5*×*MeOH*.

Atom	Atom	Atom	Kut/°
C22	O2	C23	116,98(9)
C3	O1	C2	117,66(10)
C16	N2	C13	120,44(10)
C9	N1	C10	119,81(11)
C22	C17	C16	121,73(10)
C18	C17	C22	118,55(11)
C18	C17	C16	119,67(11)
O2	C22	C17	116,40(10)
O2	C22	C21	123,83(11)
C21	C22	C17	119,77(11)
O1	C3	C8	115,94(11)

O1	C3	C4	123,96(11)
C4	C3	C8	120,10(11)
C12	C13	N2	123,02(11)
C12	C13	C14	118,67(12)
C14	C13	N2	118,04(11)
N2	C16	C17	119,82(11)
C3	C8	C9	121,92(11)
C7	C8	C3	118,26(12)
C7	C8	C9	119,80(12)
N1	C9	C8	120,71(11)
N1	C9	C8	120,71(11)
C23	C24	C25	109,91(11)
C15	C10	N1	117,34(12)
C11	C10	N1	124,06(12)
C11	C10	C15	118,41(12)
C19	C18	C17	121,89(12)
C5	C4	C3	120,17(12)
C11	C12	C13	120,87(12)
C20	C21	C22	119,98(12)
O2	C23	C24	108,90(10)
O1	C2	C1	107,70(10)
C4	C5	C6	120,13(12)
C2	C1	C25¹	110,41(11)
C15	C14	C13	120,39(12)
C1¹	C25	C24	112,53(11)
C14	C15	C10	121,15(12)
C19	C20	C21	120,87(12)
C12	C11	C10	120,48(13)
C18	C19	C20	118,94(12)
C6	C7	C8	121,72(13)
C7	C6	C5	119,61(13)

$i = -1-x, 1-y, 2-z; ii = 1-x, 2-y, -1-z$
Tablica 114. Torzijski kutovi (°) za *pDo5*×*MeOH*.

A	B	C	D	Kut/°
O2	C22	C21	C20	-179,82(12)
O1	C3	C8	C9	-1,18(19)
O1	C3	C8	C7	-179,38(13)
O1	C3	C4	C5	179,43(12)
O1	C2	C1	C25 ¹	-176,64(11)
N2	C13	C12	C11	175,37(13)
N2	C13	C14	C15	-175,39(13)
N1	C10	C15	C14	176,61(13)
N1	C10	C11	C12	-175,97(13)
C17	C22	C21	C20	-0,3(2)
C17	C18	C19	C20	0,4(2)
C22	O2	C23	C24	178,22(10)
C22	C17	C16	N2	-177,34(11)
C22	C17	C18	C19	-0,7(2)
C22	C21	C20	C19	0,0(2)
C3	O1	C2	C1	179,56(11)
C3	C8	C9	N1	176,62(13)
C3	C8	C7	C6	-0,2(2)
C3	C4	C5	C6	0,2(2)
C13	N2	C16	C17	-174,16(11)
C13	C12	C11	C10	-0,3(2)
C16	C17	C18	C19	176,78(13)
C8	C3	C4	C5	-1,0(2)
C8	C7	C6	C5	-0,6(3)
C9	N1	C10	C15	145,89(14)
C9	N1	C10	C11	-39,2(2)
C9	C8	C7	C6	-178,45(16)

C10	N1	C9	C8	175,54(13)
C18	C17	C22	O2	-179,85(11)
C18	C17	C22	C21	0,60(18)
C18	C17	C16	N2	5,30(18)
C4	C3	C8	C9	179,17(13)
C4	C3	C8	C7	1,0(2)
C4	C5	C6	C7	0,6(3)
C12	C13	C14	C15	-1,2(2)
C21	C20	C19	C18	-0,1(2)
C23	O2	C22	C17	-179,86(10)
C23	O2	C22	C21	-0,33(18)
C23	C24	C25	C1 ¹	174,03(11)
C2	O1	C3	C8	-179,55(11)
C2	O1	C3	C4	0,08(18)
C14	C13	C12	C11	1,5(2)
C25	C24	C23	O2	178,60(10)
C15	C10	C11	C12	-1,1(2)
C11	C10	C15	C14	1,4(2)
C7	C8	C9	N1	-5,2(2)
$i = 2-x, 1-y, 1-z$				

Tablica 115. Podaci maske otapala za spoj *pDo5*×*MeOH*.

Broj	X	Y	Z	Volumen	elektroni	Spoj
1	-0,017	0,000	0,000	217,3	56,2	3 CH ₃ OH
2	-0,043	0,500	0,500	217,3	56,2	3 CH ₃ OH

8.1.15. Inkluzijski makrociklički spoj *pDo5*×*IzoOH*Tablica 116. Frakcijske koordinate nevodikovih atoma (×10⁴) i ekvivalentni izotropni temperaturni koeficijenti $U(eq)$ (Å²×10³) za spoj *pDo5*×*IzoOH*.

Atom	x	y	z	$U(eq)$
O2	7502,5(13)	7726,3(4)	3946,1(6)	34,1(2)

O1	4317,5(14)	4010,6(4)	7549,1(6)	38,7(2)
N2	2942,5(16)	7631,1(5)	5326,6(6)	32,0(2)
N1	1116,6(17)	5616,1(5)	7227,1(7)	39,6(3)
C17	4907,0(18)	8230,2(5)	4527,3(7)	28,5(3)
C22	6486,0(18)	8266,0(6)	4050,2(7)	29,0(3)
C3	2801,2(18)	4085,1(6)	8010,7(7)	29,9(3)
C13	2592,4(19)	7096,6(6)	5770,6(8)	31,4(3)
C16	4440,9(18)	7650,8(6)	4923,1(7)	29,2(3)
C8	1706,2(19)	4644,6(6)	7904,5(8)	34,0(3)
C9	2196(2)	5124,7(6)	7341,6(8)	35,6(3)
C24	10088,1(19)	7124,3(6)	3442,1(8)	33,2(3)
C10	1698(2)	6091,6(6)	6727,4(8)	35,8(3)
C18	3820(2)	8768,6(6)	4649,8(8)	35,8(3)
C4	2303,4(19)	3644,3(6)	8559,6(8)	33,6(3)
C12	4159(2)	6770,7(7)	6241,7(9)	38,8(3)
C21	6944(2)	8833,6(6)	3718,8(9)	36,2(3)
C23	9122,0(19)	7756,5(6)	3461,8(8)	34,5(3)
C2	5466,9(19)	3440,8(6)	7635,8(8)	35,4(3)
C5	749(2)	3760,4(6)	9010,5(9)	40,1(3)
C1	7028(2)	3466,5(7)	7062,7(8)	37,6(3)
C14	562(2)	6923,1(6)	5795,2(9)	38,3(3)
C25	11782,9(19)	7140,5(6)	2912,6(8)	35,3(3)
C15	130(2)	6429,1(7)	6268,0(9)	40,9(3)
C20	5834(2)	9359,6(6)	3857,6(9)	41,2(3)
C11	3724(2)	6272,4(7)	6714,1(9)	41,7(3)
C19	4268(2)	9330,5(6)	4324,1(9)	41,6(3)
C7	151(2)	4746,9(7)	8368,0(11)	48,2(4)
C6	-326(2)	4315,7(7)	8916,7(11)	51,4(4)

Tablica 117. Frakcijske koordinate vodikovih atoma ($\text{\AA} \times 10^4$) i ekvivalentni izotropni temperaturni koeficijenti $U(\text{eq})$ ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) za spoj $pDo5 \times IzoOH$.

Atom	x	y	z	$U(\text{eq})$
------	-----	-----	-----	----------------

H10	5255,84	7298,01	4892,85	37
H2A	9045,22	6813,71	3244,55	42
H2B	10681,26	6991,87	4026,09	42
H21	3008,58	3267,74	8601,45	42
H8	2769,36	8749,01	4970,39	45
H5	8055,25	8848,89	3403,8	46
H23A	4515,91	3095,76	7477,51	44
H23B	6143,35	3401,59	8182,79	44
H16	3364,47	5084,91	7070,54	45
H3A	10205,58	8052,18	3712,99	43
H3B	8605,68	7880,06	2916,94	43
H20	388,53	3458,21	9362,8	50
H1A	11202,26	7220,72	2367,06	45
H1B	12785,79	7465,61	3125,65	45
H24A	7989,69	3819,39	7203,03	47
H24B	6318,35	3557,07	6482,06	47
H00M	5568,8	6893,68	6252,6	50
H6	6208,9	9731,92	3631,61	53
H12	-498,48	7167,53	5524,34	49
H7	3567,02	9686,87	4420,17	53
H15	4834,3	6060,53	7043,73	55
H13	-1230,65	6341,8	6319,63	53
H18	-563,56	5130,99	8316,76	62
H19	-1367,9	4397,79	9233,3	65

Tablica 118. Anizotropni temperaturni faktori ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) za *pDo5*×*IzoOH*.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
O1	34,4(4)	31,0(4)	47,2(5)	-0,5(4)	22,0(4)	3,4(3)
O2	39,6(5)	40,2(5)	47,3(5)	8,5(4)	24,0(4)	12,8(4)
N1	33,8(5)	31,6(5)	37,9(5)	2,9(4)	14,7(4)	2,1(4)
N2	41,3(6)	36,9(6)	58,5(7)	14,8(5)	22,9(5)	5,1(5)

C4	28,5(5)	29,1(6)	34,9(6)	-3,6(5)	9,5(4)	-0,5(4)
C11	34,6(6)	30,1(6)	35,6(6)	1,0(5)	14,8(5)	1,9(5)
C9	29,8(5)	28,7(5)	32,0(5)	-2,7(4)	9,6(4)	-1,0(4)
C22	27,7(5)	33,4(6)	35,0(6)	-0,6(5)	11,8(4)	0,9(5)
C10	30,2(6)	29,1(5)	33,9(6)	-1,9(4)	10,3(4)	1,6(4)
C17	33,8(6)	30,8(6)	45,8(7)	4,0(5)	18,6(5)	0,9(5)
C2	30,1(6)	38,2(6)	38,0(6)	-4,7(5)	12,0(5)	2,2(5)
C21	33,4(6)	32,1(6)	40,6(6)	4,0(5)	11,5(5)	5,1(5)
C8	38,0(6)	33,6(6)	45,3(7)	-1,3(5)	20,7(5)	2,6(5)
C5	35,7(6)	34,4(6)	48,4(7)	1,3(5)	19,6(5)	-2,4(5)
C14	39,8(7)	34,2(6)	49,1(7)	8,0(5)	20,6(6)	3,4(5)
C23	32,6(6)	37,3(6)	43,7(7)	2,3(5)	14,2(5)	9,6(5)
C16	35,6(6)	35,5(6)	46,5(7)	4,9(5)	19,4(5)	1,2(5)
C3	31,7(6)	38,6(6)	42,6(6)	-2,8(5)	19,0(5)	0,0(5)
C20	42,5(7)	36,6(7)	50,5(7)	9,9(6)	22,3(6)	0,5(5)
C1	32,7(6)	40,9(7)	41,4(7)	-3,5(5)	15,0(5)	4,0(5)
C24	35,4(6)	43,6(7)	43,1(7)	0,7(6)	16,8(5)	7,5(5)
C00M	31,8(6)	43,0(7)	53,0(8)	11,4(6)	12,0(5)	-1,0(5)
C6	45,1(7)	30,1(6)	60,2(8)	5,5(6)	21,1(6)	-2,1(5)
C12	31,8(6)	40,6(7)	52,5(7)	11,2(6)	15,9(5)	6,6(5)
C7	46,4(7)	29,3(6)	61,2(8)	0,5(6)	23,2(6)	5,8(5)
C15	37,1(7)	44,6(7)	57,5(8)	18,8(6)	10,8(6)	4,4(6)
C13	32,4(6)	42,1(7)	62,4(9)	12,7(6)	21,8(6)	3,9(5)
C18	51,2(8)	33,2(6)	79,9(10)	13,3(7)	42,2(8)	10,7(6)
C19	54,3(8)	41,9(7)	79,1(11)	13,3(7)	47,5(8)	9,5(6)

Tablica 119. Vezne udaljenosti nevodikovih atoma.

Atom	Atom	Udaljenost/Å
O1	C4	1,3647(13)
O1	C3	1,4384(13)
O2	C22	1,3622(13)
O2	C23	1,4355(14)

N1	C11	1,4098(15)
N1	C10	1,2762(14)
N2	C14	1,4158(16)
N2	C16	1,2729(16)
C4	C9	1,4053(15)
C4	C5	1,3927(16)
C11	C00M	1,3876(18)
C11	C12	1,3932(17)
C9	C10	1,4642(16)
C9	C8	1,3951(16)
C22	C17	1,4010(16)
C22	C21	1,3928(16)
C17	C16	1,4675(16)
C17	C18	1,3915(16)
C2	C3	1,5038(17)
C2	C1	1,5302(15)
C21	C20	1,3822(16)
C8	C7	1,3757(18)
C5	C6	1,3849(18)
C14	C15	1,3917(18)
C14	C13	1,3894(19)
C23	C24	1,5098(16)
C20	C19	1,3830(19)
C1	C24 ¹	1,5193(17)
C00M	C15	1,3863(18)
C6	C7	1,3861(17)
C12	C13	1,3794(18)
C18	C19	1,3763(19)
$i = 2-x, 1-y, 1-z$		

Tablica 121. Vezni kutovi (°) za *pDo5×IzoOH*.

Atom	Atom	Atom	Kut/°
------	------	------	-------

C4	O1	C3	116,96(9)
C22	O2	C23	117,68(9)
C10	N1	C11	120,42(10)
C16	N2	C14	119,81(11)
O1	C4	C9	116,22(10)
O1	C4	C5	123,99(10)
C5	C4	C9	119,79(10)
C00M	C11	N1	123,16(11)
C00M	C11	C12	118,54(11)
C12	C11	N1	118,03(11)
C4	C9	C10	121,97(10)
C8	C9	C4	118,55(10)
C8	C9	C10	119,43(10)
O2	C22	C17	116,04(10)
O2	C22	C21	123,91(10)
C21	C22	C17	120,05(10)
N1	C10	C9	120,32(10)
C22	C17	C16	122,00(10)
C18	C17	C22	118,32(11)
C18	C17	C16	119,65(11)
C3	C2	C1	109,79(10)
C20	C21	C22	120,15(11)
C7	C8	C9	121,84(11)
C6	C5	C4	119,93(11)
C15	C14	N2	123,95(12)
C13	C14	N2	117,33(11)
C13	C14	C15	118,51(12)
O2	C23	C24	107,98(10)
N2	C16	C17	120,51(11)
O1	C3	C2	108,80(9)
C21	C20	C19	120,27(11)

C24¹	C1	C2	112,85(10)
C23	C24	C1¹	110,37(10)
C15	C00M	C11	120,92(12)
C5	C6	C7	120,99(12)
C13	C12	C11	120,52(12)
C8	C7	C6	118,90(11)
C00M	C15	C14	120,40(12)
C12	C13	C14	121,05(12)
C19	C18	C17	121,65(12)
C18	C19	C20	119,55(12)
<i>i</i> = 2- <i>x</i> , 1- <i>y</i> , 1- <i>z</i>			

Tablica 122. Torzijski kutovi (°) za *pDo5*×*IzoOH*.

A	B	C	D	Kut/°
O1	C4	C9	C10	2,70(16)
O1	C4	C9	C8	-179,80(11)
O1	C4	C5	C6	-179,69(12)
O2	C22	C17	C16	-1,16(18)
O2	C22	C17	C18	-179,49(13)
O2	C22	C21	C20	179,73(12)
O2	C23	C24	C1¹	-176,40(11)
N1	C11	C00M	C15	175,61(12)
N1	C11	C12	C13	-175,69(12)
N2	C14	C15	C00M	-176,65(13)
N2	C14	C13	C12	177,24(13)
C4	O1	C3	C2	178,26(10)
C4	C9	C10	N1	-177,85(11)
C4	C9	C8	C7	-0,9(2)
C4	C5	C6	C7	-0,1(2)
C11	N1	C10	C9	-174,17(11)
C11	C00M	C15	C14	-0,1(2)

C11	C12	C13	C14	-0,4(2)
C9	C4	C5	C6	-0,17(19)
C9	C8	C7	C6	0,7(2)
C22	O2	C23	C24	179,95(11)
C22	C17	C16	N2	175,64(13)
C22	C17	C18	C19	-0,1(2)
C22	C21	C20	C19	-0,4(2)
C10	N1	C11	C00M	42,70(18)
C10	N1	C11	C12	-143,47(12)
C10	C9	C8	C7	176,65(13)
C17	C22	C21	C20	-0,46(19)
C17	C18	C19	C20	-0,7(3)
C21	C22	C17	C16	179,02(12)
C21	C22	C17	C18	0,7(2)
C21	C20	C19	C18	0,9(3)
C8	C9	C10	N1	4,67(18)
C5	C4	C9	C10	-176,85(12)
C5	C4	C9	C8	0,64(18)
C5	C6	C7	C8	-0,2(2)
C14	N2	C16	C17	175,90(13)
C23	O2	C22	C17	179,54(11)
C23	O2	C22	C21	-0,64(18)
C16	N2	C14	C15	-38,3(2)
C16	N2	C14	C13	146,92(14)
C16	C17	C18	C19	-178,47(16)
C3	O1	C4	C9	-179,77(10)
C3	O1	C4	C5	-0,24(17)
C3	C2	C1	C24¹	174,56(11)
C1	C2	C3	O1	178,62(10)
C00M	C11	C12	C13	-1,6(2)
C12	C11	C00M	C15	1,8(2)

C15	C14	C13	C12	2,2(2)
C13	C14	C15	C00M	-1,9(2)
C18	C17	C16	N2	-6,0(2)
$i = 2-x, 1-y, 1-z$				

Tablica 123. Podaci maske otapala za spoj *pDo5×IzoOH*.

Broj	X	Y	Z	Volumen	elektroni	Spoj
1	-0,001	0,000	0,000	217,4	59,4	1,75 C ₃ H ₈ O
2	-0,313	0,500	0,500	217,4	59,4	1,75 C ₃ H ₈ O

8.1.16. Inkluzijski makrociklički spoj *pDo5×ButOH*Tablica 124. Frakcijske koordinate nevodikovih atoma ($\times 10^4$) i ekvivalentni izotropni temperaturni koeficijenti $U(\text{eq})$ ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) za spoj *pDo5×ButOH*.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U(\text{eq})$
O001	2476(3)	2273,8(8)	6050,3(11)	35,1(4)
O1	5694(3)	5989,8(8)	2456,9(11)	39,7(5)
N003	7030(3)	2366,0(9)	4668,2(13)	32,6(5)
N004	8867(3)	4383,1(10)	2767,4(15)	41,0(5)
C005	5062(4)	1769,6(11)	5470,6(14)	29,0(5)
C006	3490(4)	1734,8(11)	5948,2(15)	30,0(5)
C007	7389(4)	2902,6(11)	4221,1(15)	32,3(5)
C008	7204(4)	5913,9(11)	1992,6(15)	30,7(5)
C009	5547(4)	2345,8(11)	5073,7(14)	30,3(5)
C00A	8284(4)	5353,5(11)	2091,3(16)	34,2(6)
C00B	6151(4)	1231,1(12)	5349,4(16)	36,2(6)
C00C	7778(4)	4872,4(12)	2651,5(16)	36,2(6)
C00D	8280(4)	3904,5(12)	3267,5(17)	37,3(6)
C00E	851(4)	2244,3(12)	6534,0(16)	35,8(6)
C00F	-109(4)	2876,0(12)	6551,3(16)	35,2(6)
C00G	7716(4)	6357,4(12)	1446,6(15)	34,0(5)
C00H	4546(4)	6557,6(12)	2371,3(16)	36,6(6)

C00I	3027(4)	1168,8(12)	6279,4(17)	36,7(6)
C00J	9262(4)	6240,2(12)	994,0(17)	40,3(6)
C00K	5824(4)	3229,8(13)	3752,8(17)	39,6(6)
C00L	2994(4)	6531,5(13)	2942,8(17)	37,9(6)
C00M	4134(4)	644,6(12)	6140,3(18)	42,6(6)
C00N	9404(4)	3072,5(13)	4194,8(17)	40,2(6)
C00O	1806(4)	7138,1(12)	2920,5(16)	36,0(6)
C00P	6269(4)	3727,3(13)	3279,7(18)	43,5(7)
C00Q	9843(4)	3566,1(13)	3723,9(18)	42,2(7)
C00R	5691(4)	673,0(12)	5675,4(18)	42,4(6)
C00S	10318(5)	5685,3(14)	1079(2)	51,7(8)
C00T	9820(5)	5252,0(13)	1623(2)	49,3(8)

Tablica 125. Frakcijske koordinate vodikovih atoma ($\text{\AA} \times 10^4$) i ekvivalentni izotropni temperaturni koeficijenti $U(\text{eq})$ ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) za spoj *pDo5*×*ButOH*.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i>(eq)
H009	4747,43	2706,13	5119,86	36
H00B	7235,12	1251,44	5034,33	43
H00C	6633,86	4925,33	2929,19	43
H00A	1401,26	2111,11	7094,56	43
H00D	-191,58	1939,49	6297,44	43
H00E	-682,91	3003,73	5990,94	42
H00F	947,26	3181,75	6772,93	42
H00G	7000,62	6740,14	1386,45	41
H00H	3850,71	6605,22	1803,69	44
H00I	5473,63	6915,13	2506,26	44
H00J	1955,5	1142,29	6599,98	44
H00K	9603,73	6542,49	621,74	48
H00L	4438,67	3112,43	3756,19	47
H00M	3696,75	6453,76	3503,26	45
H00N	2031,61	6185,66	2785,72	45
H00O	3814,26	260,2	6368,67	51

H00P	10489,48	2847,07	4503,44	48
H00Q	1195,71	7228,22	2351,21	43
H00R	2769,04	7477,69	3108,93	43
H00S	5185,77	3947,66	2961,99	52
H00T	11229,64	3676,65	3710,8	51
H00U	6437,32	310,94	5581,33	51
H00V	11376	5604,13	765,32	62
H00W	10550,77	4871,77	1680,12	59

Tablica 126. Anizotropni temperaturni faktori ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) za $p\text{Do}5 \times \text{ButOH}$.

Atom	U₁₁	U₂₂	U₃₃	U₁₂	U₁₃	U₂₃
O001	34,7(9)	29,0(9)	45,6(10)	-0,1(7)	19,6(8)	3,2(7)
O1	40,3(10)	38,9(10)	45,3(10)	8,6(8)	24,4(8)	13,2(8)
N003	32,8(11)	30,9(11)	36,4(11)	2,9(9)	12,6(9)	1,8(9)
N004	38,8(12)	33,8(12)	54,3(14)	12,0(10)	19,2(10)	3,2(10)
C005	29,4(12)	28,0(12)	30,5(11)	-2,5(9)	7,4(9)	-0,4(9)
C006	28,6(12)	28,0(12)	34,4(12)	-2,9(10)	8,6(10)	0,3(10)
C007	34,9(13)	29,4(12)	35,7(12)	0,8(10)	16,1(10)	2,2(10)
C008	27,2(12)	31,7(12)	35,2(12)	-1,0(10)	11,3(10)	-0,2(10)
C009	31,4(12)	27,3(12)	33,6(12)	-1,8(10)	9,4(10)	1,6(10)
C00A	33,3(13)	29,7(13)	43,1(14)	2,1(10)	16,8(11)	0,5(10)
C00B	36,0(13)	32,5(13)	44,1(14)	-1,3(11)	19,1(11)	2,4(11)
C00C	34,9(13)	33,4(13)	44,4(14)	4,3(11)	18,8(11)	1,3(11)
C00D	38,1(14)	32,5(13)	45,3(14)	6,5(11)	19,2(12)	4,0(11)
C00E	31,7(13)	37,2(14)	42,9(14)	-2,2(11)	19,4(11)	0,0(11)
C00F	34,5(13)	35,6(13)	37,4(13)	-4,1(10)	11,7(11)	1,3(11)
C00G	34,6(13)	29,7(13)	39,0(13)	4,0(10)	9,6(10)	4,7(10)
C00H	34,5(13)	34,6(14)	42,4(14)	1,7(11)	11,2(11)	9,0(11)
C00I	35,0(13)	32,8(13)	46,2(14)	0,6(11)	19,1(11)	-3,0(11)
C00J	42,0(15)	35,9(14)	47,3(15)	9,5(12)	20,5(12)	-0,3(12)
C00K	28,8(12)	41,5(15)	50,4(15)	10,3(12)	12,3(11)	-0,7(11)

C00L	34,0(13)	40,8(14)	41,7(14)	0,9(11)	14,9(11)	7,0(11)
C00M	45,5(15)	28,0(13)	57,4(17)	4,4(12)	17,7(13)	-1,4(11)
C00N	34,9(14)	38,8(14)	49,3(15)	10,9(12)	14,3(12)	6,0(11)
C00O	31,7(13)	39,3(14)	39,5(13)	-2,8(11)	13,1(11)	3,4(11)
C00P	39,0(14)	40,2(15)	51,7(16)	14,8(12)	8,4(12)	3,6(12)
C00Q	29,7(13)	40,8(15)	60,8(17)	11,6(13)	21,2(12)	2,5(11)
C00R	44,5(15)	29,2(13)	57,7(17)	-0,4(12)	21,4(13)	4,3(11)
C00S	53,5(17)	39,8(15)	72(2)	11,8(14)	42,4(16)	7,5(13)
C00T	50,6(17)	32,2(14)	74(2)	12,5(14)	38,4(16)	11,0(13)

Tablica 127. Vezne udaljenosti nevodikovih atoma.

Atom	Atom	Udaljenost/Å
O001	C006	1,366(3)
O001	C00E	1,437(3)
O1	C008	1,360(3)
O1	C00H	1,438(3)
N003	C007	1,416(3)
N003	C009	1,271(3)
N004	C00C	1,277(3)
N004	C00D	1,417(3)
C005	C006	1,402(3)
C005	C009	1,467(3)
C005	C00B	1,398(3)
C006	C00I	1,394(3)
C007	C00K	1,389(4)
C007	C00N	1,387(4)
C008	C00A	1,402(3)
C008	C00G	1,396(3)
C00A	C00C	1,467(3)
C00A	C00T	1,386(3)
C00B	C00R	1,375(4)

C00D	C00P	1,385(4)
C00D	C00Q	1,392(4)
C00E	C00F	1,507(3)
C00F	C00O¹	1,526(3)
C00G	C00J	1,380(4)
C00H	C00L	1,500(3)
C00I	C00M	1,386(4)
C00J	C00S	1,383(4)
C00K	C00P	1,389(4)
C00L	C00O	1,525(3)
C00M	C00R	1,378(4)
C00N	C00Q	1,379(4)
C00S	C00T	1,375(4)
<i>i</i> = - <i>x</i> , 1- <i>y</i> , 1- <i>z</i>		

Tablica 128. Vezni kutovi (°) za *pDo5*×*ButOH*.

Atom	Atom	Atom	Kut/°
C006	O001	C00E	116,95(19)
C008	O1	C00H	117,87(19)
C009	N003	C007	120,7(2)
C00C	N004	C00D	119,6(2)
C006	C005	C009	122,1(2)
C00B	C005	C006	118,6(2)
C00B	C005	C009	119,3(2)
O001	C006	C005	116,3(2)
O001	C006	C00I	123,9(2)
C00I	C006	C005	119,8(2)
C00K	C007	N003	122,7(2)
C00N	C007	N003	118,1(2)
C00N	C007	C00K	118,9(2)
O1	C008	C00A	116,2(2)

O1	C008	C00G	123,9(2)
C00G	C008	C00A	119,9(2)
N003	C009	C005	120,4(2)
C008	C00A	C00C	121,6(2)
C00T	C00A	C008	118,3(2)
C00T	C00A	C00C	120,1(2)
C00R	C00B	C005	121,6(2)
N004	C00C	C00A	120,3(2)
C00P	C00D	N004	124,0(2)
C00P	C00D	C00Q	118,7(2)
C00Q	C00D	N004	117,1(2)
O001	C00E	C00F	108,8(2)
C00E	C00F	C00O¹	109,9(2)
C00J	C00G	C008	120,0(2)
O1	C00H	C00L	107,8(2)
C00M	C00I	C006	119,9(2)
C00G	C00J	C00S	120,4(2)
C007	C00K	C00P	120,5(2)
C00H	C00L	C00O	110,5(2)
C00R	C00M	C00I	121,0(2)
C00Q	C00N	C007	120,5(3)
C00L	C00O	C00F¹	112,9(2)
C00D	C00P	C00K	120,5(3)
C00N	C00Q	C00D	120,9(2)
C00B	C00R	C00M	119,2(2)
C00T	C00S	C00J	119,4(2)
C00S	C00T	C00A	122,0(3)
<i>i</i> = -x, 1-y, 1-z			

Tablica 129. Torzijski kutovi (°) za *pDo5×ButOH*.

A	B	C	D	Kut/°
----------	----------	----------	----------	--------------

O001	C006	C00I	C00M	179,7(3)
O001	C00E	C00F	C00O¹	-178,6(2)
O1	C008	C00A	C00C	1,3(4)
O1	C008	C00A	C00T	179,2(3)
O1	C008	C00G	C00J	-179,5(2)
O1	C00H	C00L	C00O	176,6(2)
N003	C007	C00K	C00P	-175,4(3)
N003	C007	C00N	C00Q	175,6(2)
N004	C00D	C00P	C00K	176,3(3)
N004	C00D	C00Q	C00N	-176,7(3)
C005	C006	C00I	C00M	0,5(4)
C005	C00B	C00R	C00M	-0,7(4)
C006	O001	C00E	C00F	-178,2(2)
C006	C005	C009	N003	177,5(2)
C006	C005	C00B	C00R	1,1(4)
C006	C00I	C00M	C00R	-0,2(4)
C007	N003	C009	C005	174,1(2)
C007	C00K	C00P	C00D	0,0(4)
C007	C00N	C00Q	C00D	0,1(4)
C008	O1	C00H	C00L	-179,8(2)
C008	C00A	C00C	N004	-175,6(3)
C008	C00A	C00T	C00S	0,8(5)
C008	C00G	C00J	C00S	-0,2(4)
C009	N003	C007	C00K	-43,0(4)
C009	N003	C007	C00N	142,9(3)
C009	C005	C006	O001	-2,4(3)
C009	C005	C006	C00I	176,9(2)
C009	C005	C00B	C00R	-176,8(3)
C00A	C008	C00G	C00J	1,1(4)
C00B	C005	C006	O001	179,8(2)
C00B	C005	C006	C00I	-0,9(4)

C00B	C005	C009	N003	-4,7(4)
C00C	N004	C00D	C00P	38,4(4)
C00C	N004	C00D	C00Q	-146,6(3)
C00C	C00A	C00T	C00S	178,7(3)
C00D	N004	C00C	C00A	-175,8(3)
C00E	O001	C006	C005	179,6(2)
C00E	O001	C006	C00I	0,4(4)
C00G	C008	C00A	C00C	-179,3(2)
C00G	C008	C00A	C00T	-1,4(4)
C00G	C00J	C00S	C00T	-0,4(5)
C00H	O1	C008	C00A	-179,8(2)
C00H	O1	C008	C00G	0,8(4)
C00H	C00L	C00O	C00F ¹	176,3(2)
C00I	C00M	C00R	C00B	0,3(5)
C00J	C00S	C00T	C00A	0,1(5)
C00K	C007	C00N	C00Q	1,3(4)
C00N	C007	C00K	C00P	-1,4(4)
C00P	C00D	C00Q	C00N	-1,5(4)
C00Q	C00D	C00P	C00K	1,4(4)
C00T	C00A	C00C	N004	6,5(4)
$i = 2-x, 1-y, 1-z$				

Tablica 130. Podaci maske otapala za spoj *pDo5×ButOH*.

Broj	X	Y	Z	Volumen	elektroni	Spoj
1	-0.243	0,000	0,000	218,8	59,6	1,5 C ₄ H ₁₀ O
2	-0,230	0,500	0,500	218,8	59,6	1,5 C ₄ H ₁₀ O

8.1.17. Koordinacijski polimer *mDo5×AgBF₄*Tablica 131. Frakcijske koordinate nevodikovih atoma ($\times 10^4$) i ekvivalentni izotropni temperaturni koeficijenti $U(\text{eq})$ ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) za spoj *mDo5×AgBF₄*.

Atom	x	y	z	U(eq)
------	---	---	---	-------

Ag1	4998,1(10)	10138,1(3)	7425,3(2)	28,6(2)
F1	8790(20)	9935(6)	7431(7)	147(6)
F2	7337(9)	9385(6)	8182(3)	82(3)
F3	9883(13)	9050(9)	8156(4)	147(6)
F4	8360(9)	8582(4)	7395(3)	60,3(19)
O1	5483(8)	9241(4)	4858(3)	32,8(16)
O2	5698(10)	5939(4)	4942(3)	39,0(17)
N1	4952(11)	9152(3)	6704(3)	21,7(12)
N2	4925(11)	6037(3)	6793(3)	20,6(12)
C1	4262(10)	8372(5)	6919(3)	20,1(15)
C2	4995(12)	7601(4)	6774(3)	20,8(13)
C3	4245(10)	6837(5)	6957(3)	19,4(15)
C4	2792(11)	6859(5)	7300(4)	27,2(18)
C5	2098(11)	7646(5)	7450(3)	24,6(17)
C6	2821(11)	8394(5)	7265(4)	24,3(17)
C7	5475(10)	9165(5)	6128(4)	24,8(19)
C8	6313(11)	9874(6)	5807(4)	28,5(18)
C9	7134(14)	10501(6)	6137(5)	41(2)
C10	7927(16)	11157(6)	5795(6)	50(3)
C11	7833(14)	11172(6)	5159(6)	44(3)
C12	7043(13)	10547(6)	4815(5)	38(2)
C13	6284(11)	9894(6)	5138(4)	29,9(18)
C14	5461(12)	9190(6)	4178(4)	35(2)
C15	4624(14)	8344(6)	4010(4)	40(3)
C16	5623(12)	7562(6)	4229(4)	33(2)
C17	4694(13)	6753(6)	4065(4)	37(3)
C18	5611(14)	5945(6)	4254(4)	38(2)
C19	6227(11)	5231(5)	5233(4)	26,6(17)
C20	6955(13)	4536(6)	4924(4)	35(2)
C21	7441(13)	3844(6)	5262(5)	38(2)
C22	7197(15)	3793(6)	5917(5)	44(3)

C23	6504(14)	4472(6)	6229(5)	40(2)
C24	6020(10)	5194(5)	5901(4)	24,2(17)
C25	5287(10)	5943(5)	6206(4)	23,5(19)
B1	8653(15)	9236(7)	7807(6)	36(2)
Cl1	8742(7)	7544(3)	8930(2)	99,7(14)
Cl2	5716(4)	6788(3)	8640,8(17)	71,7(10)
Cl3	8537(5)	6204(2)	7963,9(18)	70,9(10)
C26	7510(17)	7103(9)	8303(6)	65(4)

Tablica 132. Frakcijske koordinate vodikovih atoma ($\text{\AA} \times 10^4$) i ekvivalentni izotropni temperaturni koeficijenti $U(\text{eq})$ ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) za spoj $m\text{Do}5 \times \text{AgBF}_4$.

Atom	x	y	z	U(eq)
H2	5997,13	7590,62	6551,73	25
H4	2282,63	6345,04	7428,36	33
H5	1114,01	7663,65	7684,23	29
H6	2341,58	8924,69	7371,71	29
H7	5302,88	8665,31	5883,06	30
H9	7165,62	10492,08	6588,49	49
H10	8520,36	11582,55	6015,51	60
H11	8327,92	11629,46	4935,37	53
H12	7022,88	10567,2	4363,67	45
H14A	6578,07	9200,27	4007,05	42
H14B	4854,16	9675,84	3995,64	42
H15A	4462,78	8313,6	3543,61	48
H15B	3544,98	8326,42	4214,32	48
H16A	6688,31	7559,71	4013,48	39
H16B	5809,86	7591,46	4694,16	39
H17A	4482,98	6741,47	3601,74	45
H17B	3636,27	6761,74	4286,32	45
H18	6041,33	5528,18	3973,51	46
H20	7108,77	4550,53	4475,69	42
H21	7956,5	3386,36	5047,05	46

H22	7504,88	3297	6144,97	52
H23	6353,98	4444,73	6677,09	48
H25	5056,07	6411,96	5935,15	28
H26	7305,77	7542,3	7968,12	77

Tablica 133. Anizotropni temperaturni faktori ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) za $mDo5 \times AgBF_4$.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Ag1	42,3(4)	17,5(3)	25,8(3)	-6,26(19)	3,4(4)	-1,7(3)
F1	175(14)	57(5)	211(16)	28(7)	76(11)	-1(7)
F2	61(5)	142(8)	42(4)	-26(4)	-2(3)	54(5)
F3	81(6)	257(14)	101(6)	-124(8)	-55(6)	108(9)
F4	73(5)	64(4)	44(4)	-23(3)	7(4)	-9(4)
O1	45(4)	29(3)	25(3)	3(2)	6(2)	-3(3)
O2	70(5)	26(3)	20(3)	-2(2)	6(3)	12(3)
N1	28(3)	15(2)	22(3)	-2(2)	2(4)	0(4)
N2	25(3)	16(2)	20(3)	1(2)	0(4)	-6(4)
C1	25(4)	20(3)	16(3)	-3(3)	-3(3)	3(3)
C2	25(3)	20(3)	18(3)	1(2)	-5(4)	-3(5)
C3	24(4)	20(3)	15(3)	0(3)	2(3)	1(3)
C4	31(5)	28(4)	23(4)	4(3)	4(3)	-2(4)
C5	26(4)	29(4)	19(4)	0(3)	5(3)	4(3)
C6	28(4)	23(4)	21(4)	-5(3)	-4(3)	6(3)
C7	32(5)	17(3)	25(4)	-3(3)	3(3)	1(3)
C8	33(5)	23(4)	29(4)	2(3)	7(3)	1(4)
C9	50(6)	29(4)	44(5)	-4(4)	5(5)	-10(5)
C10	62(8)	26(5)	63(7)	-5(5)	15(6)	-14(5)
C11	49(6)	24(4)	58(6)	8(5)	10(5)	-7(5)

C12	40(6)	33(5)	39(5)	13(4)	13(5)	1(4)
C13	33(5)	24(4)	32(4)	1(4)	7(4)	1(4)
C14	45(7)	35(5)	24(4)	8(3)	-1(4)	-1(4)
C15	59(8)	38(5)	24(4)	5(3)	0(4)	9(5)
C16	45(5)	31(4)	22(4)	3(4)	4(4)	4(4)
C17	50(7)	39(5)	22(4)	-3(3)	1(4)	-2(5)
C18	62(7)	34(4)	18(4)	-5(3)	4(4)	4(4)
C19	30(4)	23(4)	27(4)	-2(3)	2(3)	0(4)
C20	43(6)	32(4)	31(5)	-14(4)	0(4)	4(4)
C21	41(6)	25(4)	48(6)	-18(4)	2(5)	4(4)
C22	62(7)	27(4)	42(5)	-4(4)	-5(5)	20(5)
C23	51(6)	35(5)	33(5)	-1(4)	-1(4)	12(5)
C24	27(4)	21(4)	24(4)	-6(3)	-2(3)	2(3)
C25	28(6)	17(3)	25(3)	1(3)	4(3)	0(3)
B1	33(6)	29(5)	45(6)	-3(5)	-4(5)	14(5)
Cl1	105(3)	97(3)	97(3)	-9(3)	1(3)	-7(3)
Cl2	54,6(18)	95(3)	65(2)	11,7(19)	2,5(16)	-3,0(19)
Cl3	67(2)	71(2)	75(2)	-13,7(18)	8,6(18)	-14,7(18)
C26	71(9)	63(8)	60(8)	16(7)	-7(7)	-25(7)

Tablica 134. Vezne udaljenosti nevodikovih atoma.

Atom	Atom	Udaljenost/Å
Ag1	N1	2,169(5)
Ag1	N2¹	2,168(5)
F1	B1	1,355(15)
F2	B1	1,363(14)
F3	B1	1,287(14)
F4	B1	1,366(13)

O1	C13	1,354(11)
O1	C14	1,433(10)
O2	C18	1,449(10)
O2	C19	1,342(10)
N1	C1	1,424(10)
N1	C7	1,285(10)
N2	C3	1,419(10)
N2	C25	1,277(9)
C1	C2	1,388(10)
C1	C6	1,395(12)
C2	C3	1,405(10)
C3	C4	1,400(11)
C4	C5	1,399(11)
C5	C6	1,375(12)
C7	C8	1,474(12)
C8	C9	1,382(13)
C8	C13	1,408(12)
C9	C10	1,417(14)
C10	C11	1,340(16)
C11	C12	1,382(16)
C12	C13	1,381(12)
C14	C15	1,540(13)
C15	C16	1,549(13)
C16	C17	1,524(13)
C17	C18	1,530(14)
C19	C20	1,406(12)
C19	C24	1,416(11)
C20	C21	1,359(14)
C21	C22	1,395(15)
C22	C23	1,376(13)
C23	C24	1,386(13)

C24	C25	1,470(11)
Cl1	C26	1,804(14)
Cl2	C26	1,717(14)
Cl3	C26	1,794(15)
$i = 1-x, 1/2+y, 3/2-z$		

Tablica 135. Vezni kutovi (°) za $mDo5 \times AgBF_4$.

Atom	Atom	Atom	Kut/°
N2¹	Ag1	N1	175,0(2)
C13	O1	C14	118,8(7)
C19	O2	C18	118,5(7)
C1	N1	Ag1	113,6(4)
C7	N1	Ag1	129,8(5)
C7	N1	C1	116,6(6)
C3	N2	Ag1²	113,8(4)
C25	N2	Ag1²	130,5(5)
C25	N2	C3	115,5(6)
C2	C1	N1	120,4(7)
C2	C1	C6	120,6(8)
C6	C1	N1	119,0(7)
C1	C2	C3	119,5(8)
C2	C3	N2	121,0(7)
C4	C3	N2	119,1(7)
C4	C3	C2	119,9(8)
C5	C4	C3	119,3(8)
C6	C5	C4	120,8(8)
C5	C6	C1	119,9(7)
N1	C7	C8	127,0(7)
C9	C8	C7	122,7(8)
C9	C8	C13	119,6(9)
C13	C8	C7	117,8(8)
C8	C9	C10	119,4(10)

C11	C10	C9	119,5(10)
C10	C11	C12	122,4(10)
C13	C12	C11	119,1(10)
O1	C13	C8	115,1(8)
O1	C13	C12	124,9(9)
C12	C13	C8	119,9(9)
O1	C14	C15	106,4(7)
C14	C15	C16	112,1(8)
C17	C16	C15	109,0(8)
C16	C17	C18	112,6(9)
O2	C18	C17	106,8(7)
O2	C19	C20	124,9(8)
O2	C19	C24	116,5(7)
C20	C19	C24	118,6(8)
C21	C20	C19	120,3(9)
C20	C21	C22	121,3(9)
C23	C22	C21	119,1(9)
C22	C23	C24	121,1(9)
C19	C24	C25	116,7(7)
C23	C24	C19	119,5(8)
C23	C24	C25	123,9(8)
N2	C25	C24	127,5(7)
F1	B1	F2	105,3(10)
F1	B1	F4	104,8(10)
F2	B1	F4	110,8(10)
F3	B1	F1	116,8(14)
F3	B1	F2	109,8(10)
F3	B1	F4	109,2(9)
CI2	C26	CI1	107,2(7)
CI2	C26	CI3	110,2(7)
CI3	C26	CI1	109,0(8)

$$i = 1-x, 1/2+y, 3/2-z; ii = 1-x, -1/2+y, 3/2-z$$

Tablica 136. Torzijski kutovi (°) za $mDo5 \times AgBF_4$.

A	B	C	D	Kut/°
Ag1	N1	C1	C2	-135,8(6)
Ag1	N1	C1	C6	45,5(9)
Ag1	N1	C7	C8	2,0(14)
Ag1 ¹	N2	C3	C2	133,9(6)
Ag1 ¹	N2	C3	C4	-47,0(9)
Ag1 ¹	N2	C25	C24	-6,2(15)
O1	C14	C15	C16	-65,7(10)
O2	C19	C20	C21	-179,5(10)
O2	C19	C24	C23	178,4(9)
O2	C19	C24	C25	-1,5(12)
N1	C1	C2	C3	-176,2(7)
N1	C1	C6	C5	177,0(7)
N1	C7	C8	C9	23,0(15)
N1	C7	C8	C13	-158,0(10)
N2	C3	C4	C5	-178,5(7)
C1	N1	C7	C8	-176,4(8)
C1	C2	C3	N2	177,2(7)
C1	C2	C3	C4	-1,8(11)
C2	C1	C6	C5	-1,6(12)
C2	C3	C4	C5	0,5(12)
C3	N2	C25	C24	179,2(8)
C3	C4	C5	C6	0,2(12)
C4	C5	C6	C1	0,3(12)
C6	C1	C2	C3	2,4(11)
C7	N1	C1	C2	42,9(11)
C7	N1	C1	C6	-135,8(9)
C7	C8	C9	C10	179,3(10)
C7	C8	C13	O1	-0,5(13)

C7	C8	C13	C12	179,6(9)
C8	C9	C10	C11	1,8(18)
C9	C8	C13	O1	178,5(9)
C9	C8	C13	C12	-1,4(15)
C9	C10	C11	C12	-2,8(19)
C10	C11	C12	C13	1,8(18)
C11	C12	C13	O1	-179,4(10)
C11	C12	C13	C8	0,4(15)
C13	O1	C14	C15	174,3(8)
C13	C8	C9	C10	0,3(15)
C14	O1	C13	C8	-177,0(8)
C14	O1	C13	C12	2,8(14)
C14	C15	C16	C17	178,3(7)
C15	C16	C17	C18	178,8(7)
C16	C17	C18	O2	66,3(10)
C18	O2	C19	C20	10,8(14)
C18	O2	C19	C24	-169,0(9)
C19	O2	C18	C17	170,0(8)
C19	C20	C21	C22	1,6(17)
C19	C24	C25	N2	176,8(10)
C20	C19	C24	C23	-1,4(14)
C20	C19	C24	C25	178,7(8)
C20	C21	C22	C23	-2,4(18)
C21	C22	C23	C24	1,2(18)
C22	C23	C24	C19	0,7(16)
C22	C23	C24	C25	-179,4(10)
C23	C24	C25	N2	-3,1(15)
C24	C19	C20	C21	0,3(15)
C25	N2	C3	C2	-50,6(12)
C25	N2	C3	C4	128,5(9)
$i = 1-x, 1/2+y, 3/2-z$				

8.1.18. Koordinacijski polimer $mDo5 \times AgClO_4$.

Tablica 137. Frakcijske koordinate nevodikovih atoma ($\times 10^4$) i ekvivalentni izotropni temperaturni koeficijenti $U(eq)$ ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) za spoj $mDo5 \times AgClO_4$.

Atom	x	y	z	U(eq)
Ag1	5025,1(8)	5135,9(3)	2422,4(2)	29,89(18)
Cl1	1270(20)	4249(8)	2762(9)	33(2)
Cl1A	1510(50)	4190(20)	2847(19)	47(8)
O1	5737(9)	5940(4)	5040(3)	40,7(15)
O2	5505(7)	9217(4)	5133(3)	36,0(14)
O4	2710(10)	4399(7)	3164(4)	80(3)
O5	1585(10)	3518(5)	2400(4)	61(2)
O3A	1320(30)	4922(10)	2285(13)	84(8)
O6A	-110(20)	4230(20)	3122(11)	63(8)
O3B	730(140)	4890(40)	2670(40)	200(40)
O6B	380(60)	3750(40)	3320(15)	62(16)
N1	4987(9)	6043(3)	3200(2)	20,4(10)
N2	4972(9)	9146(3)	3299(2)	22,7(10)
C1	4306(9)	6843(4)	3041(3)	19,8(13)
C2	5021(10)	7600(4)	3224(3)	22,1(12)
C3	4279(9)	8369(5)	3082(3)	21,7(14)
C4	2853(9)	8383(5)	2741(3)	23,9(14)
C5	2167(9)	7631(5)	2550(3)	27,4(16)
C6	2866(9)	6858(5)	2695(3)	25,9(15)
C7	5335(8)	5946(4)	3791(3)	22,6(15)
C8	6050(8)	5195(5)	4085(4)	25,2(15)
C9	6528(12)	4480(6)	3767(4)	38(2)
C10	7211(13)	3794(6)	4072(5)	44(2)
C11	7434(11)	3835(6)	4717(5)	41(2)
C12	6957(11)	4547(6)	5061(4)	38(2)
C13	6247(9)	5225(5)	4753(4)	27,9(15)
C14	5642(13)	5939(6)	5722(4)	41(2)

C15	4702(13)	6747(6)	5907(4)	43(2)
C16	5638(11)	7552(6)	5762(4)	35,1(18)
C17	4678(11)	8323(6)	5979(4)	38(2)
C18	5479(11)	9159(6)	5811(4)	37(2)
C19	6283(10)	9876(5)	4858(4)	32,1(17)
C20	7051(12)	10522(6)	5184(5)	44(2)
C21	7841(14)	11149(6)	4845(6)	53(3)
C22	7891(15)	11148(7)	4209(6)	60(3)
C23	7088(14)	10506(6)	3877(5)	51(3)
C24	6272(10)	9875(5)	4195(4)	31,6(16)
C25	5471(9)	9161(5)	3870(4)	27,3(16)
Cl2	1257(5)	2521(3)	3936(2)	88,8(11)
Cl3	4268(4)	1734(3)	3661,0(18)	78,5(10)
Cl4	1460(5)	1193(3)	2982,1(19)	82,4(11)
C26	2460(16)	2072(8)	3338(6)	65(3)

Tablica 138. Frakcijske koordinate vodikovih atoma ($\text{\AA} \times 10^4$) i ekvivalentni izotropni temperaturni koeficijenti $U(\text{eq})$ ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) za spoj $m\text{Do}5 \times \text{AgClO}_4$.

Atom	x	y	z	U(eq)
H2	6018,4	7593,29	3445,58	26
H4	2351,46	8907,05	2639,61	29
H5	1192,99	7642,06	2313,14	33
H6	2374,11	6343,97	2561,79	31
H7	5102,36	6409,74	4062,88	27
H9	6384,6	4455,51	3321,62	46
H10	7521,54	3303,49	3840,72	53
H11	7919,57	3370,83	4930,73	49
H12	7119,76	4566,35	5505,93	46
H14A	6736,5	5947,07	5909,93	50
H14B	5068,72	5427,05	5873,96	50
H15A	3665,4	6759,15	5674,17	51
H15B	4454,82	6729,1	6365,01	51

H16A	5843,7	7590,16	5301,39	42
H16B	6691,85	7538,12	5982,5	42
H17A	3593,71	8304,27	5782,1	46
H17B	4533,41	8293,81	6443,15	46
H18A	4862,13	9638,5	5992,75	44
H18B	6591,88	9177,19	5981,15	44
H20	7036,09	10535,36	5633,79	53
H21	8363,75	11593,18	5068,83	64
H22	8463,28	11577,73	3987,6	72
H23	7105,71	10505,17	3427,9	61
H25	5310,36	8660,42	4111,48	33
H26	2682,94	2510,55	3007,36	78

Tablica 139. Anizotropni temperaturni faktori ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) za $m\text{Do}5 \times \text{AgClO}_4$.

Atom	U₁₁	U₂₂	U₃₃	U₁₂	U₁₃	U₂₃
Ag1	47,0(3)	18,2(3)	24,5(3)	-6,04(18)	-3,5(3)	1,5(3)
Cl1	33(5)	30(3)	37(4)	-2(2)	-9(3)	-14(3)
Cl1A	30(8)	69(13)	42(11)	-20(9)	-4(8)	-6(6)
O1	75(4)	28(3)	19(3)	3(2)	-4(3)	12(3)
O2	50(3)	36(3)	21(3)	-4(2)	-7(2)	-5(3)
O4	57(5)	149(9)	35(4)	-28(5)	2(3)	-53(5)
O5	72(5)	72(5)	39(4)	-25(4)	-3(4)	10(4)
O3A	137(14)	43(8)	71(14)	26(9)	-23(11)	-15(8)
O6A	43(7)	90(17)	56(10)	-40(11)	7(7)	-11(9)
O3B	390(110)	100(40)	90(50)	-10(30)	-80(70)	90(50)
O6B	70(20)	80(30)	37(14)	-21(16)	22(13)	-50(20)
N1	26(2)	14(2)	21(2)	-1,4(18)	-2(3)	-2(3)
N2	32(3)	16(2)	20(2)	-0,1(18)	1(3)	2(3)
C1	28(3)	16(3)	15(3)	0(3)	1(3)	3(3)

C2	27(3)	24(3)	15(3)	-1(2)	-1(4)	-1(4)
C3	30(3)	20(3)	15(3)	4(3)	1(3)	3(3)
C4	29(3)	23(4)	20(3)	6(3)	0(3)	3(3)
C5	28(3)	31(4)	23(4)	0(3)	-5(3)	4(3)
C6	34(4)	23(4)	20(4)	-3(3)	-2(3)	-1(3)
C7	29(4)	19(3)	19(3)	1(2)	-1(2)	1(3)
C8	26(3)	24(4)	26(4)	6(3)	2(3)	-3(3)
C9	54(5)	31(5)	30(4)	1(4)	2(4)	15(4)
C10	58(5)	27(4)	47(6)	5(4)	5(4)	16(4)
C11	44(5)	31(5)	48(6)	14(4)	-3(4)	9(4)
C12	47(5)	36(5)	31(4)	12(4)	-1(4)	7(4)
C13	35(4)	22(4)	27(4)	3(3)	2(3)	2(3)
C14	70(6)	43(5)	11(4)	8(3)	-1(3)	3(4)
C15	63(7)	46(5)	19(4)	4(3)	7(4)	-2(4)
C16	48(4)	41(5)	17(4)	-4(3)	2(3)	2(4)
C17	57(6)	40(5)	18(3)	-6(3)	-1(3)	11(4)
C18	49(5)	42(5)	20(4)	-11(3)	-2(3)	2(4)
C19	38(4)	25(4)	33(4)	-9(3)	-12(3)	3(3)
C20	49(5)	41(5)	43(5)	-21(4)	-11(4)	-1(4)
C21	62(6)	28(5)	69(8)	-14(5)	-15(6)	-7(5)
C22	75(7)	36(6)	69(8)	3(5)	-17(6)	-19(5)
C23	71(6)	36(5)	47(6)	11(4)	-13(5)	-20(5)
C24	39(4)	22(4)	34(4)	-4(3)	-9(3)	2(3)
C25	34(4)	22(4)	25(4)	3(3)	-4(3)	-1(3)
CI2	95(2)	91(3)	80(2)	-4(2)	2(2)	12(2)
CI3	64,9(17)	101(3)	70(2)	14(2)	1,9(16)	3,8(18)

Cl4	81(2)	83(2)	83(2)	-20(2)	-11,6(19)	16,8(19)
C26	74(8)	60(8)	62(8)	13(6)	3(6)	14(6)

Tablica 140. Vezne udaljenosti nevodikovih atoma.

Atom	Atom	Udaljenost/Å
Ag1	N1	2,179(5)
Ag1	N2¹	2,182(5)
Cl1	O4	1,48(2)
Cl1	O5	1,409(17)
Cl1	O3A	1,46(2)
Cl1	O6A	1,37(2)
Cl1A	O4	1,24(4)
Cl1A	O5	1,43(3)
Cl1A	O3B	1,33(6)
Cl1A	O6B	1,54(4)
O1	C13	1,348(10)
O1	C14	1,444(9)
O2	C18	1,436(9)
O2	C19	1,353(11)
N1	C1	1,422(9)
N1	C7	1,290(8)
N2	C3	1,430(9)
N2	C25	1,276(9)
C1	C2	1,388(10)
C1	C6	1,399(10)
C2	C3	1,392(10)
C3	C4	1,384(10)
C4	C5	1,375(11)
C5	C6	1,384(11)

C7	C8	1,463(10)
C8	C9	1,371(12)
C8	C13	1,421(11)
C9	C10	1,379(12)
C10	C11	1,377(14)
C11	C12	1,395(14)
C12	C13	1,384(11)
C14	C15	1,544(13)
C15	C16	1,518(13)
C16	C17	1,523(12)
C17	C18	1,519(13)
C19	C20	1,385(12)
C19	C24	1,401(12)
C20	C21	1,385(17)
C21	C22	1,345(16)
C22	C23	1,400(14)
C23	C24	1,378(13)
C24	C25	1,476(11)
Cl2	C26	1,758(14)
Cl3	C26	1,730(13)
Cl4	C26	1,782(14)
$i = 1-x, -1/2+y, 1/2-z$		

Tablica 141. Vezni kutovi (°) za $mDo5 \times AgClO_4$.

Atom	Atom	Atom	Kut/°
N1	Ag1	N2¹	175,32(19)
O5	Cl1	O4	107,0(14)
O5	Cl1	O3A	102,3(14)
O3A	Cl1	O4	104,7(11)
O6A	Cl1	O4	110,8(13)
O6A	Cl1	O5	115,8(14)
O6A	Cl1	O3A	115,1(17)

O4	Cl1A	O5	121(3)
O4	Cl1A	O3B	109(4)
O4	Cl1A	O6B	105(3)
O5	Cl1A	O6B	97(2)
O3B	Cl1A	O5	117(4)
O3B	Cl1A	O6B	105(5)
C13	O1	C14	117,8(7)
C19	O2	C18	119,0(6)
C1	N1	Ag1	114,2(4)
C7	N1	Ag1	130,4(5)
C7	N1	C1	115,0(6)
C3	N2	Ag1²	113,0(4)
C25	N2	Ag1²	130,3(5)
C25	N2	C3	116,7(6)
C2	C1	N1	121,9(6)
C2	C1	C6	119,6(7)
C6	C1	N1	118,5(7)
C1	C2	C3	120,1(7)
C2	C3	N2	120,1(6)
C4	C3	N2	119,7(7)
C4	C3	C2	120,2(7)
C5	C4	C3	119,4(7)
C4	C5	C6	121,5(7)
C5	C6	C1	119,2(7)
N1	C7	C8	126,7(7)
C9	C8	C7	125,1(7)
C9	C8	C13	118,7(7)
C13	C8	C7	116,2(7)
C8	C9	C10	122,4(9)
C11	C10	C9	118,6(9)
C10	C11	C12	121,1(8)

C13	C12	C11	119,8(8)
O1	C13	C8	116,0(7)
O1	C13	C12	124,6(8)
C12	C13	C8	119,4(8)
O1	C14	C15	106,2(7)
C16	C15	C14	112,5(8)
C15	C16	C17	109,9(7)
C18	C17	C16	113,3(7)
O2	C18	C17	107,1(6)
O2	C19	C20	124,7(9)
O2	C19	C24	115,2(7)
C20	C19	C24	120,1(9)
C19	C20	C21	119,0(10)
C22	C21	C20	122,1(9)
C21	C22	C23	119,1(11)
C24	C23	C22	120,8(10)
C19	C24	C25	118,0(8)
C23	C24	C19	118,9(8)
C23	C24	C25	123,0(8)
N2	C25	C24	126,9(7)
Cl2	C26	Cl4	110,7(7)
Cl3	C26	Cl2	109,3(7)
Cl3	C26	Cl4	109,2(7)
$i = 1-x, -1/2+y, 1/2-z; ii = 1-x, 1/2+y, 1/2-z$			

Tablica 142. Torzijski kutovi (°) za $mDo5 \times AgClO_4$.

A	B	C	D	Kut/°
Ag1	N1	C1	C2	-135,4(6)
Ag1	N1	C1	C6	45,1(8)
Ag1	N1	C7	C8	7,9(12)
Ag1 ¹	N2	C3	C2	136,4(6)
Ag1 ¹	N2	C3	C4	-44,8(8)

Ag1¹	N2	C25	C24	-2,7(13)
O1	C14	C15	C16	-67,7(10)
O2	C19	C20	C21	178,3(9)
O2	C19	C24	C23	-177,6(9)
O2	C19	C24	C25	-1,6(11)
N1	C1	C2	C3	-177,2(6)
N1	C1	C6	C5	178,5(7)
N1	C7	C8	C9	2,9(12)
N1	C7	C8	C13	-177,0(7)
N2	C3	C4	C5	-178,1(7)
C1	N1	C7	C8	-179,7(6)
C1	C2	C3	N2	176,7(6)
C1	C2	C3	C4	-2,1(10)
C2	C1	C6	C5	-1,0(11)
C2	C3	C4	C5	0,7(11)
C3	N2	C25	C24	177,9(7)
C3	C4	C5	C6	0,5(12)
C4	C5	C6	C1	-0,3(12)
C6	C1	C2	C3	2,2(10)
C7	N1	C1	C2	50,9(10)
C7	N1	C1	C6	-128,5(7)
C7	C8	C9	C10	179,3(9)
C7	C8	C13	O1	0,7(10)
C7	C8	C13	C12	-178,2(7)
C8	C9	C10	C11	-0,7(16)
C9	C8	C13	O1	-179,2(8)
C9	C8	C13	C12	1,9(12)
C9	C10	C11	C12	1,1(16)
C10	C11	C12	C13	0,1(15)
C11	C12	C13	O1	179,7(9)
C11	C12	C13	C8	-1,6(13)

C13	O1	C14	C15	-168,4(8)
C13	C8	C9	C10	-0,8(14)
C14	O1	C13	C8	169,0(8)
C14	O1	C13	C12	-12,2(13)
C14	C15	C16	C17	-177,7(7)
C15	C16	C17	C18	-176,1(7)
C16	C17	C18	O2	64,8(9)
C18	O2	C19	C20	-1,2(12)
C18	O2	C19	C24	179,0(7)
C19	O2	C18	C17	-174,5(7)
C19	C20	C21	C22	-0,2(17)
C19	C24	C25	N2	160,6(8)
C20	C19	C24	C23	2,5(14)
C20	C19	C24	C25	178,6(8)
C20	C21	C22	C23	1,6(19)
C21	C22	C23	C24	-0,8(18)
C22	C23	C24	C19	-1,2(16)
C22	C23	C24	C25	-177,0(10)
C23	C24	C25	N2	-23,5(14)
C24	C19	C20	C21	-1,8(14)
C25	N2	C3	C2	-44,1(10)
C25	N2	C3	C4	134,7(8)
$i = 1-x, -1/2+y, 1/2-z$				

Tablica 143. Okupancije atoma za spoj $mDo5 \times AgClO_4$.

Atom	Okupancija
Cl1	0,66(6)
O6A	0,66(6)
Cl1A	0,34(6)
O3B	0,34(6)
O3A	0,66(6)
O6B	0,34(6)

8.1.19. Koordinacijski polimer $mDo5 \times AgPF_6$

Tablica 144. Frakcijske koordinate nevodikovih atoma ($\times 10^4$) i ekvivalentni izotropni temperaturni koeficijenti $U(eq)$ ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) za spoj $mDo5 \times AgPF_6$.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> (eq)
Ag1	11040,5(3)	7605,9(2)	5271,9(2)	39,47(11)
O1	11552(2)	4986,1(15)	5166,1(18)	39,3(10)
O2	15002(2)	4808,5(14)	4773,8(17)	34,3(9)
N1	11899(3)	6788,7(17)	5323,6(17)	23,6(9)
N2	15187(3)	6629,2(17)	4990,6(16)	21,4(9)
C1	12828(3)	6930(2)	5465,8(19)	20,0(10)
C2	13548(3)	6703(2)	5165(2)	21,9(10)
C3	14446(3)	6846,7(19)	5312(2)	22,8(10)
C4	14615(3)	7223(2)	5757(2)	25,5(11)
C5	13879(3)	7448(2)	6051,8(19)	28,3(10)
C6	12992(3)	7307(2)	5908(2)	26,5(11)
C7	11733(3)	6216(2)	5204(2)	25,1(10)
C8	10872(3)	5960(2)	5014(2)	26,0(11)
C9	10125(4)	6303(2)	4853(2)	35,5(13)
C10	9343(4)	6031(2)	4666(2)	39,3(13)
C11	9295(4)	5389(3)	4637(2)	39,6(13)
C12	10017(4)	5021(2)	4797(2)	34,9(12)
C13	10806(3)	5305(2)	4988(2)	30,0(11)
C14	11514(4)	4317(2)	5167(3)	41,7(15)
C15	12429(4)	4089(2)	5350(3)	45,8(16)
C16	13196(4)	4244(2)	4948(3)	41,9(15)
C17	14090(4)	3985(2)	5117(3)	44,2(15)
C18	14864(4)	4145(2)	4743(3)	39,6(14)
C19	15731(4)	5059(2)	4507(2)	26,6(11)
C20	16314(4)	4710(2)	4192(2)	33,4(12)
C21	17027(4)	5000(3)	3930(2)	37,4(13)
C22	17159(4)	5631(3)	3976(2)	35,7(13)

C23	16580(3)	5982(2)	4293(2)	30,0(12)
C24	15850(3)	5705(2)	4563,8(19)	24,3(10)
C25	15208(3)	6042(2)	4894,3(19)	21,8(10)
Ag2	9348,8(3)	7455,1(2)	1518,7(2)	35,0(1)
Ag3	4303,0(3)	7436,7(2)	1951,4(2)	31,68(10)
P2	7607,7(10)	6798,4(6)	2559,7(6)	32,6(3)
F7	7402(3)	6760,8(19)	3184,4(14)	61,7(11)
F8	8632(3)	6942(3)	2687,4(19)	95,3(18)
F9	7815(3)	6081,7(16)	2540,0(18)	66,0(11)
F10	6553(3)	6654,4(19)	2440,2(17)	63,9(11)
F11	7363(4)	7513,9(17)	2592,6(17)	92,8(16)
F12	7791(3)	6846,0(19)	1934,0(15)	66,4(12)
O3	9872(3)	4836,0(16)	1633,5(15)	34,4(9)
O4	13471(3)	4841,0(15)	1735,1(17)	37,5(10)
O5	8614(2)	10079,4(15)	1504,6(16)	33,6(9)
O6	5134(2)	10025,2(15)	1875,8(15)	29,3(8)
O7	10030(3)	7537(2)	535(2)	68,7(14)
N3	10133(3)	6655,1(19)	1756,0(17)	26,2(9)
N4	13430(3)	6636,6(17)	2044,6(16)	22,2(9)
N5	8481(3)	8252,6(17)	1394,5(17)	23,2(9)
N6	5202(3)	8201,4(18)	1774,3(16)	23,2(9)
C26	10905(3)	6823(2)	2071(2)	23,5(10)
C27	11770(3)	6628(2)	1919(2)	22,6(10)
C28	12532(3)	6819(2)	2209,2(19)	21,7(10)
C29	12427(3)	7198(2)	2661(2)	26,6(11)
C30	11560(3)	7389(2)	2808(2)	31,9(11)
C31	10805(3)	7209(2)	2517(2)	28,2(11)
C32	10037(4)	6072(2)	1649(2)	27,7(12)
C33	9345(4)	5795(2)	1304(2)	26,7(10)
C34	8777(4)	6126(2)	964(2)	34,3(13)
C35	8157(4)	5829(3)	638(2)	37,4(13)

C36	8094(4)	5190(3)	648(2)	34,9(13)
C37	8644(4)	4840(3)	980(2)	35,0(13)
C38	9284(4)	5133(2)	1302(2)	29,7(11)
C39	9947(4)	4167(2)	1601(2)	36,6(14)
C40	10784(4)	3985(2)	1905(2)	37,4(13)
C41	11674(4)	4206(2)	1650(2)	33,2(13)
C42	12503(4)	4000(2)	1965(3)	39,7(14)
C43	13407(4)	4176(2)	1716(3)	38,3(14)
C44	14252(4)	5120(2)	1573(2)	30,5(11)
C45	14971(4)	4811(3)	1316(2)	36,3(13)
C46	15739(4)	5137(3)	1171(2)	40,5(14)
C47	15819(4)	5772(3)	1268(2)	42,7(14)
C48	15110(4)	6076(3)	1517(2)	36,0(13)
C49	14310(4)	5768(2)	1663(2)	27,0(11)
C50	13515(3)	6066(2)	1900(2)	24,3(10)
C51	7582(3)	8048(2)	1264(2)	21,8(10)
C52	6840(3)	8237(2)	1573(2)	23,7(10)
C53	5971(3)	8016(2)	1460(2)	23,0(10)
C54	5844(3)	7608(2)	1034,3(19)	28,1(10)
C55	6587(3)	7429(3)	727(2)	32,3(11)
C56	7458(3)	7640(2)	841(2)	27,4(10)
C57	8606(3)	8845(2)	1442(2)	24,1(11)
C58	9444(3)	9156(2)	1608(2)	25,5(10)
C59	10250(4)	8856(3)	1728(2)	32,2(13)
C60	11012(4)	9170(2)	1905(2)	35,3(12)
C61	10960(4)	9816(2)	1967(2)	34,3(12)
C62	10177(4)	10135(2)	1835(2)	31,5(12)
C63	9416(3)	9813(2)	1649(2)	25,6(10)
C64	8552(4)	10751(2)	1488(2)	31,8(12)
C65	7615(3)	10898(2)	1274(2)	29,8(12)
C66	6851(3)	10694(2)	1648(2)	26,7(11)

C67	5906(3)	10848(2)	1430(2)	30,6(12)
C68	5130(3)	10692(2)	1806(2)	27,7(11)
C69	4456(3)	9763(2)	2172(2)	24,8(10)
C70	3790(3)	10094(2)	2443(2)	29,2(11)
C71	3133(4)	9780(2)	2732(2)	30,7(12)
C72	3133(4)	9132(3)	2764(2)	32,3(12)
C73	3784(4)	8802(2)	2492(2)	31,8(12)
C74	4455(3)	9103(2)	2188,7(19)	23,0(10)
C75	5150(3)	8784(2)	1879(2)	26,4(11)
C76	9817(5)	8080(3)	254(3)	63(2)
P1	12838,0(10)	8111,6(6)	4178,0(6)	27,5(3)
F1	12475(3)	8262,5(19)	4761,1(16)	67,0(12)
F2	13238(3)	8793,0(14)	4132,8(16)	53,6(10)
F3	11894(2)	8332,9(16)	3918,2(18)	61,1(11)
F4	12426(3)	7428,6(15)	4223,2(14)	53,5(9)
F5	13773(2)	7880,6(16)	4432,5(15)	52,9(10)
F6	13205(3)	7954,3(18)	3593,3(14)	56,2(10)
P3	12634,7(12)	7919,8(7)	842,3(6)	38,8(4)
F13	13167(3)	7305,3(15)	1021,4(15)	55,5(10)
F14	12106(3)	8523,3(16)	653,2(18)	68,3(12)
F15A	11837(10)	7834(4)	1284(4)	66(3)
F16A	13137(13)	8354(4)	1234(5)	77(4)
F17A	13328(8)	8025(6)	361(6)	93(5)
F18A	12007(9)	7495(5)	452(4)	62(3)
F15B	12480(30)	7935(10)	1455(10)	94(12)
F16B	13627(15)	8260(8)	994(14)	65(8)
F17B	13000(30)	7854(17)	298(9)	112(11)
F18B	11880(20)	7479(15)	730(30)	147(18)
O8B	15251(12)	7689(13)	3816(6)	154(8)
O8A	15728(9)	7169(6)	3649(5)	97(4)
C77	15307(5)	7561(4)	3298(3)	73(2)

Tablica 145. Frakcijske koordinate vodikovih atoma ($\text{\AA} \times 10^4$) i ekvivalentni izotropni temperaturni koeficijenti $U(\text{eq})$ ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) za spoj $m\text{Do}5 \times \text{AgPF}_6$.

tom	x	y	z	$U(\text{eq})$
H2	13433,08	6449,89	4860,07	26
H4	15222,92	7323,73	5857,49	31
H5	13987,41	7703,22	6356,52	34
H6	12495,7	7466,73	6110,66	32
H7	12224,63	5931,41	5244,78	30
H9	10154,85	6744,51	4873,55	43
H10	8840,49	6280,18	4555,95	47
H11	8754,86	5198,27	4505,59	48
H12	9976,32	4580,72	4776,63	42
H14A	11378,57	4160,21	4802,06	50
H14B	11029,71	4170,3	5413,46	50
H15A	12401,25	3632,28	5400,65	55
H15B	12575,24	4279,77	5700,96	55
H16A	13033,18	4073,79	4591,15	50
H16B	13248,03	4701,79	4912,75	50
H17A	14037,95	3526,76	5141,38	53
H17B	14236,81	4144,01	5479,88	53
H18A	15426	3922,85	4852,49	47
H18B	14709,39	4021,84	4371,72	47
H20	16224,65	4273,95	4155,87	40
H21	17432,03	4760,99	3715,08	45
H22	17648,57	5825,49	3790,86	43
H23	16679,95	6416,81	4327,11	36
H25	14745,7	5799,45	5060,93	26
H7A	10597,99	7481,96	531,67	103
H27	11842,08	6364,37	1616,45	27
H29	12944,25	7323,02	2864,68	32
H30	11484,63	7647,21	3114,17	38

H31	10214,64	7347,68	2620,9	34
H32	10459,86	5795,23	1812,06	33
H34	8815,89	6567,37	955,79	41
H35	7773,43	6064,35	406,91	45
H36	7664,69	4986,42	422,82	42
H37	8584,84	4399,78	988,16	42
H39A	9997,57	4033,35	1222,24	44
H39B	9400,52	3967,6	1760,4	44
H40A	10801,07	3525,53	1936,43	45
H40B	10742,83	4157,54	2272,76	45
H41A	11715,37	4038,97	1280,56	40
H41B	11668,15	4665,59	1626,68	40
H42A	12470,23	4185,62	2328,36	48
H42B	12481,43	3542,47	2006,97	48
H43A	13916,4	3984,33	1917,85	46
H43B	13435,08	4028,73	1339,46	46
H45	14927,12	4378,12	1242,43	44
H46	16227,69	4923,47	999,87	49
H47	16353,13	5991,56	1163,86	51
H48	15166,59	6507,86	1591,64	43
H50	12997,09	5807,95	1954,52	29
H52	6929,44	8518,42	1862,33	28
H54	5251,37	7453,27	954,39	34
H55	6495,95	7155,57	431,76	39
H56	7964,56	7505,95	632,43	33
H57	8099,19	9104,74	1361,27	29
H59	10281,2	8416,98	1686,72	39
H60	11560,24	8952,78	1984,27	42
H61	11472,59	10037,64	2102,1	41
H62	10156,61	10574,7	1870,44	38
H64A	9028,61	10925,79	1249,76	38

H64B	8630,98	10928,88	1851,44	38
H65A	7536,4	10689,84	922,65	36
H65B	7567,59	11352,81	1213,89	36
H66A	6931,24	10900,7	1999,81	32
H66B	6895,69	10239,12	1706,05	32
H67A	5881,63	11297,76	1347,01	37
H67B	5815,22	10618,13	1090,04	37
H68A	5216,65	10902,7	2155,11	33
H68B	4541,32	10829,5	1650,59	33
H70	3784,79	10535,73	2429,83	35
H71	2671,86	10009,71	2912,46	37
H72	2686,08	8921,69	2972,34	39
H73	3779,6	8360,14	2508,68	38
H75	5622,53	9037,21	1736,06	32
H76A	10071,26	8440,59	443,03	95
H76B	9152,46	8123,46	228,34	95
H76C	10078,68	8057,67	-107,64	95
H8B	15000,27	8037,2	3857,61	231
H8A	16186,08	7008,61	3501,17	146
H77A	15166,89	7335,86	2965,74	109
H77B	15712,74	7911,42	3217,15	109
H77C	14740,34	7716,7	3457,3	109
H77D	14989,27	7883,38	3092,14	109
H77E	15024,13	7155,66	3227,27	109
H77F	15950,78	7548,08	3189,9	109

Tablica 146. Anizotropni temperaturni faktori ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) za $m\text{Do}5 \times \text{AgPF}_6$.

Atom	U₁₁	U₂₂	U₃₃	U₁₂	U₁₃	U₂₃
Ag1	26,29(19)	23,35(17)	68,8(3)	-0,6(2)	-13,0(2)	5,60(17)
O1	29(2)	21,0(16)	67(3)	6,5(18)	-9(2)	0,0(16)
O2	32,4(19)	20,5(16)	50(2)	-5,7(17)	11,0(19)	-0,5(15)

N1	20(2)	21,6(18)	29(2)	4,1(17)	4,6(17)	2,0(16)
N2	18(2)	22,2(19)	24(2)	0,4(16)	-1,1(16)	-1,4(17)
C1	18(2)	19(2)	23(3)	4,4(18)	-0,8(19)	4,5(19)
C2	25(2)	19(2)	22(3)	0,9(19)	-1(2)	2,1(19)
C3	23(2)	18,7(19)	26(3)	2,9(19)	4(2)	2,0(19)
C4	28(3)	21(2)	27(3)	-1,7(19)	-7(2)	1(2)
C5	37(3)	25(2)	23(2)	-4(2)	-1(2)	2(2)
C6	27(2)	28(2)	25(3)	1(2)	7(2)	5(2)
C7	19(2)	25(2)	31(3)	4(2)	2(2)	3,7(19)
C8	23(3)	26(2)	29(3)	-2(2)	6(2)	1(2)
C9	29(3)	31(3)	46(4)	-9(3)	-3(3)	4(2)
C10	22(3)	43(3)	52(4)	-6(3)	-8(3)	8(3)
C11	29(3)	49(3)	41(3)	-7(3)	-1(3)	-6(3)
C12	32(3)	34(3)	39(3)	-1(3)	-1(3)	-4(2)
C13	27(3)	31(2)	33(3)	3(2)	2(2)	-1(2)
C14	40(3)	21(2)	63(4)	6(3)	0(3)	-7(2)
C15	36(3)	26(3)	75(5)	14(3)	-6(3)	2(2)
C16	44(3)	26(3)	56(4)	8(3)	-10(3)	-7(3)
C17	44(3)	24(2)	65(4)	6(3)	-5(3)	3(3)
C18	41(3)	18(2)	60(4)	-8(3)	1(3)	1(2)
C19	23(2)	27(2)	29(3)	-3(2)	-6(2)	2(2)
C20	33(3)	31(3)	36(3)	-11(2)	-4(2)	8(2)
C21	28(3)	48(3)	37(3)	-11(3)	0(2)	12(3)
C22	24(3)	49(3)	35(3)	-6(3)	4(2)	1(3)
C23	25(3)	35(3)	31(3)	-1(2)	0(2)	0(2)
C24	22(3)	28(2)	22(3)	-1,5(19)	-3,1(19)	1(2)

C25	20(2)	21(2)	24(3)	-0,7(19)	0(2)	-2,7(19)
Ag2	27,41(19)	22,64(17)	55,0(3)	-1,90(18)	-10,09(18)	2,35(18)
Ag3	24,36(18)	23,32(17)	47,4(2)	-2,99(17)	5,86(17)	-6,05(17)
P2	42,6(8)	27,0(6)	28,1(8)	-2,0(6)	4,5(6)	-9,5(6)
F7	74(3)	80(3)	31(2)	-4,0(18)	11,3(19)	-5(2)
F8	57(3)	158(5)	72(3)	-35(3)	13(2)	-52(3)
F9	80(3)	38,1(19)	80(3)	-3(2)	-1(2)	14(2)
F10	42(2)	74(3)	75(3)	-12(2)	-7(2)	3(2)
F11	177(5)	27,2(19)	74(3)	-8(2)	7(3)	-6(3)
F12	97(3)	70(3)	32(2)	-5(2)	11(2)	-24(2)
O3	41(2)	21,0(17)	41(2)	-5,0(16)	-4,5(19)	-5,2(16)
O4	35(2)	20,8(17)	56(3)	-5,8(17)	3,5(19)	2,2(17)
O5	24,8(18)	19,6(16)	57(3)	1,0(17)	-7,0(18)	-0,8(15)
O6	29,1(19)	20,6(16)	38(2)	2,1(15)	7,1(16)	-2,0(15)
O7	60(3)	59(3)	88(4)	2(3)	15(3)	11(3)
N3	21(2)	26(2)	32(2)	-2,7(18)	-2,0(18)	-3,1(18)
N4	20(2)	22,6(19)	24(2)	1,9(17)	0,4(17)	2,9(17)
N5	20(2)	21,6(19)	28(2)	-2,4(17)	2,6(17)	1,9(17)
N6	19(2)	23(2)	27(2)	-0,3(17)	-0,5(17)	-4,7(17)
C26	25(3)	17(2)	29(3)	-0,2(19)	1(2)	-0,3(19)
C27	26(2)	13,4(19)	29(3)	-1(2)	0(2)	0,2(19)
C28	24(2)	15(2)	27(3)	3,1(18)	-2(2)	-2,6(19)
C29	25(3)	19(2)	36(3)	-5(2)	-6(2)	-3(2)
C30	33(3)	27(2)	35(3)	-12(2)	0(2)	0(2)
C31	23(3)	22(2)	39(3)	-9(2)	5(2)	-1(2)
C32	27(3)	22(2)	34(3)	-1(2)	3(2)	-2(2)

C33	28(3)	27(2)	26(3)	-6,1(19)	4(2)	-4(2)
C34	33(3)	32(3)	38(3)	-5(2)	-1(2)	0(2)
C35	33(3)	43(3)	36(3)	-5(3)	-6(2)	-1(3)
C36	30(3)	44(3)	31(3)	-13(3)	1(2)	-9(3)
C37	34(3)	34(3)	37(3)	-10(2)	8(2)	-11(2)
C38	30(3)	27(2)	32(3)	-5(2)	4(2)	-5(2)
C39	50(4)	21(2)	39(3)	-4(2)	4(3)	-7(2)
C40	54(4)	19(2)	39(3)	2(2)	1(3)	-5(2)
C41	46(3)	20(2)	34(3)	1(2)	-3(3)	-2(2)
C42	54(4)	18(2)	47(4)	4(2)	-9(3)	-2(2)
C43	48(4)	20(2)	46(4)	-6(2)	-9(3)	6(3)
C44	32(3)	30(2)	30(3)	-3(2)	-6(2)	6(2)
C45	36(3)	33(3)	40(3)	-9(2)	-5(3)	14(3)
C46	31(3)	49(3)	41(3)	-6(3)	4(3)	15(3)
C47	32(3)	48(3)	49(4)	8(3)	11(3)	5(3)
C48	32(3)	31(3)	45(4)	3(3)	5(3)	7(2)
C49	28(3)	25(2)	28(3)	2,6(19)	1(2)	6(2)
C50	24(2)	21(2)	28(3)	1(2)	1(2)	-1(2)
C51	19(2)	20(2)	26(3)	3,2(19)	-2(2)	-3,1(19)
C52	27(3)	16(2)	28(3)	-4(2)	1(2)	-1,5(19)
C53	23(2)	19(2)	27(3)	3,1(19)	-1(2)	-2,0(19)
C54	23(2)	30(2)	32(3)	-3(2)	-0,4(19)	-6(2)
C55	32(3)	30(3)	35(3)	-11(2)	0(2)	-3(2)
C56	25(2)	30(2)	27(3)	-2(2)	4(2)	0(2)
C57	19(2)	24(2)	29(3)	1(2)	-2(2)	1(2)
C58	21(2)	27(2)	28(3)	1(2)	4(2)	-2(2)

C59	26(3)	29(3)	41(4)	-3(2)	0(2)	2(2)
C60	23(3)	39(3)	44(4)	1(3)	-3(3)	1(2)
C61	26(3)	38(3)	39(3)	-6(2)	0(2)	-11(2)
C62	28(3)	30(3)	37(3)	1(2)	-1(2)	-4(2)
C63	20(2)	26(2)	31(3)	0(2)	3(2)	-4(2)
C64	31(3)	16(2)	48(4)	2(2)	0(3)	-5(2)
C65	34(3)	19(2)	36(3)	6(2)	-2(2)	-2(2)
C66	29(3)	23(2)	28(3)	2(2)	-4(2)	-1(2)
C67	29(3)	24(2)	39(3)	7(2)	-4(2)	2(2)
C68	26(3)	21(2)	37(3)	1(2)	-1(2)	4(2)
C69	26(3)	26(2)	23(3)	1,1(19)	-4(2)	-2(2)
C70	29(3)	27(2)	32(3)	-1(2)	-2(2)	5(2)
C71	29(3)	36(3)	27(3)	0(2)	0(2)	7(2)
C72	25(3)	38(3)	34(3)	7(2)	3(2)	1(2)
C73	32(3)	28(2)	35(3)	3(2)	2(2)	1(2)
C74	21(2)	25(2)	23(3)	0,4(19)	0(2)	0(2)
C75	24(3)	23(2)	32(3)	-1(2)	-3(2)	-2(2)
C76	60(4)	63(4)	66(5)	19(4)	18(4)	22(4)
P1	34,5(7)	22,4(6)	25,6(7)	-0,9(5)	1,5(6)	-1,9(6)
F1	72(3)	84(3)	45(2)	-28(2)	26(2)	-32(2)
F2	67(2)	31,8(17)	62(3)	10,5(17)	-8(2)	-15,6(17)
F3	43(2)	45(2)	96(3)	-8(2)	-22(2)	11,2(17)
F4	80(3)	29,7(16)	51(2)	4,6(16)	-16,4(19)	-18,2(19)
F5	52(2)	49,6(19)	57(2)	4,6(17)	-23,9(19)	6,5(18)
F6	62(2)	78(3)	29(2)	-11,8(19)	4,2(17)	-4(2)
P3	54,4(10)	28,8(7)	33,3(8)	4,9(6)	-6,1(7)	-10,6(7)

F13	71(3)	38,5(19)	57(2)	10,3(17)	-22,9(19)	-1,0(18)
F14	84(3)	40,0(19)	80(3)	18(2)	6(3)	9(2)
F15A	80(7)	48(4)	69(6)	27(4)	28(5)	5(4)
F16A	105(11)	44(4)	81(7)	-10(4)	-43(6)	-17(5)
F17A	76(7)	69(6)	134(12)	51(6)	58(7)	15(5)
F18A	80(6)	43(4)	62(5)	-12(4)	-40(4)	4(4)
F15B	150(30)	73(11)	58(12)	22(9)	63(16)	38(15)
F16B	46(10)	33(7)	120(20)	33(9)	-43(11)	-12(7)
F17B	180(20)	140(20)	26(9)	36(10)	10(12)	35(17)
F18B	78(16)	91(16)	270(50)	30(30)	-90(30)	-50(13)
O8B	91(10)	290(20)	81(10)	-22(13)	4(8)	106(13)
O8A	96(9)	112(9)	84(9)	-14(7)	-13(7)	-4(8)
C77	50(4)	90(6)	79(6)	27(5)	9(4)	27(4)

Tablica 147. Vezne udaljenosti nevodikovih atoma.

Atom	Atom	Udaljenost/Å
Ag1	N1	2,164(4)
Ag1	N2¹	2,166(4)
O1	C13	1,363(6)
O1	C14	1,438(5)
O2	C18	1,442(5)
O2	C19	1,368(6)
N1	C1	1,438(6)
N1	C7	1,289(6)
N2	C3	1,429(6)
N2	C25	1,285(6)
C1	C2	1,382(6)
C1	C6	1,387(7)
C2	C3	1,400(6)

C3	C4	1,394(7)
C4	C5	1,391(7)
C5	C6	1,381(7)
C7	C8	1,455(7)
C8	C9	1,379(7)
C8	C13	1,413(6)
C9	C10	1,368(7)
C10	C11	1,384(7)
C11	C12	1,379(8)
C12	C13	1,390(7)
C14	C15	1,498(8)
C15	C16	1,542(8)
C16	C17	1,484(7)
C17	C18	1,507(8)
C19	C20	1,382(7)
C19	C24	1,405(6)
C20	C21	1,381(8)
C21	C22	1,373(8)
C22	C23	1,383(7)
C23	C24	1,397(7)
C24	C25	1,443(6)
Ag2	N3	2,150(4)
Ag2	N5	2,155(4)
Ag3	N4²	2,155(4)
Ag3	N6	2,151(4)
P2	F7	1,588(4)
P2	F8	1,565(4)
P2	F9	1,570(4)
P2	F10	1,603(4)
P2	F11	1,581(4)
P2	F12	1,586(4)

O3	C38	1,354(6)
O3	C39	1,445(6)
O4	C43	1,434(6)
O4	C44	1,353(7)
O5	C63	1,356(6)
O5	C64	1,447(5)
O6	C68	1,443(5)
O6	C69	1,359(6)
O7	C76	1,397(7)
N3	C26	1,423(6)
N3	C32	1,288(6)
N4	C28	1,432(6)
N4	C50	1,283(6)
N5	C51	1,426(6)
N5	C57	1,292(6)
N6	C53	1,428(6)
N6	C75	1,280(6)
C26	C27	1,386(7)
C26	C31	1,395(7)
C27	C28	1,392(7)
C28	C29	1,399(7)
C29	C30	1,383(7)
C30	C31	1,378(7)
C32	C33	1,456(7)
C33	C34	1,385(7)
C33	C38	1,425(6)
C34	C35	1,375(7)
C35	C36	1,378(8)
C36	C37	1,377(8)
C37	C38	1,385(7)
C39	C40	1,494(8)

C40	C41	1,526(8)
C41	C42	1,512(8)
C42	C43	1,510(8)
C44	C45	1,400(7)
C44	C49	1,414(6)
C45	C46	1,375(8)
C46	C47	1,391(8)
C47	C48	1,375(7)
C48	C49	1,393(7)
C49	C50	1,454(7)
C51	C52	1,391(7)
C51	C56	1,384(7)
C52	C53	1,388(7)
C53	C54	1,389(7)
C54	C55	1,386(7)
C55	C56	1,385(7)
C57	C58	1,457(7)
C58	C59	1,378(7)
C58	C63	1,416(6)
C59	C60	1,377(7)
C60	C61	1,399(7)
C61	C62	1,375(7)
C62	C63	1,391(7)
C64	C65	1,505(7)
C65	C66	1,522(7)
C66	C67	1,523(7)
C67	C68	1,510(7)
C69	C70	1,382(7)
C69	C74	1,421(6)
C70	C71	1,377(7)
C71	C72	1,396(7)

C72	C73	1,368(7)
C73	C74	1,397(7)
C74	C75	1,450(7)
P1	F1	1,581(4)
P1	F2	1,581(3)
P1	F3	1,599(4)
P1	F4	1,591(3)
P1	F5	1,588(4)
P1	F6	1,590(4)
P3	F13	1,597(4)
P3	F14	1,582(4)
P3	F15A	1,615(9)
P3	F16A	1,537(8)
P3	F17A	1,588(11)
P3	F18A	1,619(11)
P3	F15B	1,545(19)
P3	F16B	1,671(14)
P3	F17B	1,46(2)
P3	F18B	1,49(3)
O8B	C77	1,324(16)
O8A	C77	1,361(13)
$i = -1/2+x, 3/2-y, 1-z; ii = -1+x, +y, +z$		

Tablica 148. Vezni kutovi (°) za $mDo5 \times AgPF_6$.

Atom	Atom	Atom	Kut/°
N1	Ag1	N2¹	165,74(16)
C13	O1	C14	118,1(4)
C19	O2	C18	118,3(4)
C1	N1	Ag1	113,1(3)
C7	N1	Ag1	130,6(3)
C7	N1	C1	115,9(4)
C3	N2	Ag1²	111,1(3)

C25	N2	Ag1²	132,5(3)
C25	N2	C3	116,4(4)
C2	C1	N1	120,8(4)
C2	C1	C6	120,3(4)
C6	C1	N1	118,9(4)
C1	C2	C3	119,8(4)
C2	C3	N2	119,7(4)
C4	C3	N2	120,1(4)
C4	C3	C2	120,2(4)
C5	C4	C3	118,9(5)
C6	C5	C4	121,0(4)
C5	C6	C1	119,9(4)
N1	C7	C8	126,8(4)
C9	C8	C7	125,4(4)
C9	C8	C13	117,7(5)
C13	C8	C7	116,9(4)
C10	C9	C8	122,3(5)
C9	C10	C11	119,1(5)
C12	C11	C10	121,2(5)
C11	C12	C13	119,0(5)
O1	C13	C8	115,5(4)
O1	C13	C12	123,8(4)
C12	C13	C8	120,7(5)
O1	C14	C15	107,1(4)
C14	C15	C16	112,5(5)
C17	C16	C15	112,1(5)
C16	C17	C18	113,7(5)
O2	C18	C17	107,4(4)
O2	C19	C20	123,0(4)
O2	C19	C24	115,9(4)
C20	C19	C24	121,1(5)

C21	C20	C19	119,4(5)
C22	C21	C20	120,8(5)
C21	C22	C23	120,0(5)
C22	C23	C24	120,9(5)
C19	C24	C25	118,1(4)
C23	C24	C19	117,8(5)
C23	C24	C25	124,1(4)
N2	C25	C24	127,9(4)
N3	Ag2	N5	171,81(16)
N6	Ag3	N4³	173,99(16)
F7	P2	F10	89,4(2)
F8	P2	F7	89,6(2)
F8	P2	F9	90,9(3)
F8	P2	F10	178,9(3)
F8	P2	F11	90,8(3)
F8	P2	F12	91,4(3)
F9	P2	F7	91,0(2)
F9	P2	F10	89,5(2)
F9	P2	F11	177,7(3)
F9	P2	F12	90,0(2)
F11	P2	F7	87,4(2)
F11	P2	F10	88,8(3)
F11	P2	F12	91,5(2)
F12	P2	F7	178,6(3)
F12	P2	F10	89,6(2)
C38	O3	C39	118,9(4)
C44	O4	C43	119,2(4)
C63	O5	C64	118,9(4)
C69	O6	C68	118,3(4)
C26	N3	Ag2	111,9(3)
C32	N3	Ag2	131,5(4)

C32	N3	C26	116,5(4)
C28	N4	Ag3⁴	110,9(3)
C50	N4	Ag3⁴	132,4(3)
C50	N4	C28	115,6(4)
C51	N5	Ag2	109,4(3)
C57	N5	Ag2	133,4(3)
C57	N5	C51	117,1(4)
C53	N6	Ag3	112,5(3)
C75	N6	Ag3	131,9(4)
C75	N6	C53	115,5(4)
C27	C26	N3	119,9(4)
C27	C26	C31	119,5(5)
C31	C26	N3	120,5(4)
C26	C27	C28	120,1(4)
C27	C28	N4	120,5(4)
C27	C28	C29	120,1(4)
C29	C28	N4	119,4(4)
C30	C29	C28	119,1(5)
C31	C30	C29	121,0(5)
C30	C31	C26	120,1(5)
N3	C32	C33	126,5(5)
C34	C33	C32	124,7(4)
C34	C33	C38	118,2(5)
C38	C33	C32	117,0(5)
C35	C34	C33	121,4(5)
C34	C35	C36	119,7(5)
C37	C36	C35	121,1(5)
C36	C37	C38	119,7(5)
O3	C38	C33	115,4(5)
C37	C38	C33	119,9(5)
O3	C39	C40	107,1(4)

C39	C40	C41	114,1(5)
C42	C41	C40	112,2(5)
C43	C42	C41	114,7(5)
O4	C43	C42	107,0(4)
O4	C44	C45	124,2(4)
O4	C44	C49	116,1(5)
C45	C44	C49	119,7(5)
C46	C45	C44	119,6(5)
C45	C46	C47	121,5(5)
C48	C47	C46	118,8(5)
C47	C48	C49	121,8(5)
C44	C49	C50	116,7(5)
C48	C49	C44	118,5(5)
C48	C49	C50	124,8(4)
N4	C50	C49	127,8(4)
C52	C51	N5	120,4(4)
C56	C51	N5	119,3(4)
C56	C51	C52	120,3(4)
C53	C52	C51	120,3(4)
C52	C53	N6	121,1(4)
C52	C53	C54	119,6(5)
C54	C53	N6	119,3(4)
C55	C54	C53	119,5(4)
C56	C55	C54	121,3(5)
C51	C56	C55	119,0(5)
N5	C57	C58	126,7(4)
C59	C58	C57	124,7(4)
C59	C58	C63	118,4(5)
C63	C58	C57	117,0(4)
C60	C59	C58	122,3(5)
C59	C60	C61	118,6(5)

C62	C61	C60	120,8(5)
C61	C62	C63	120,0(5)
O5	C63	C58	115,2(4)
O5	C63	C62	125,0(4)
C62	C63	C58	119,8(5)
O5	C64	C65	106,1(4)
C64	C65	C66	113,1(4)
C65	C66	C67	112,8(4)
C68	C67	C66	114,5(4)
O6	C68	C67	107,0(4)
O6	C69	C70	124,6(4)
O6	C69	C74	115,5(4)
C70	C69	C74	119,9(5)
C71	C70	C69	119,8(5)
C70	C71	C72	121,2(5)
C73	C72	C71	119,3(5)
C72	C73	C74	121,2(5)
C69	C74	C75	117,1(4)
C73	C74	C69	118,6(4)
C73	C74	C75	124,3(4)
N6	C75	C74	127,7(5)
F1	P1	F3	91,2(2)
F1	P1	F4	89,8(2)
F1	P1	F5	89,3(2)
F1	P1	F6	179,5(3)
F2	P1	F1	90,0(2)
F2	P1	F3	90,9(2)
F2	P1	F4	179,4(2)
F2	P1	F5	89,9(2)
F2	P1	F6	90,4(2)
F4	P1	F3	88,6(2)

F5	P1	F3	179,1(2)
F5	P1	F4	90,60(19)
F5	P1	F6	90,5(2)
F6	P1	F3	89,1(2)
F6	P1	F4	89,8(2)
F13	P3	F15A	93,9(4)
F13	P3	F18A	88,8(4)
F13	P3	F16B	82,8(6)
F14	P3	F13	178,9(2)
F14	P3	F15A	86,7(4)
F14	P3	F17A	88,4(5)
F14	P3	F18A	90,3(4)
F14	P3	F16B	97,7(6)
F15A	P3	F18A	86,2(6)
F16A	P3	F13	95,2(5)
F16A	P3	F14	85,7(5)
F16A	P3	F15A	89,0(6)
F16A	P3	F17A	95,0(7)
F16A	P3	F18A	174,0(9)
F17A	P3	F13	91,0(5)
F17A	P3	F15A	173,4(6)
F17A	P3	F18A	89,4(7)
F15B	P3	F13	79,3(8)
F15B	P3	F14	101,7(8)
F15B	P3	F16B	84,1(13)
F17B	P3	F13	90,1(11)
F17B	P3	F14	88,9(11)
F17B	P3	F15B	166,5(16)
F17B	P3	F16B	86,3(14)
F17B	P3	F18B	92(2)
F18B	P3	F13	83,8(12)

F18B	P3	F14	95,7(13)
F18B	P3	F15B	95,4(17)
F18B	P3	F16B	166,4(14)
$i = -1/2+x, 3/2-y, 1-z; ii = 1/2+x, 3/2-y, 1-z; iii = -1+x, +y, +z; iii = 1+y, +y, +z$			

Tablica 149. Torzijski kutovi (°) za $mDo5 \times AgPF_6$.

A	B	C	D	Kut/°
Ag1	N1	C1	C2	-129,0(4)
Ag1	N1	C1	C6	50,3(5)
Ag1	N1	C7	C8	-2,6(8)
Ag1¹	N2	C3	C2	123,9(4)
Ag1¹	N2	C3	C4	-53,3(5)
Ag1¹	N2	C25	C24	0,2(8)
O1	C14	C15	C16	-66,1(7)
O2	C19	C20	C21	179,1(5)
O2	C19	C24	C23	-179,3(4)
O2	C19	C24	C25	0,4(7)
N1	C1	C2	C3	-179,9(4)
N1	C1	C6	C5	179,9(4)
N1	C7	C8	C9	10,3(9)
N1	C7	C8	C13	-170,4(5)
N2	C3	C4	C5	177,5(4)
C1	N1	C7	C8	-175,7(5)
C1	C2	C3	N2	-177,8(4)
C1	C2	C3	C4	-0,6(7)
C2	C1	C6	C5	-0,8(7)
C2	C3	C4	C5	0,3(7)
C3	N2	C25	C24	176,9(5)
C3	C4	C5	C6	-0,3(7)
C4	C5	C6	C1	0,5(7)
C6	C1	C2	C3	0,8(7)
C7	N1	C1	C2	45,3(6)

C7	N1	C1	C6	-135,4(5)
C7	C8	C9	C10	178,3(5)
C7	C8	C13	O1	2,4(7)
C7	C8	C13	C12	-178,2(5)
C8	C9	C10	C11	0,3(9)
C9	C8	C13	O1	-178,2(5)
C9	C8	C13	C12	1,2(8)
C9	C10	C11	C12	0,3(9)
C10	C11	C12	C13	-0,1(9)
C11	C12	C13	O1	178,7(5)
C11	C12	C13	C8	-0,6(8)
C13	O1	C14	C15	177,0(5)
C13	C8	C9	C10	-1,0(9)
C14	O1	C13	C8	177,9(5)
C14	O1	C13	C12	-1,4(8)
C14	C15	C16	C17	-176,8(5)
C15	C16	C17	C18	-178,1(5)
C16	C17	C18	O2	66,3(6)
C18	O2	C19	C20	3,0(7)
C18	O2	C19	C24	-178,1(5)
C19	O2	C18	C17	173,8(5)
C19	C20	C21	C22	-0,4(9)
C19	C24	C25	N2	-178,8(5)
C20	C19	C24	C23	-0,4(7)
C20	C19	C24	C25	179,3(5)
C20	C21	C22	C23	0,7(9)
C21	C22	C23	C24	-0,8(8)
C22	C23	C24	C19	0,6(7)
C22	C23	C24	C25	-179,0(5)
C23	C24	C25	N2	0,8(8)
C24	C19	C20	C21	0,3(8)

C25	N2	C3	C2	-53,5(6)
C25	N2	C3	C4	129,3(5)
Ag2	N3	C26	C27	-125,5(4)
Ag2	N3	C26	C31	51,2(5)
Ag2	N3	C32	C33	2,3(8)
Ag2	N5	C51	C52	123,1(4)
Ag2	N5	C51	C56	-54,3(5)
Ag2	N5	C57	C58	0,0(8)
Ag3 ²	N4	C28	C27	126,1(4)
Ag3 ²	N4	C28	C29	-53,2(5)
Ag3 ²	N4	C50	C49	6,8(8)
Ag3	N6	C53	C52	-137,5(4)
Ag3	N6	C53	C54	42,5(5)
Ag3	N6	C75	C74	3,9(8)
O3	C39	C40	C41	-66,9(6)
O4	C44	C45	C46	-179,5(5)
O4	C44	C49	C48	178,3(5)
O4	C44	C49	C50	-2,3(7)
O5	C64	C65	C66	65,4(6)
O6	C69	C70	C71	-180,0(5)
O6	C69	C74	C73	179,2(4)
O6	C69	C74	C75	-1,9(7)
N3	C26	C27	C28	176,5(4)
N3	C26	C31	C30	-177,5(5)
N3	C32	C33	C34	11,7(9)
N3	C32	C33	C38	-171,4(5)
N4	C28	C29	C30	178,0(4)
N5	C51	C52	C53	-177,2(4)
N5	C51	C56	C55	178,1(4)
N5	C57	C58	C59	1,6(9)
N5	C57	C58	C63	-178,0(5)

N6	C53	C54	C55	179,8(5)
C26	N3	C32	C33	-175,2(5)
C26	C27	C28	N4	-178,0(4)
C26	C27	C28	C29	1,2(7)
C27	C26	C31	C30	-0,8(7)
C27	C28	C29	C30	-1,2(7)
C28	N4	C50	C49	173,0(5)
C28	C29	C30	C31	0,2(8)
C29	C30	C31	C26	0,8(8)
C31	C26	C27	C28	-0,3(7)
C32	N3	C26	C27	52,4(6)
C32	N3	C26	C31	-130,8(5)
C32	C33	C34	C35	178,0(5)
C32	C33	C38	O3	1,3(7)
C32	C33	C38	C37	-179,6(5)
C33	C34	C35	C36	0,1(9)
C34	C33	C38	O3	178,5(5)
C34	C33	C38	C37	-2,5(8)
C34	C35	C36	C37	-0,1(9)
C35	C36	C37	C38	-1,3(8)
C36	C37	C38	O3	-178,5(5)
C36	C37	C38	C33	2,6(8)
C38	O3	C39	C40	166,5(5)
C38	C33	C34	C35	1,2(8)
C39	O3	C38	C33	-171,4(5)
C39	O3	C38	C37	9,6(8)
C39	C40	C41	C42	-178,9(5)
C40	C41	C42	C43	176,8(4)
C41	C42	C43	O4	66,8(6)
C43	O4	C44	C45	9,1(8)
C43	O4	C44	C49	-172,6(5)

C44	O4	C43	C42	175,0(5)
C44	C45	C46	C47	-0,7(9)
C44	C49	C50	N4	175,8(5)
C45	C44	C49	C48	-3,3(8)
C45	C44	C49	C50	176,1(5)
C45	C46	C47	C48	0,3(9)
C46	C47	C48	C49	-1,4(9)
C47	C48	C49	C44	2,9(9)
C47	C48	C49	C50	-176,4(5)
C48	C49	C50	N4	-4,8(9)
C49	C44	C45	C46	2,2(8)
C50	N4	C28	C27	-43,1(6)
C50	N4	C28	C29	137,6(5)
C51	N5	C57	C58	175,5(5)
C51	C52	C53	N6	179,6(4)
C51	C52	C53	C54	-0,5(7)
C52	C51	C56	C55	0,8(7)
C52	C53	C54	C55	-0,2(7)
C53	N6	C75	C74	-179,6(5)
C53	C54	C55	C56	1,1(8)
C54	C55	C56	C51	-1,4(8)
C56	C51	C52	C53	0,2(7)
C57	N5	C51	C52	-53,4(6)
C57	N5	C51	C56	129,2(5)
C57	C58	C59	C60	-177,0(5)
C57	C58	C63	O5	-2,9(7)
C57	C58	C63	C62	176,3(5)
C58	C59	C60	C61	0,3(9)
C59	C58	C63	O5	177,5(5)
C59	C58	C63	C62	-3,3(8)
C59	C60	C61	C62	-2,4(9)

C60	C61	C62	C63	1,5(9)
C61	C62	C63	O5	-179,6(5)
C61	C62	C63	C58	1,3(8)
C63	O5	C64	C65	175,6(4)
C63	C58	C59	C60	2,5(8)
C64	O5	C63	C58	-174,4(5)
C64	O5	C63	C62	6,4(8)
C64	C65	C66	C67	179,7(4)
C65	C66	C67	C68	-176,1(4)
C66	C67	C68	O6	-63,9(5)
C68	O6	C69	C70	-4,5(7)
C68	O6	C69	C74	175,0(4)
C69	O6	C68	C67	-175,8(4)
C69	C70	C71	C72	1,0(8)
C69	C74	C75	N6	-169,4(5)
C70	C69	C74	C73	-1,3(7)
C70	C69	C74	C75	177,6(5)
C70	C71	C72	C73	-1,7(9)
C71	C72	C73	C74	0,9(8)
C72	C73	C74	C69	0,6(8)
C72	C73	C74	C75	-178,3(5)
C73	C74	C75	N6	9,5(9)
C74	C69	C70	C71	0,6(8)
C75	N6	C53	C52	45,3(6)
C75	N6	C53	C54	-134,6(5)
$i = 1/2+x, 3/2-y, 1-z; ii = 1+x, +y, +z$				

Tablica 150. Okupancija atoma za spoj $mDo5 \times AgPF_6$

Atom	Okupancija
F15A	0,67(3)
F18A	0,67(3)
F17B	0,33(3)

H8B	0,45
H77A	0,55
H77D	0,45
F16A	0,67(3)
F15B	0,33(3)
F18B	0,33(3)
O8A	0,55
H77B	0,55
H77E	0,45
F17A	0,67(3)
F16B	0,33(3)
O8B	0,45
H8A	0,55
H77C	0,55
H77F	0,45

8.1.20. Koordinacijski polimer $mDo5 \times AgSbF_6$

Tablica 151. Frakcijske koordinate nevodikovih atoma ($\times 10^4$) i ekvivalentni izotropni temperaturni koeficijenti $U(eq)$ ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) za spoj $mDo5 \times AgSbF_6$.

Atom	x	y	z	U(eq)
Sb1	7854,3(3)	6470,93(14)	10968,8(3)	52,73(12)
F1	7489(7)	6332(3)	9457(4)	156(3)
F2	8270(5)	6607(2)	12515(4)	124,1(18)
F3A	6229(11)	6216(5)	11429(11)	128(4)
F4A	8130(11)	5683(4)	11059(9)	93(3)
F5A	9420(9)	6608(6)	10715(10)	114(4)
F6A	7233(12)	7185(4)	10841(11)	135(4)
F3B	6153(9)	6575(7)	10833(12)	139(5)
F4B	7495(13)	5789(5)	11410(11)	108(4)
F5B	9599(9)	6233(6)	11046(10)	104(4)
F6B	8436(16)	7197(4)	10636(11)	138(5)

Ag1	9867,9(3)	7381,30(14)	4804,4(3)	42,34(11)
O1	9421(3)	5491,1(14)	7058(3)	54,2(9)
O2	4620(3)	5707,3(14)	8018(4)	59,7(10)
N1	9311(3)	7074,5(16)	6366(3)	41,9(9)
N2	5366(3)	7276,8(14)	8256(3)	34,0(7)
C1	8391(4)	7409,2(18)	6872(4)	38,7(10)
C2	7354(4)	7160,6(17)	7339(4)	35,8(9)
C3	6454(4)	7506,9(18)	7776(3)	34,9(9)
C4	6599(4)	8080,7(18)	7781(4)	41,6(10)
C5	7623(5)	8323,2(19)	7312(4)	46,5(11)
C6	8511(4)	7988(2)	6840(4)	45,0(11)
C7	9659(4)	6599(2)	6804(4)	46,4(11)
C8	10560(4)	6222(2)	6333(4)	48,3(11)
C9	11601(5)	6419(2)	5794(4)	52,9(13)
C10	12435(5)	6042(3)	5368(5)	62,1(15)
C11	12266(5)	5478(3)	5511(5)	62,3(15)
C12	11274(5)	5267(2)	6060(5)	56,5(13)
C13	10418(4)	5645(2)	6491(4)	48,0(11)
C14	9360(5)	4921(2)	7449(5)	51,1(12)
C15	8396(5)	4906(2)	8297(5)	52,4(13)
C16	7033(5)	5052(2)	7769(5)	58,5(14)
C17	6071(6)	4950(2)	8600(6)	69,4(17)
C18	4694(6)	5109(2)	8185(7)	76(2)
C19	3608(4)	5994,0(19)	8354(4)	42,3(10)
C20	2551(4)	5749(2)	8793(4)	47,2(11)
C21	1612(4)	6095(2)	9149(4)	49,4(12)
C22	1686(4)	6669(2)	9087(4)	48,0(11)
C23	2720(4)	6911(2)	8644(4)	41,5(10)
C24	3709(4)	6578,1(18)	8299(4)	38,2(9)
C25	4821(4)	6830,9(18)	7838(4)	36,4(9)

Tablica 152. Frakcijske koordinate vodikovih atoma ($\text{\AA} \times 10^4$) i ekvivalentni izotropni temperaturni koeficijenti $U(\text{eq})$ ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) za spoj $m\text{Do}5 \times \text{AgSbF}_6$.

Atom	x	y	z	$U(\text{eq})$
H4	5994(4)	8311,5(18)	8107(4)	49,9(12)
H5	7717(5)	8720,4(19)	7314(4)	55,9(13)
H6	9199(4)	8154(2)	6496(4)	54,0(13)
H7	9308(4)	6487(2)	7474(4)	55,7(14)
H9	11735(5)	6812(2)	5720(4)	63,5(15)
H10	13123(5)	6175(3)	4978(5)	74,6(18)
H11	12851(5)	5224(3)	5222(5)	74,7(18)
H12	11172(5)	4873(2)	6145(5)	67,8(15)
H14a	9091(5)	4666(2)	6810(5)	61,3(14)
H14b	10213(5)	4798(2)	7802(5)	61,3(14)
H15a	8391(5)	4526(2)	8634(5)	62,9(15)
H15b	8657(5)	5176(2)	8910(5)	62,9(15)
H16a	7001(5)	5451(2)	7535(5)	70,2(17)
H16b	6813(5)	4818(2)	7089(5)	70,2(17)
H17a	6093(6)	4547(2)	8805(6)	83(2)
H17b	6337(6)	5167(2)	9295(6)	83(2)
H18a	4111(6)	4994(2)	8747(7)	91(2)
H18b	4424(6)	4913(2)	7465(7)	91(2)
H20	2480(4)	5352(2)	8846(4)	56,6(13)
H21	892(4)	5930(2)	9447(4)	59,2(14)
H22	1032(4)	6897(2)	9347(4)	57,5(13)
H23	2762(4)	7308(2)	8571(4)	49,8(12)
H25	5148(4)	6658,1(18)	7208(4)	43,7(11)
H4	5994(4)	8311,5(18)	8107(4)	49,9(12)
H5	7717(5)	8720,4(19)	7314(4)	55,9(13)
H6	9199(4)	8154(2)	6496(4)	54,0(13)
H7	9308(4)	6487(2)	7474(4)	55,7(14)
H9	11735(5)	6812(2)	5720(4)	63,5(15)

H10	13123(5)	6175(3)	4978(5)	74,6(18)
H11	12851(5)	5224(3)	5222(5)	74,7(18)
H12	11172(5)	4873(2)	6145(5)	67,8(15)
H14a	9091(5)	4666(2)	6810(5)	61,3(14)
H14b	10213(5)	4798(2)	7802(5)	61,3(14)
H15a	8391(5)	4526(2)	8634(5)	62,9(15)
H15b	8657(5)	5176(2)	8910(5)	62,9(15)
H16a	7001(5)	5451(2)	7535(5)	70,2(17)
H16b	6813(5)	4818(2)	7089(5)	70,2(17)
H17a	6093(6)	4547(2)	8805(6)	83(2)
H17b	6337(6)	5167(2)	9295(6)	83(2)
H18a	4111(6)	4994(2)	8747(7)	91(2)
H18b	4424(6)	4913(2)	7465(7)	91(2)
H20	2480(4)	5352(2)	8846(4)	56,6(13)
H21	892(4)	5930(2)	9447(4)	59,2(14)
H22	1032(4)	6897(2)	9347(4)	57,5(13)
H23	2762(4)	7308(2)	8571(4)	49,8(12)
H25	5148(4)	6658,1(18)	7208(4)	43,7(11)

Tablica 153. Anizotropni temperaturni faktori ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) za $m\text{Do}5 \times \text{AgSbF}_6$.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Sb1	45,13(19)	45,62(19)	70,5(3)	10,48(14)	20,81(16)	11,49(16)
F1	245(7)	136(5)	75(3)	-34(5)	-36(4)	34(3)
F2	142(4)	160(5)	78(3)	-45(4)	50(3)	-29(3)
F3A	108(6)	130(7)	151(8)	-30(4)	34(4)	-2(4)
F4A	117(6)	65(4)	92(6)	34(3)	-5(4)	11(3)
F5A	61(4)	158(8)	128(7)	-29(4)	34(3)	2(4)
F6A	146(8)	58(4)	192(8)	28(4)	-24(4)	-9(4)
F3B	67(5)	183(9)	170(9)	54(4)	27(4)	35(4)
F4B	127(7)	75(5)	122(7)	-37(4)	14(4)	17(4)

F5B	73(5)	132(7)	109(6)	29(4)	19(4)	4(4)
F6B	208(10)	70(5)	145(8)	-19(4)	61(4)	23(4)
Ag1	41,40(18)	43,44(19)	46,1(2)	4,13(14)	23,10(15)	10,12(14)
O1	48,2(18)	46,0(19)	72(2)	12,7(15)	20,8(17)	18,1(17)
O2	49,2(19)	40,6(18)	95(3)	3,1(15)	34,2(19)	5,5(18)
N1	36,3(18)	45(2)	47(2)	7,6(16)	21,0(16)	14,8(17)
N2	35,7(17)	33,9(17)	34,8(19)	3,6(14)	15,1(14)	4,2(14)
C1	35(2)	44(2)	40(2)	5,9(18)	16,1(18)	12,1(18)
C2	36(2)	36(2)	37(2)	3,9(17)	14,8(17)	9,0(17)
C3	36(2)	41(2)	30(2)	-1,2(17)	10,6(17)	5,2(16)
C4	43(2)	35(2)	49(3)	2,3(18)	17(2)	4,0(19)
C5	51(3)	33(2)	57(3)	-2,2(19)	16(2)	10(2)
C6	40(2)	46(2)	51(3)	0,6(19)	17(2)	14(2)
C7	37(2)	53(3)	53(3)	11(2)	21(2)	21(2)
C8	39(2)	60(3)	48(3)	14(2)	12(2)	15(2)
C9	44(2)	67(3)	50(3)	14(2)	17(2)	15(2)
C10	45(3)	87(4)	58(3)	17(3)	23(2)	11(3)
C11	54(3)	81(4)	54(3)	20(3)	18(3)	-7(3)
C12	54(3)	61(3)	55(3)	12(2)	7(2)	-3(3)
C13	42(2)	58(3)	45(3)	11(2)	9(2)	9(2)
C14	53(3)	40(2)	59(3)	6(2)	2(2)	6(2)
C15	50(3)	39(2)	69(4)	2(2)	9(2)	16(2)
C16	58(3)	51(3)	69(4)	9(2)	18(3)	16(3)
C17	72(4)	48(3)	94(5)	10(3)	35(3)	13(3)
C18	54(3)	40(3)	141(7)	6(2)	42(4)	7(3)
C19	37(2)	40(2)	51(3)	0,8(18)	9,9(19)	4(2)

C20	39(2)	46(3)	58(3)	0,0(19)	9(2)	11(2)
C21	35(2)	67(3)	49(3)	-4(2)	14(2)	17(2)
C22	36(2)	60(3)	51(3)	2(2)	15(2)	-1(2)
C23	39(2)	44(2)	44(3)	-1,2(18)	12,2(19)	-1,6(19)
C24	38(2)	43(2)	36(2)	-0,8(18)	11,7(17)	1,9(18)
C25	37(2)	38(2)	36(2)	1,5(17)	14,8(17)	1,8(17)

Tablica 154. Vezne udaljenosti nevodikovih atoma.

Atom	Atom	Udaljenost/Å
Sb1	F1	1,832(5)
Sb1	F2	1,876(5)
Sb1	F3A	1,936(10)
Sb1	F4A	1,897(8)
Sb1	F5A	1,727(8)
Sb1	F6A	1,819(8)
Sb1	F3B	1,787(9)
Sb1	F4B	1,758(10)
Sb1	F5B	1,903(9)
Sb1	F6B	1,888(10)
Ag1	N1	2,135(3)
Ag1	N2¹	2,129(3)
O1	C13	1,350(6)
O1	C14	1,439(6)
O2	C18	1,438(6)
O2	C19	1,354(5)
N1	C1	1,429(5)
N1	C7	1,282(6)
N2	C3	1,434(5)
N2	C25	1,280(5)
C1	C2	1,399(5)

C1	C6	1,383(6)
C2	C3	1,392(6)
C3	C4	1,373(6)
C4	C5	1,384(6)
C5	C6	1,388(6)
C7	C8	1,455(6)
C8	C9	1,400(7)
C8	C13	1,397(7)
C9	C10	1,383(7)
C10	C11	1,367(8)
C11	C12	1,377(8)
C12	C13	1,403(7)
C14	C15	1,499(7)
C15	C16	1,537(7)
C16	C17	1,502(8)
C17	C18	1,521(9)
C19	C20	1,398(6)
C19	C24	1,396(6)
C20	C21	1,382(7)
C21	C22	1,369(7)
C22	C23	1,378(6)
C23	C24	1,397(6)
C24	C25	1,465(6)
$i = 1/2+x, 3/2-y, -1/2+z$		

Tablica 155. Vezni kutovi (°) za $mDo5 \times AgSbF_6$.

Atom	Atom	Atom	Kut/°
F2	Sb1	F1	178,6(3)
F3A	Sb1	F1	97,0(4)
F3A	Sb1	F2	84,1(4)
F4A	Sb1	F1	83,8(4)
F4A	Sb1	F2	95,5(4)

F4A	Sb1	F3A	78,9(5)
F5A	Sb1	F1	88,1(4)
F5A	Sb1	F2	90,7(4)
F5A	Sb1	F3A	169,9(6)
F5A	Sb1	F4A	93,1(5)
F6A	Sb1	F1	92,9(4)
F6A	Sb1	F2	88,0(4)
F6A	Sb1	F3A	90,0(6)
F6A	Sb1	F4A	167,9(5)
F6A	Sb1	F5A	98,4(6)
F3B	Sb1	F1	80,3(5)
F3B	Sb1	F2	101,1(5)
F3B	Sb1	F3A	34,3(5)
F3B	Sb1	F4A	106,6(6)
F3B	Sb1	F5A	155,7(6)
F3B	Sb1	F6A	61,3(6)
F4B	Sb1	F1	95,6(5)
F4B	Sb1	F2	84,3(5)
F4B	Sb1	F3A	53,5(5)
F4B	Sb1	F4A	26,8(4)
F4B	Sb1	F5A	117,5(6)
F4B	Sb1	F6A	143,2(6)
F4B	Sb1	F3B	85,0(6)
F5B	Sb1	F1	95,5(4)
F5B	Sb1	F2	83,1(4)
F5B	Sb1	F3A	139,3(6)
F5B	Sb1	F4A	64,2(5)
F5B	Sb1	F5A	31,0(4)
F5B	Sb1	F6A	127,9(6)
F5B	Sb1	F3B	170,4(6)
F5B	Sb1	F4B	86,8(6)

F6B	Sb1	F1	89,9(4)
F6B	Sb1	F2	90,0(4)
F6B	Sb1	F3A	131,1(6)
F6B	Sb1	F4A	150,0(6)
F6B	Sb1	F5A	57,2(6)
F6B	Sb1	F6A	41,2(5)
F6B	Sb1	F3B	101,2(7)
F6B	Sb1	F4B	172,4(6)
F6B	Sb1	F5B	87,4(6)
N2¹	Ag1	N1	177,16(13)
C14	O1	C13	118,7(4)
C19	O2	C18	119,3(4)
C1	N1	Ag1	115,7(3)
C7	N1	Ag1	124,4(3)
C7	N1	C1	119,7(4)
C3	N2	Ag1²	118,4(3)
C25	N2	Ag1²	120,9(3)
C25	N2	C3	120,1(4)
C2	C1	N1	121,0(4)
C6	C1	N1	118,4(4)
C6	C1	C2	120,6(4)
C3	C2	C1	118,7(4)
C2	C3	N2	121,2(4)
C4	C3	N2	118,0(4)
C4	C3	C2	120,8(4)
C5	C4	C3	120,1(4)
C6	C5	C4	120,1(4)
C5	C6	C1	119,6(4)
C8	C7	N1	123,7(4)
C9	C8	C7	122,5(5)
C13	C8	C7	118,2(4)

C13	C8	C9	119,2(4)
C10	C9	C8	120,1(5)
C11	C10	C9	119,8(5)
C12	C11	C10	122,1(5)
C13	C12	C11	118,7(5)
C8	C13	O1	115,6(4)
C12	C13	O1	124,4(5)
C12	C13	C8	120,0(5)
C15	C14	O1	107,2(4)
C16	C15	C14	112,3(5)
C17	C16	C15	110,5(5)
C18	C17	C16	114,9(6)
C17	C18	O2	109,1(5)
C20	C19	O2	124,9(4)
C24	C19	O2	115,0(4)
C24	C19	C20	120,0(4)
C21	C20	C19	118,6(4)
C22	C21	C20	122,2(4)
C23	C22	C21	119,2(4)
C24	C23	C22	120,7(4)
C23	C24	C19	119,2(4)
C25	C24	C19	119,6(4)
C25	C24	C23	121,2(4)
C24	C25	N2	122,2(4)
$i = 1/2+x, 3/2-y, -1/2+z; i = -1/2+x, 3/2-y, 1/2+z$			

Tablica 156. Torzijski kutovi (°) za $mDo5 \times AgSbF_6$.

A	B	C	D	Kut/°
Ag1	N1	C1	C2	136,4(3)
Ag1	N1	C1	C6	-40,3(4)
Ag1	N1	C7	C8	4,7(5)
Ag1¹	N2	C3	C2	135,8(3)

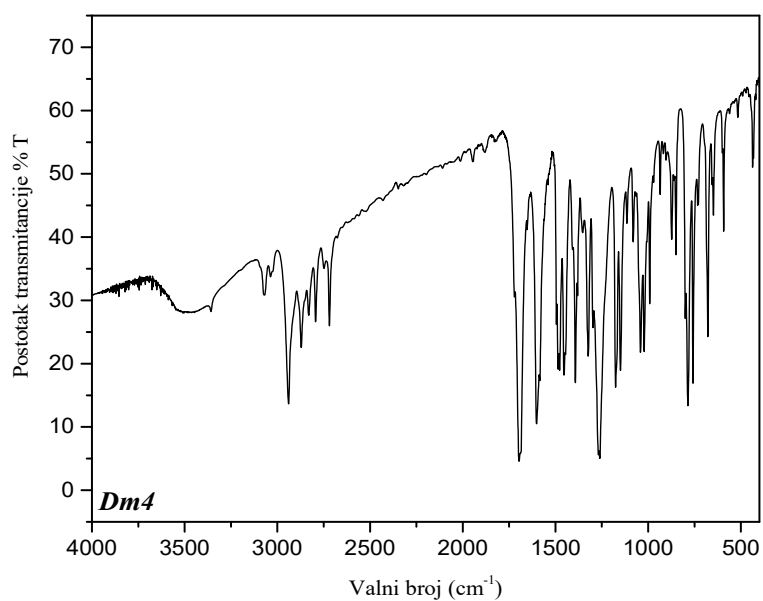
Ag1¹	N2	C3	C4	-42,8(3)
Ag1¹	N2	C25	C24	9,0(4)
O1	C13	C8	C7	1,3(5)
O1	C13	C8	C9	177,4(4)
O1	C13	C12	C11	-179,1(5)
O1	C14	C15	C16	64,0(5)
O2	C18	C17	C16	-65,4(6)
O2	C19	C20	C21	177,2(5)
O2	C19	C24	C23	-179,1(4)
O2	C19	C24	C25	3,4(5)
N1	C1	C2	C3	-177,1(4)
N1	C1	C6	C5	179,2(4)
N1	C7	C8	C9	34,7(6)
N1	C7	C8	C13	-149,4(5)
N2	C3	C2	C1	179,5(4)
N2	C3	C4	C5	-179,0(4)
N2	C25	C24	C19	-141,6(4)
N2	C25	C24	C23	41,0(5)
C1	C2	C3	C4	-1,9(5)
C1	C6	C5	C4	-2,0(6)
C2	C3	C4	C5	2,3(5)
C3	C4	C5	C6	-0,3(6)
C7	C8	C9	C10	179,5(5)
C7	C8	C13	C12	-179,4(5)
C8	C9	C10	C11	-2,3(6)
C8	C13	C12	C11	1,7(6)
C9	C10	C11	C12	0,7(7)
C10	C11	C12	C13	-0,4(7)
C14	C15	C16	C17	171,7(5)
C15	C16	C17	C18	177,1(5)
C19	C20	C21	C22	-0,1(6)

C19	C24	C23	C22	3,3(5)
C20	C21	C22	C23	0,8(6)
C21	C22	C23	C24	-2,4(6)
C22	C23	C24	C25	-179,3(4)
$i = -1/2+x, 3/2-y, 1/2+z$				

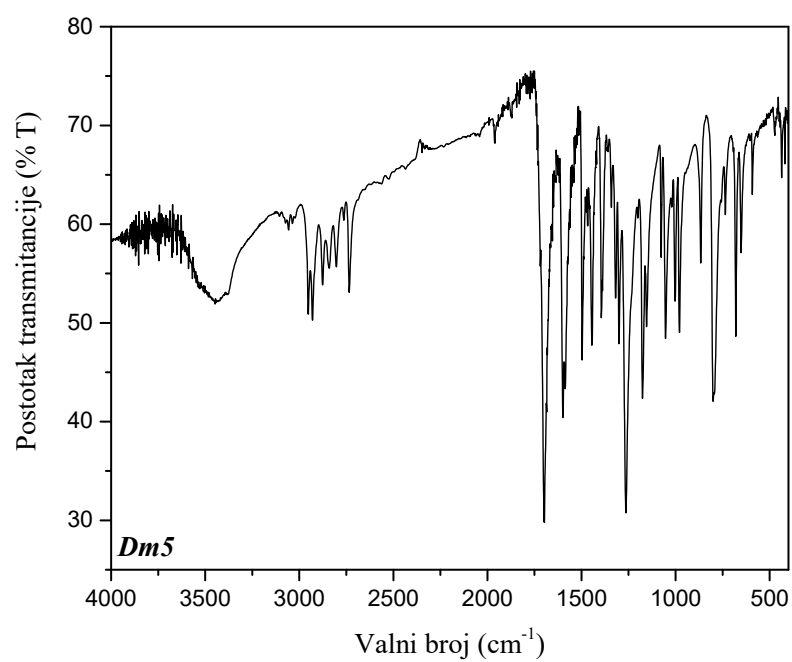
Tablica 157. Okupancija atoma za spoj $mDo5 \times AgSbF_6$.

Atom	Okupancija
F3A	0,522(10)
F6A	0,522(10)
F5B	0,478(10)
F4A	0,522(10)
F3B	0,478(10)
F6B	0,478(10)
F5A	0,522(10)
F4B	0,478(10)

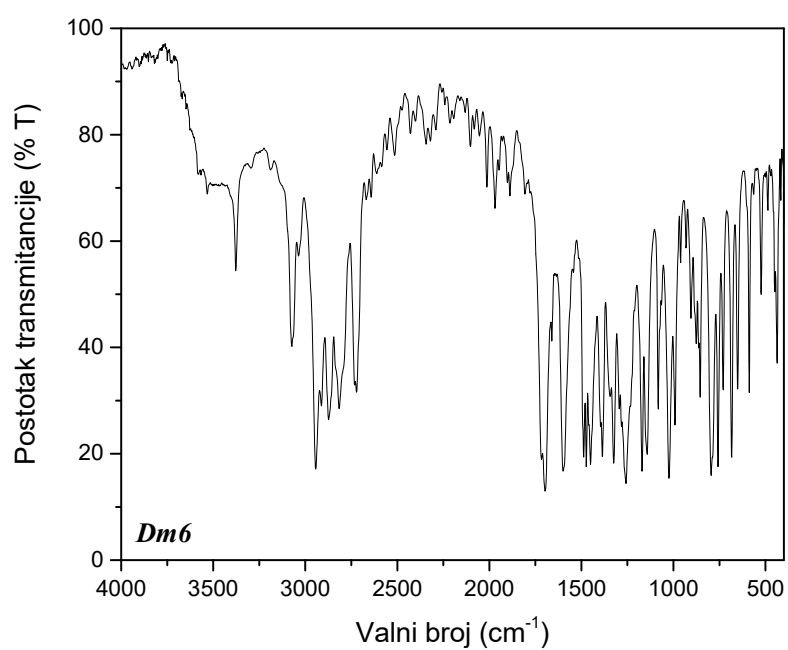
8.2. IR spektri



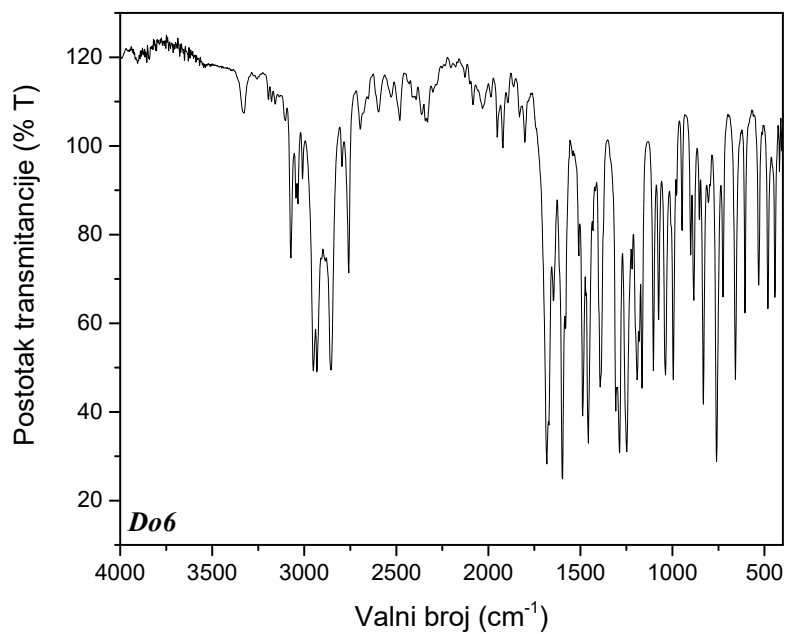
Slika I1. IR spektar dialdehida Dm4



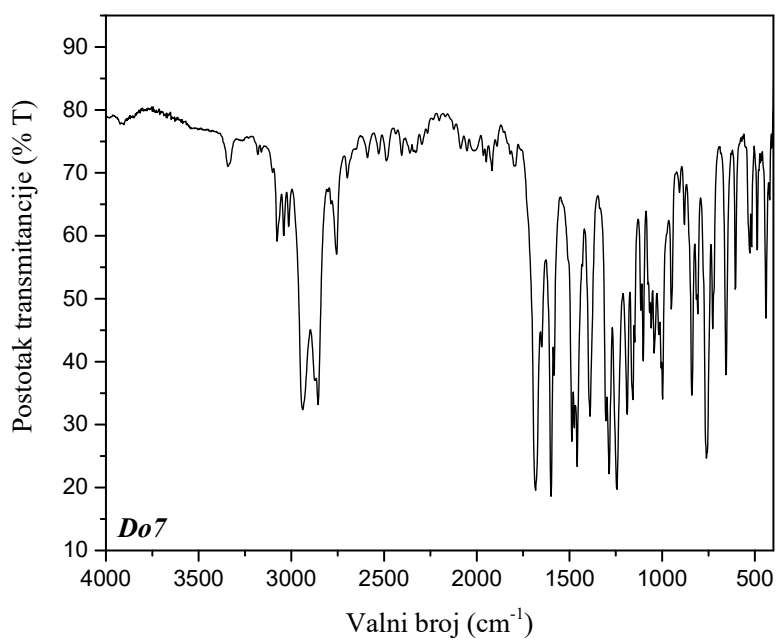
Slika I2. IR spektar dialdehida Dm5



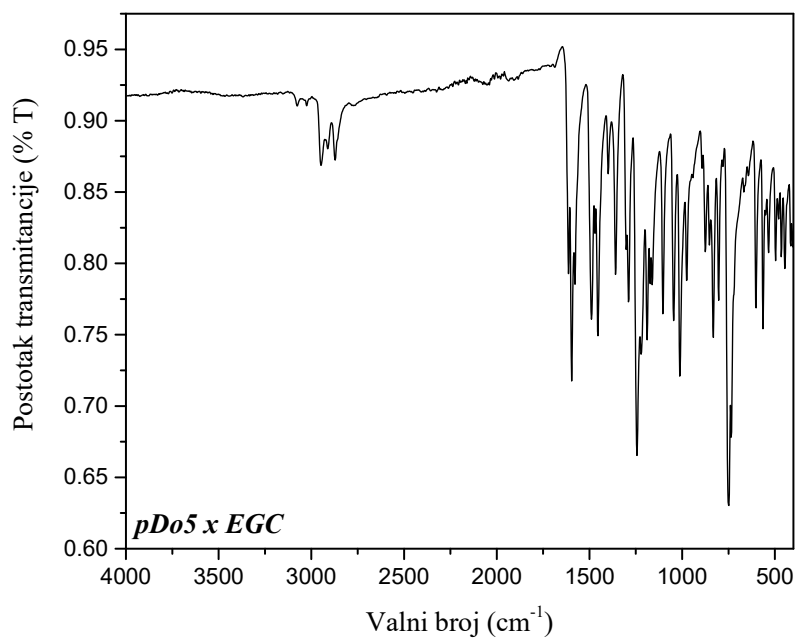
Slika I3. IR spektar dialdehida Dm6



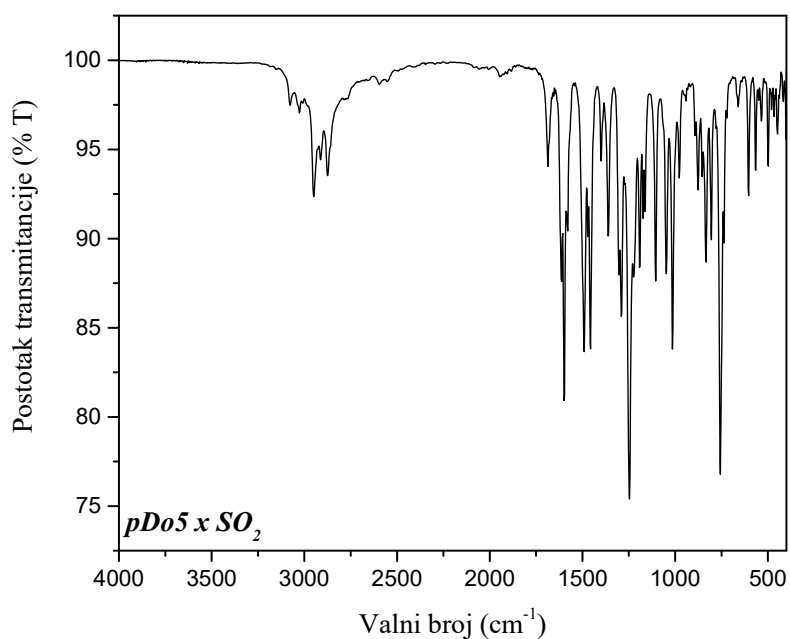
Slika I4. IR spektar dialdehida Do6

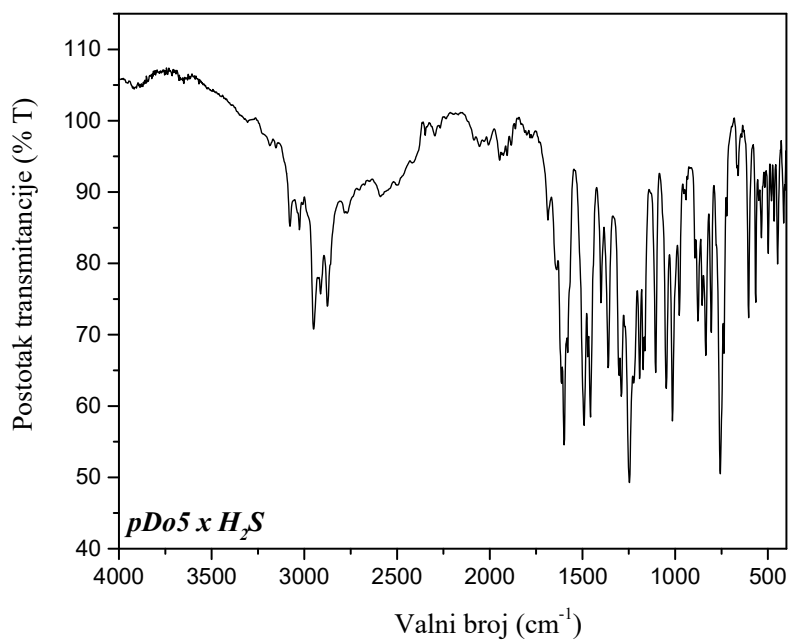
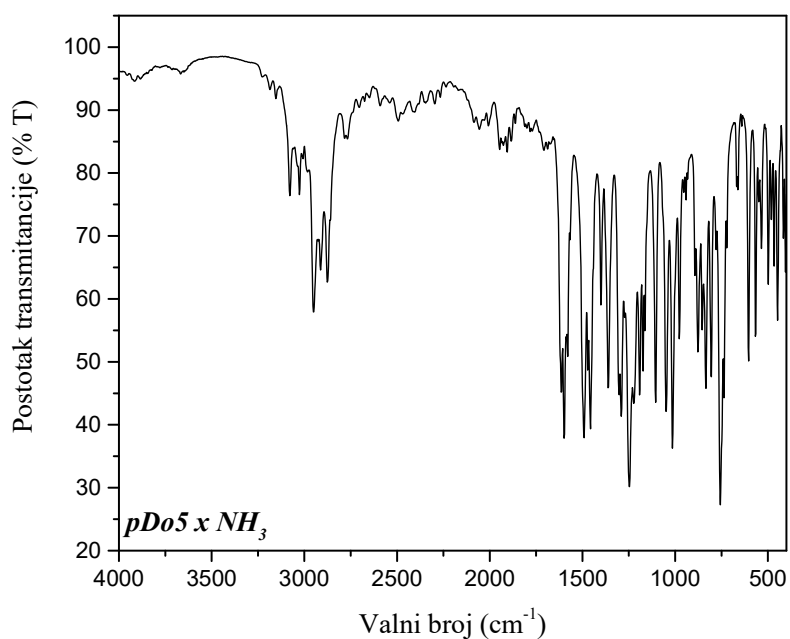


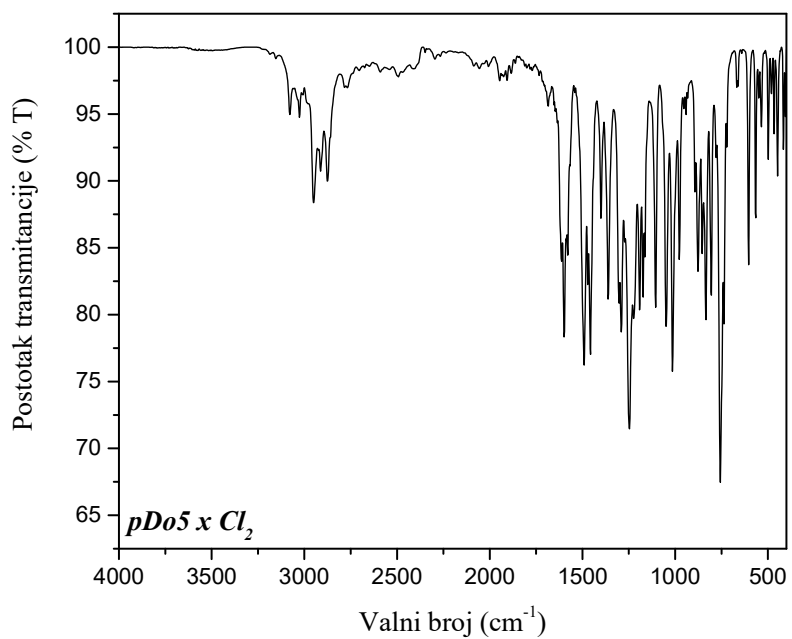
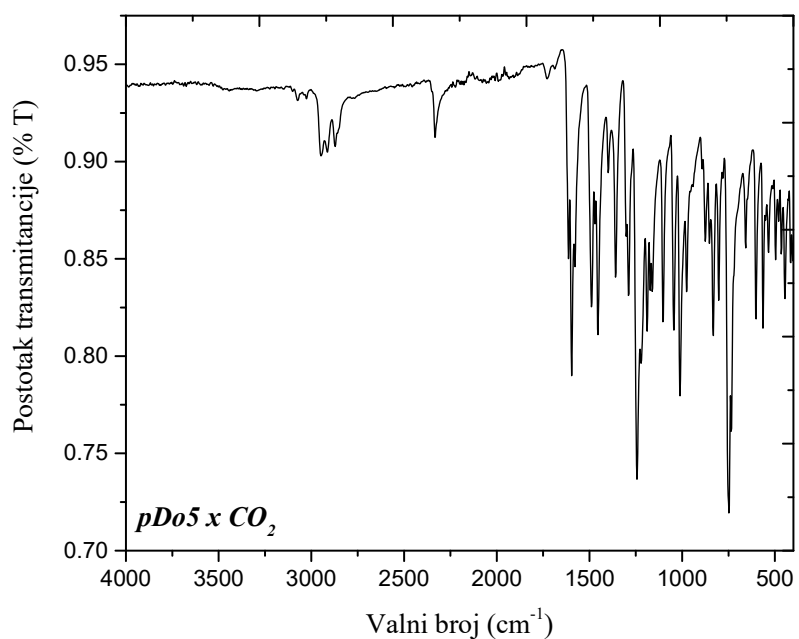
Slika I5. IR spektar dialdehida Do7

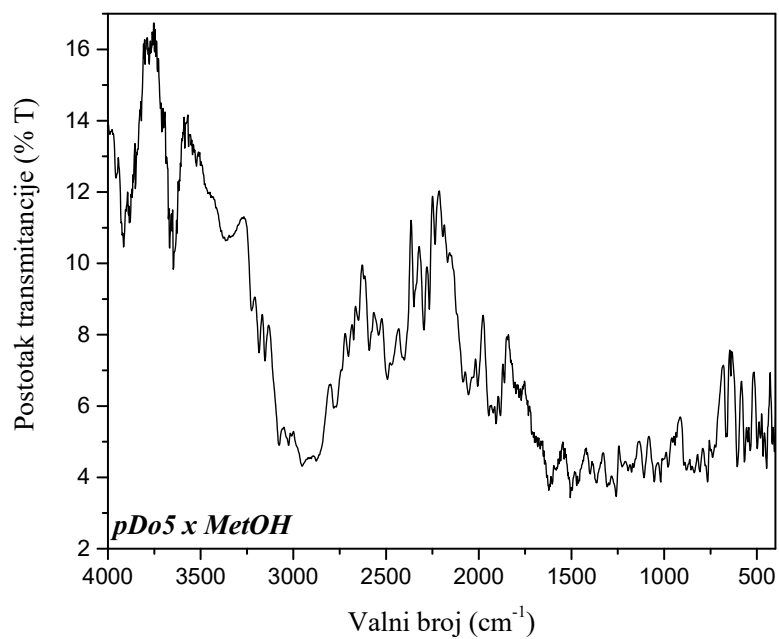


Slika I6. IR spektar inkluzijskog makrocikličkog spoja pDo5×EGC

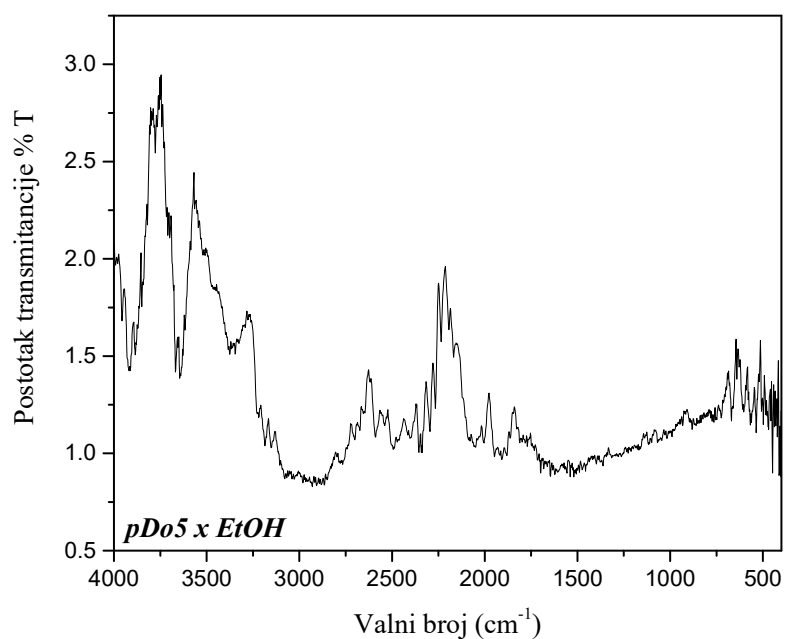
Slika I7. IR spektar inkluzijskog makrocikličkog spoja pDo5×SO₂

Slika I8. IR spektar inkluzijskog makrocikličkog spoja $pDo5 \times H_2S$ Slika I9. IR spektar inkluzijskog makrocikličkog spoja $pDo5 \times NH_3$

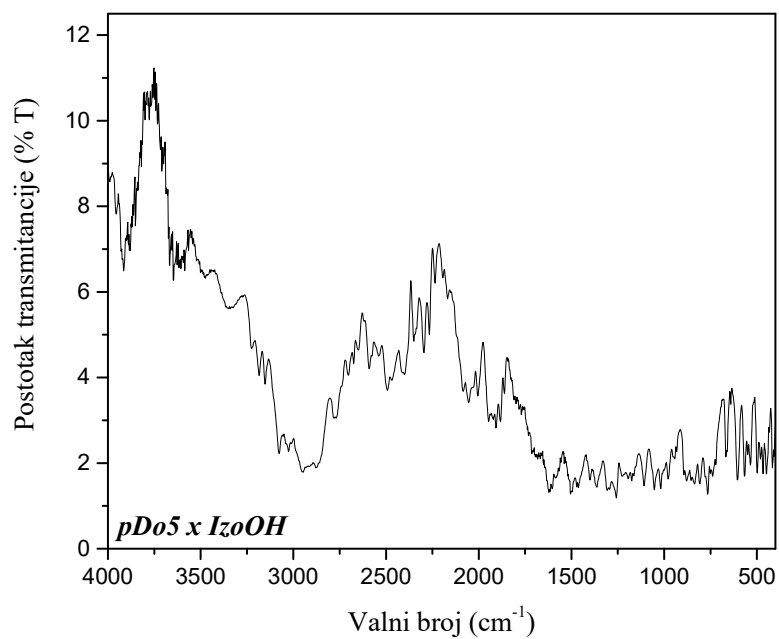
Slika I10. IR spektar inkluzijskog makrocikličkog spoja $pDo5 \times Cl_2$ Slika I11. IR spektar inkluzijskog makrocikličkog spoja $pDo5 \times CO_2$



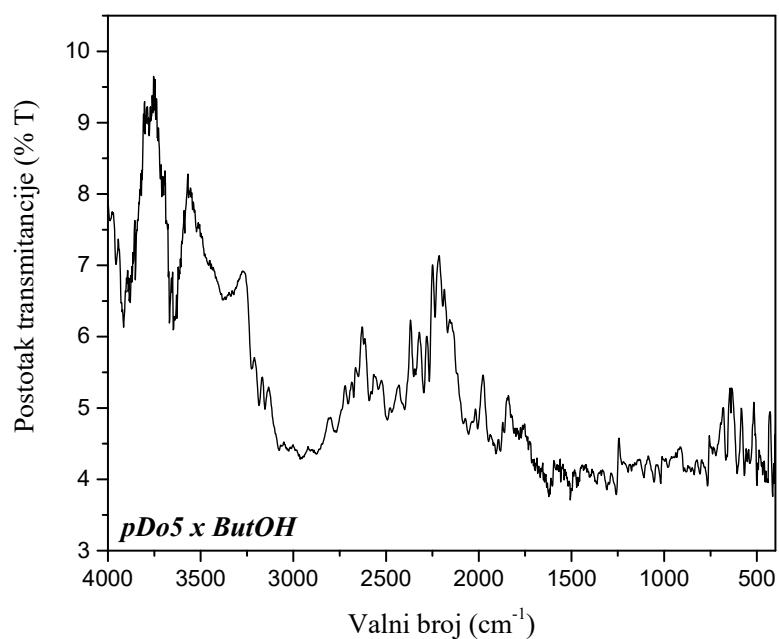
Slika I12. IR spektar inkluzijskog makrocikličkog spoja pDo5×MetOH



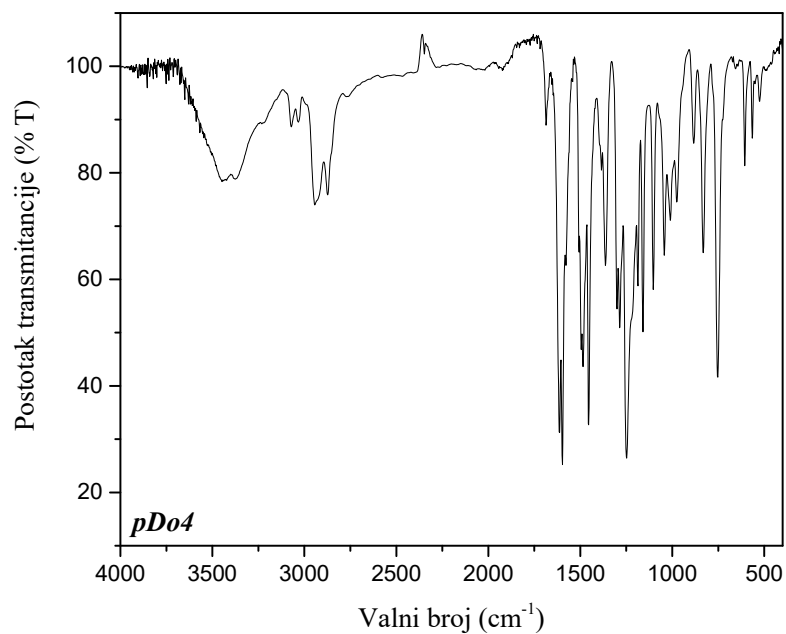
Slika I13. IR spektar inkluzijskog makrocikličkog spoja pDo5×EtOH



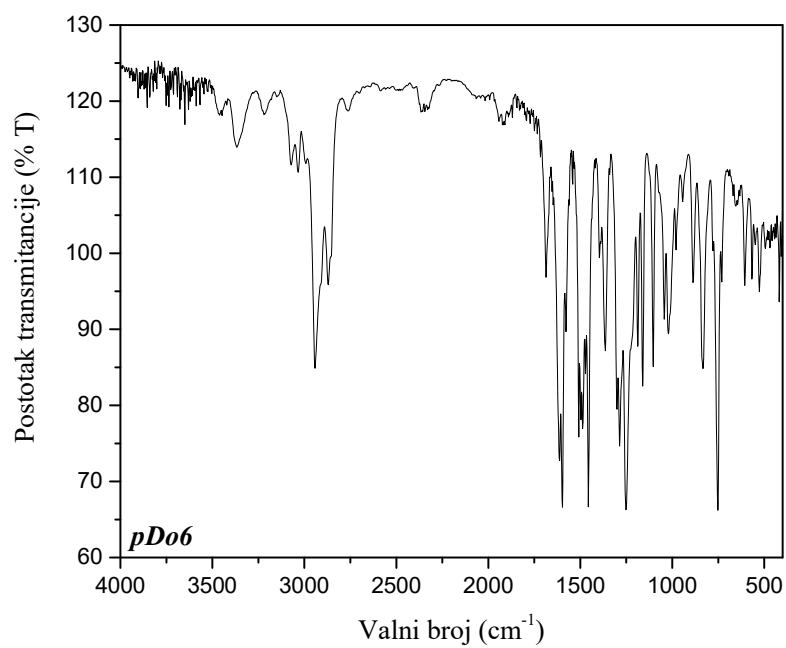
Slika I14. IR spektar inkluzijskog makrocikličkog spoja pDo5×IzoOH



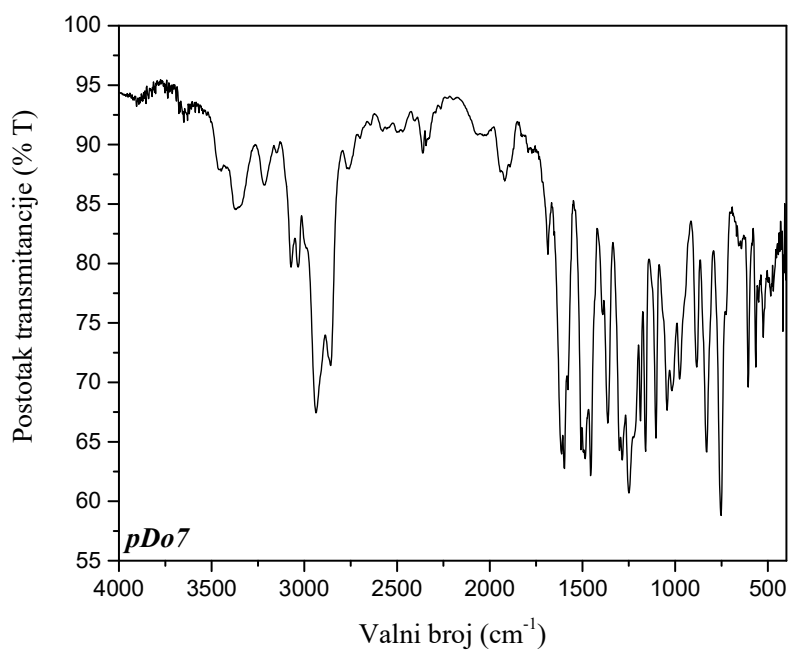
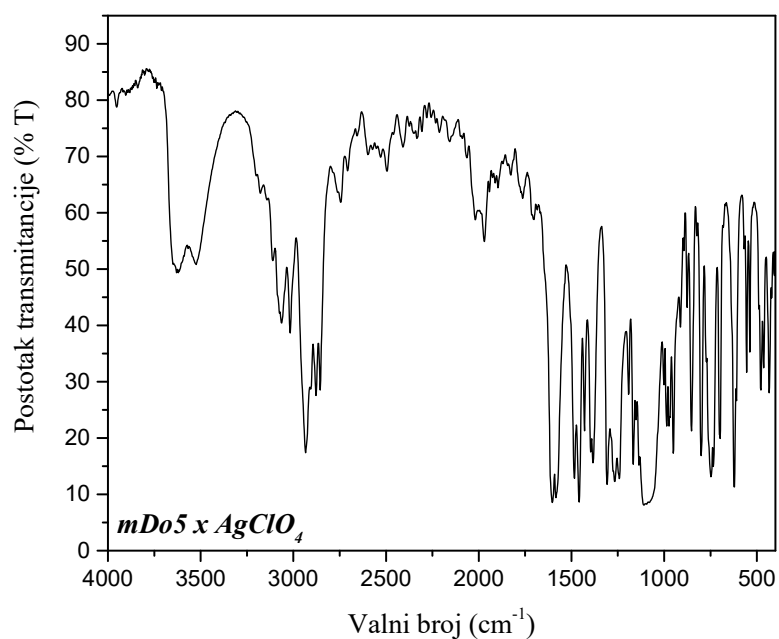
Slika I15. IR spektar inkluzijskog makrocikličkog spoja pDo5×ButOH

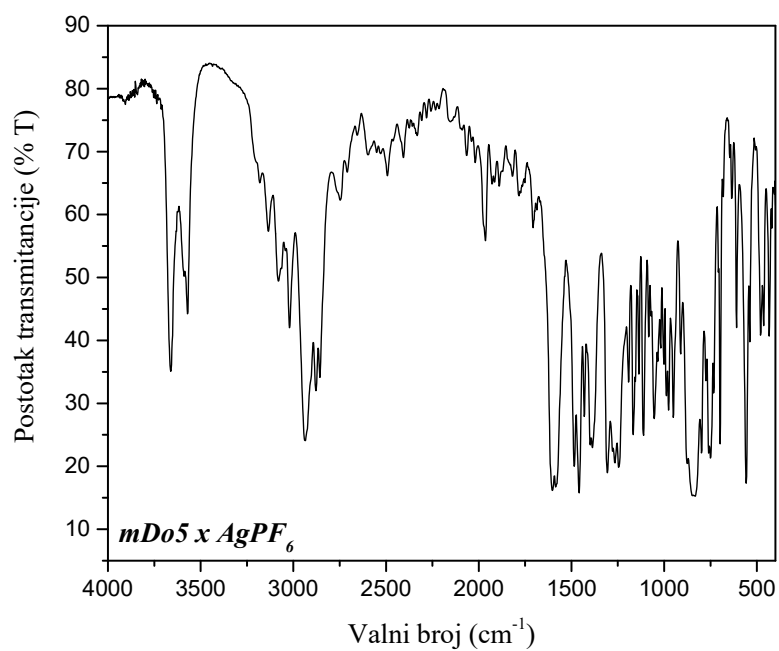
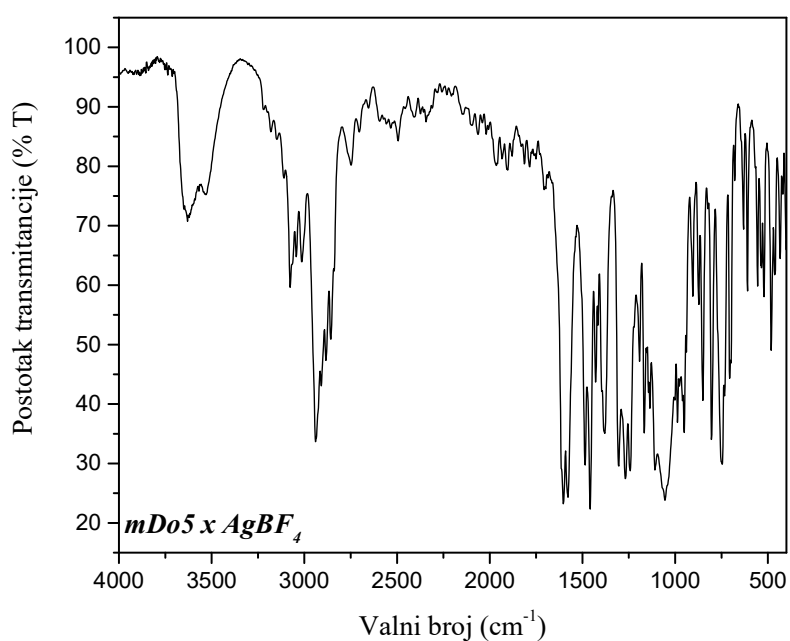


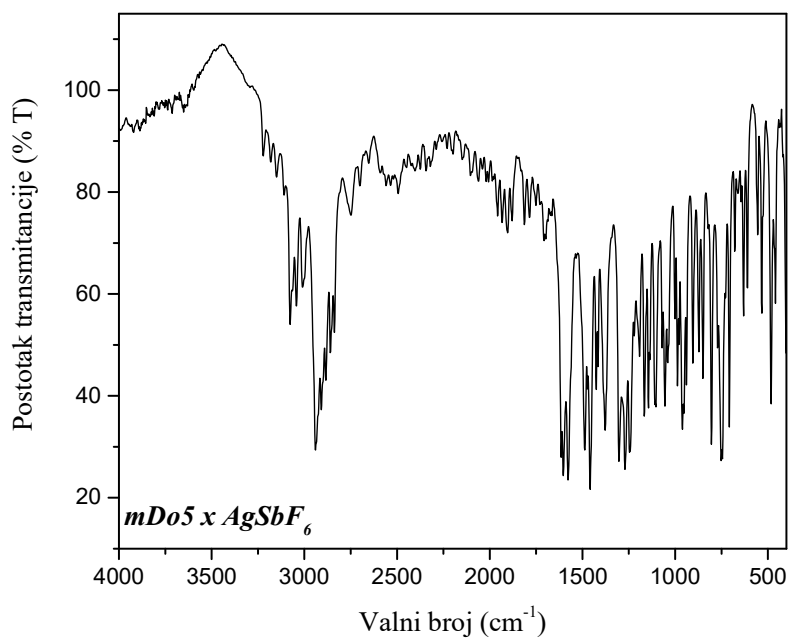
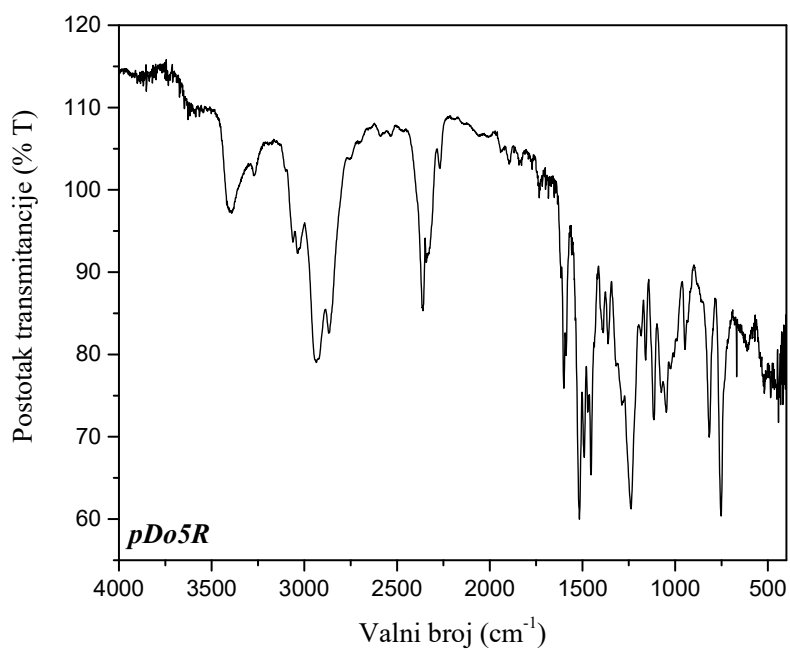
Slika I16. IR spektar makrocikličkog spoja pDo4

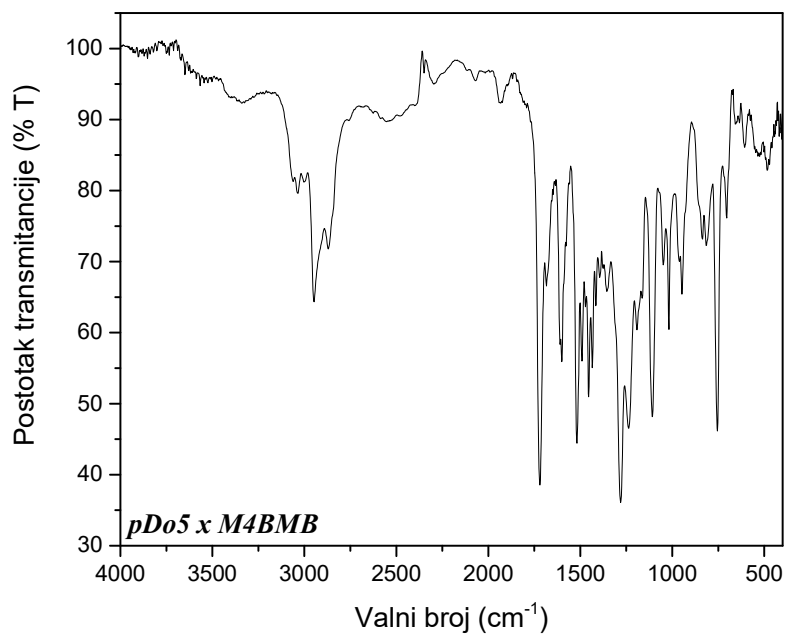


Slika I17. IR spektar makrocikličkog pDo6

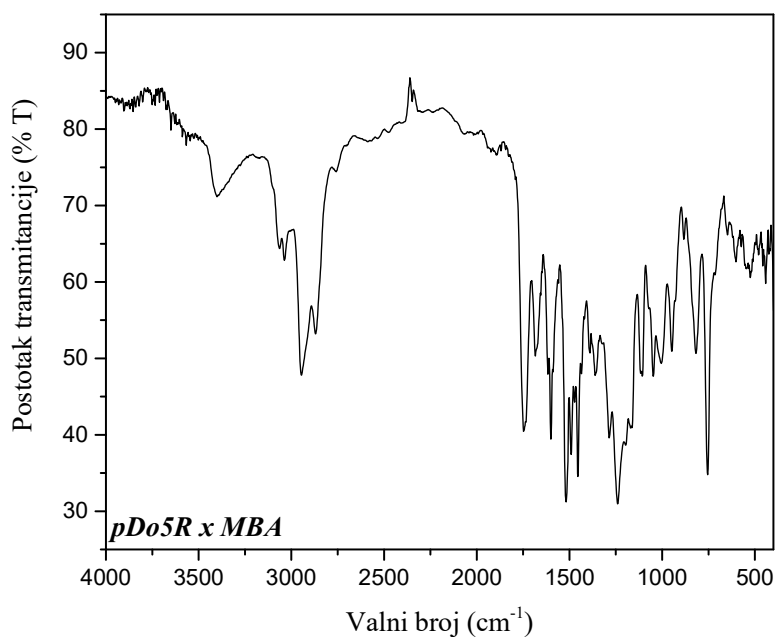
Slika I18. IR spektar inkluzijskog makrocikličkog spoja *pDo7*×*BENZ*Slika I19. IR spektar koordinacijskog polimera *mDo5*×*AgClO₄*

Slika I20. IR spektar koordinacijskog polimera mDo5×AgPF₆Slika I21. IR spektar koordinacijskog polimera mDo5×AgBF₄

Slika I22. IR spektar koordinacijskog polimera $mDo5 \times AgSbF_6$ Slika I23. IR spektar pedantnog makrocikličkog spoja $pDo5R$

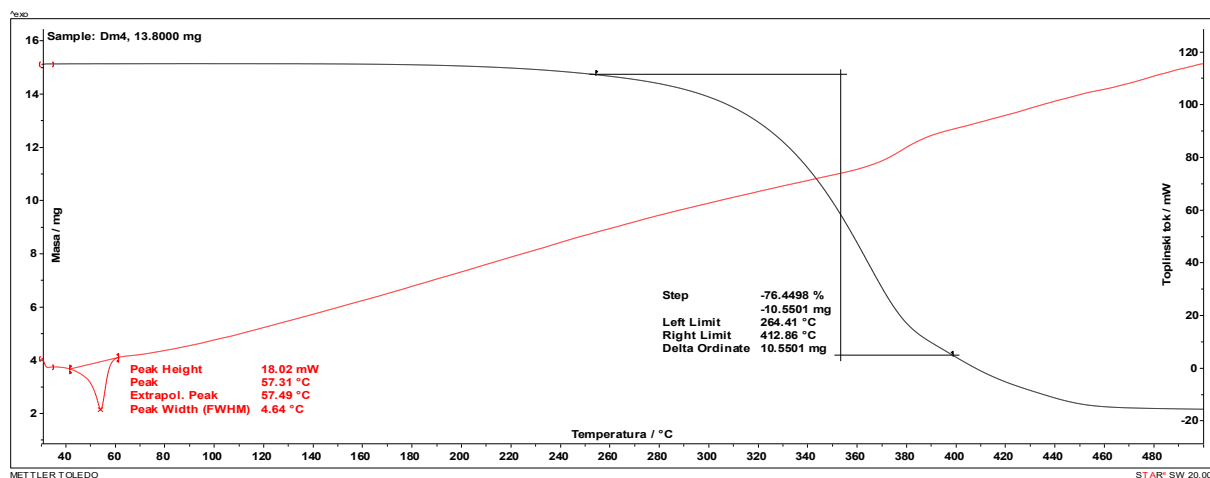


Slika I24. IR spektar pedantnog makrocikličkog spoja pDo5R×M4BMB

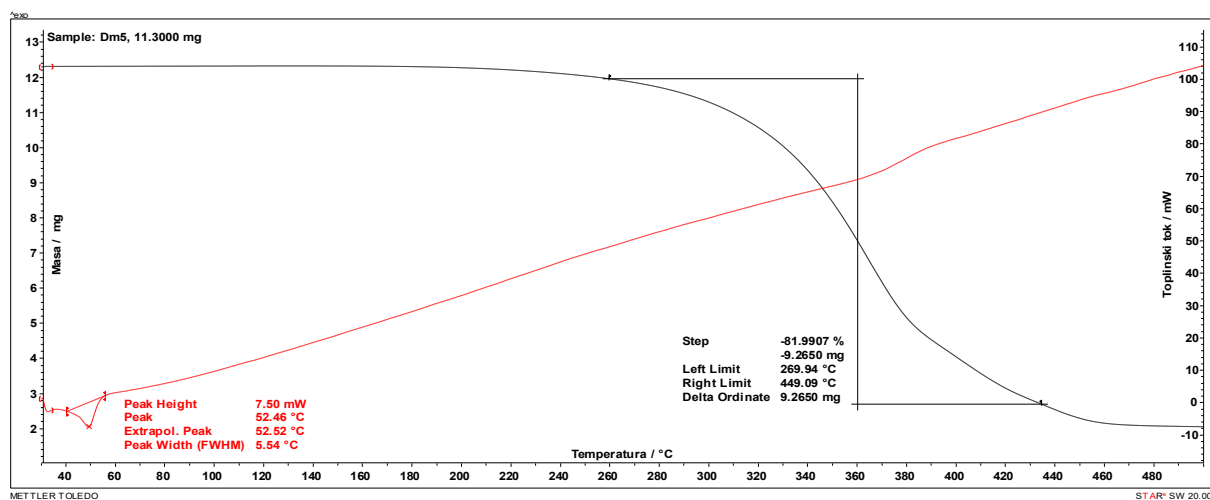


Slika I25. IR spektar pedantnog makrocikličkog spoja pDo5R×MBA

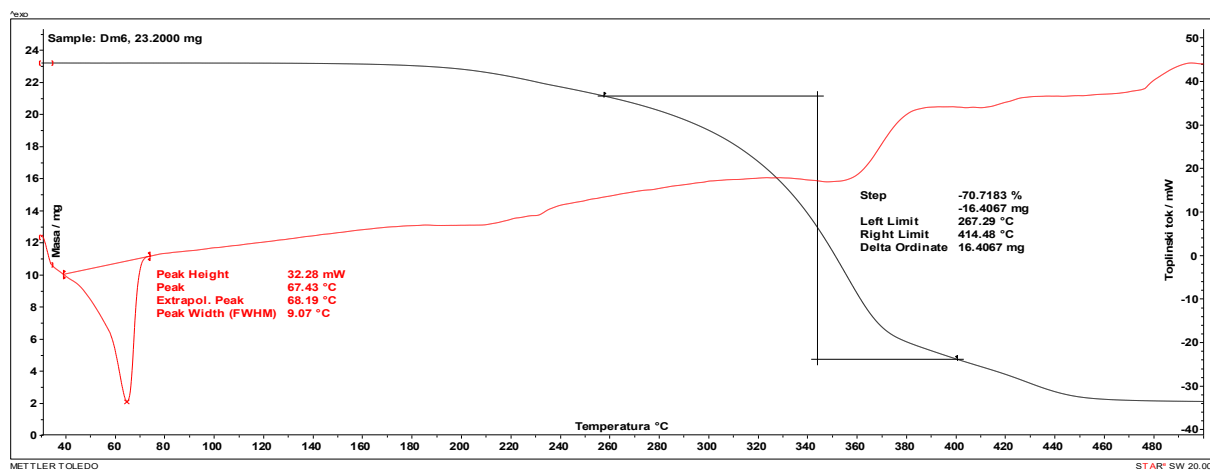
8.3. TG/DSC krivulje



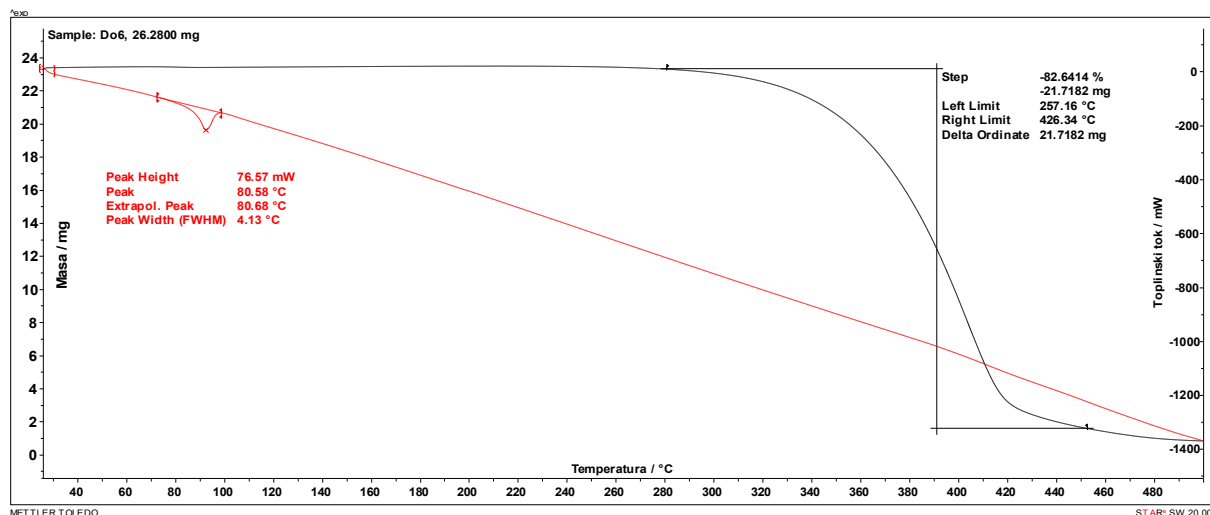
Slika T1. TG/DSC krivulje dialdehida Dm4



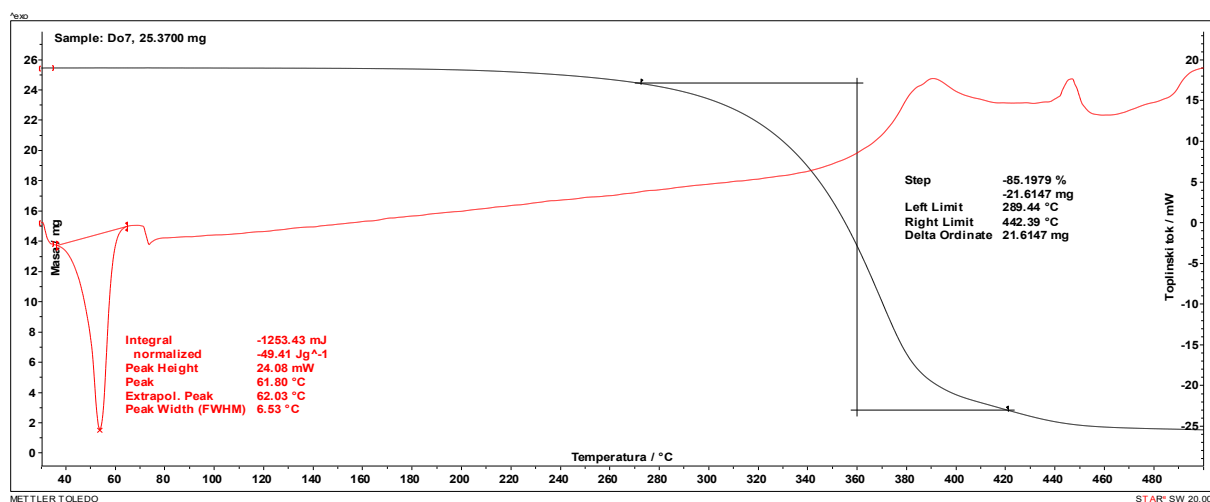
Slika T2. TG/DSC krivulje dialdehida Dm5



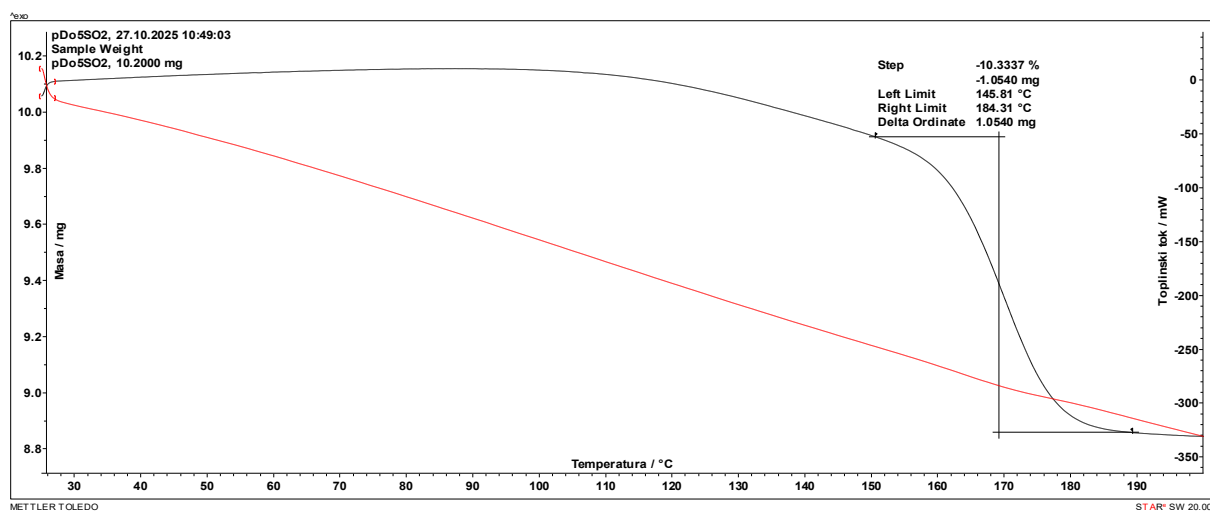
Slika T3. TG/DSC krivulje dialdehida Dm6

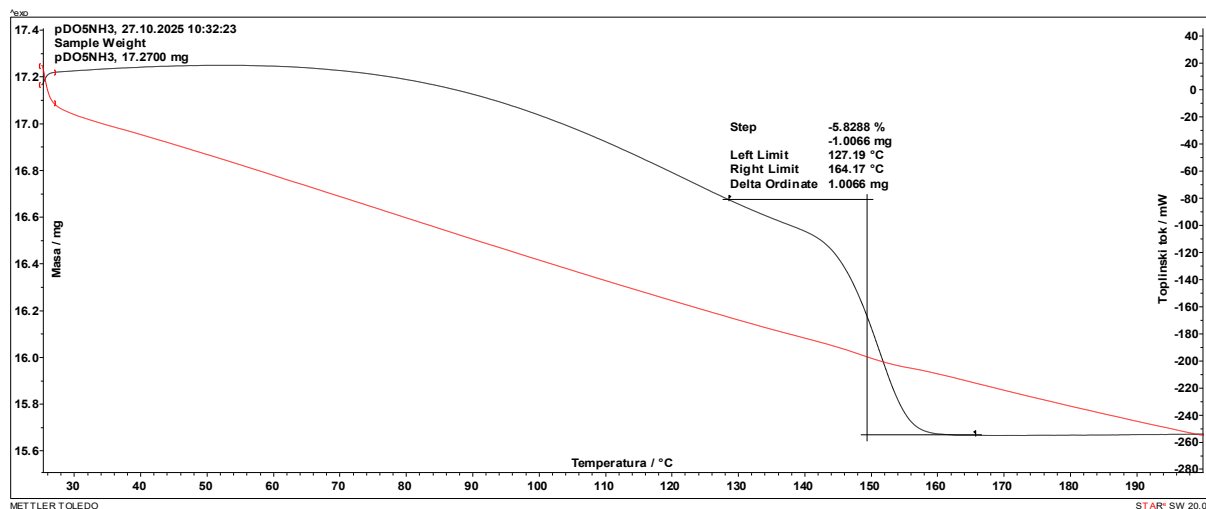
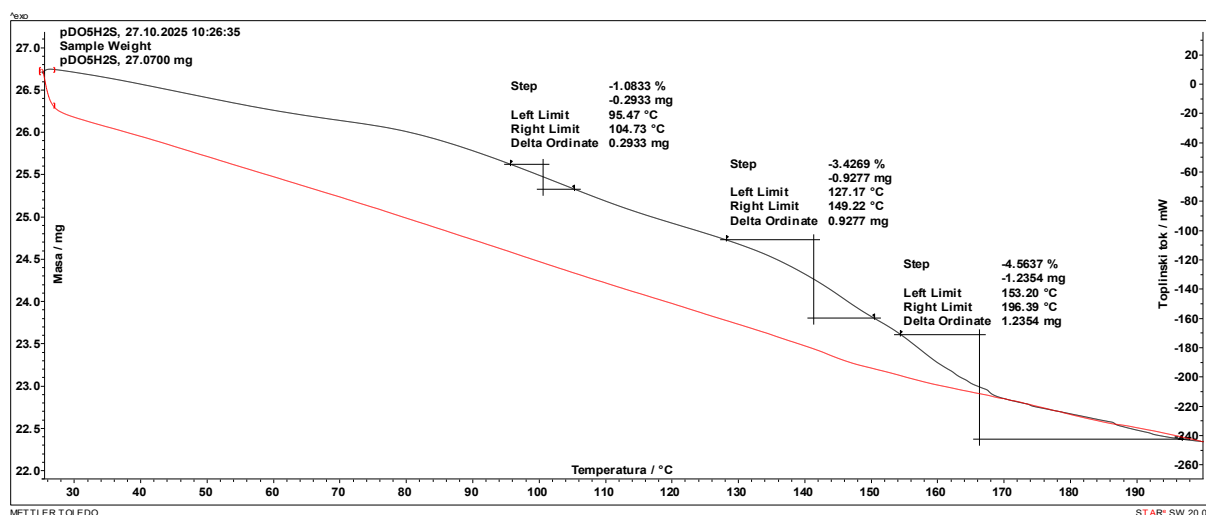
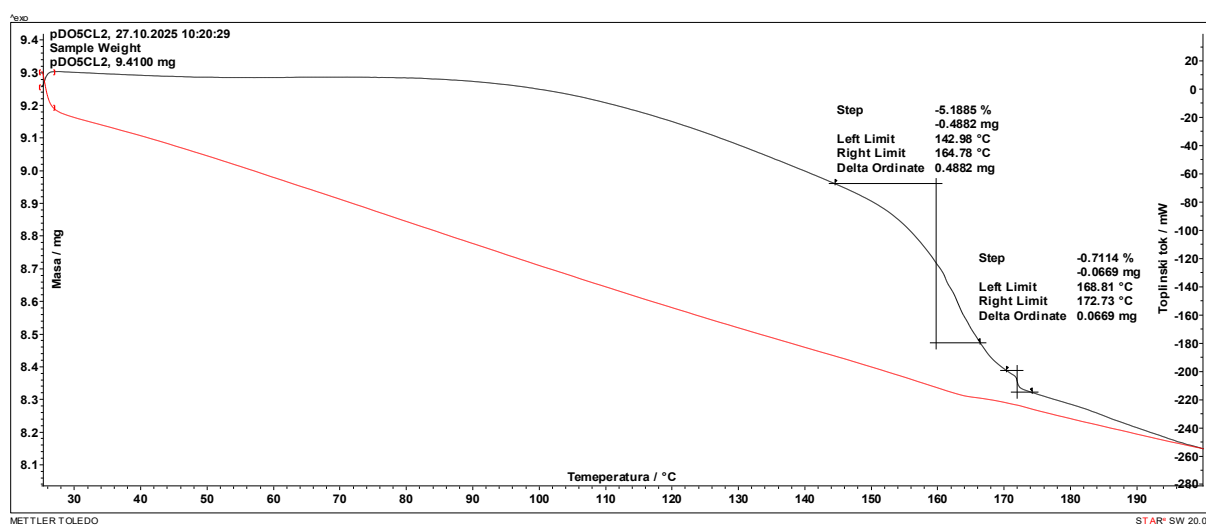


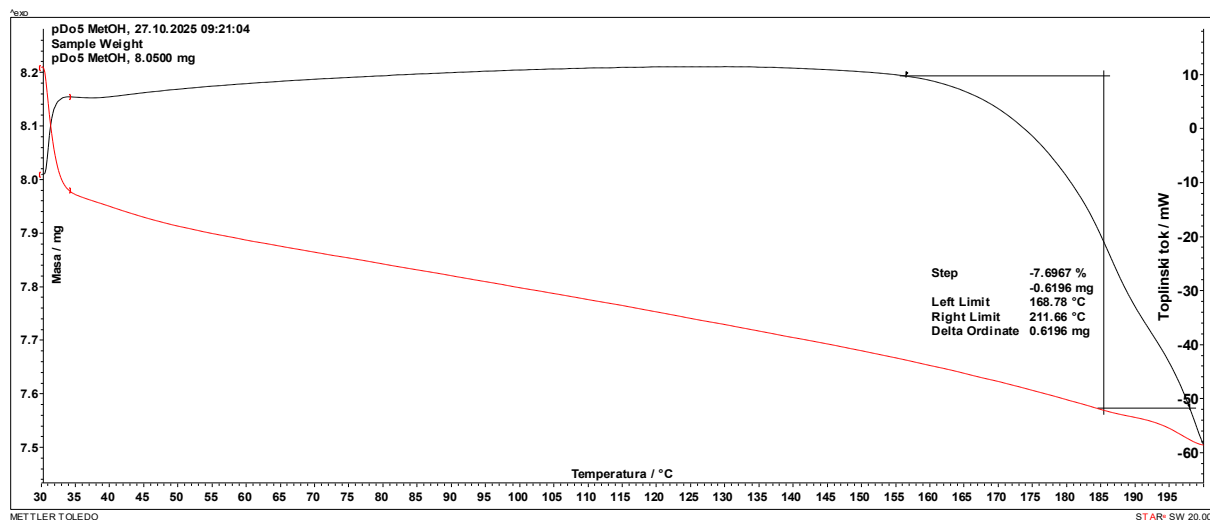
Slika T4. TG/DSC krivulje dialdehida Do6



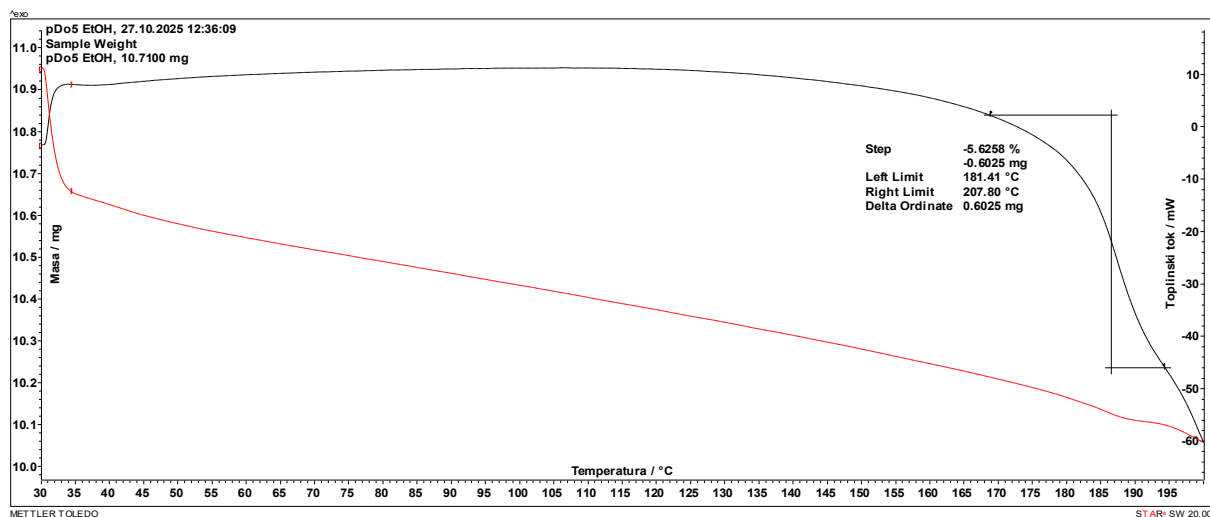
Slika T5. TG/DSC krivulje dialdehida Do7

Slika T6. TG/DSC krivulja inkluzijskog makrocikličkog spoja pDo5×SO₂

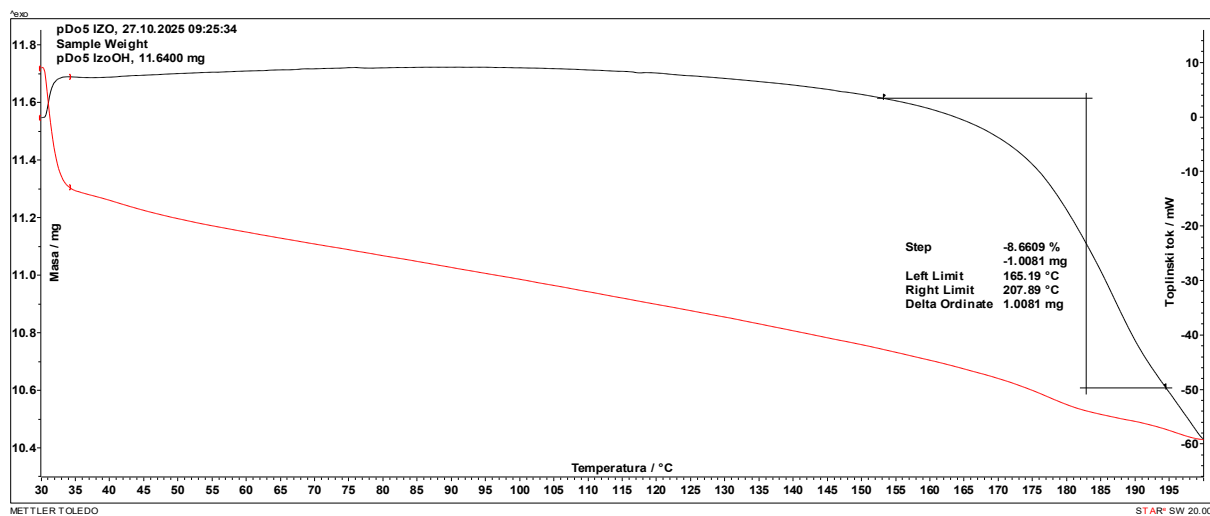
Slika T7. TG/DSC krivulja inkluzijskog makrocikličkog spoja pDo5×NH₃Slika T8. TG/DSC krivulje inkluzijskog makrocikličkog spoja pDo5×H₂SSlika T9. TG/DSC krivulje inkluzijskog makrocikličkog spoja pDo5×Cl₂



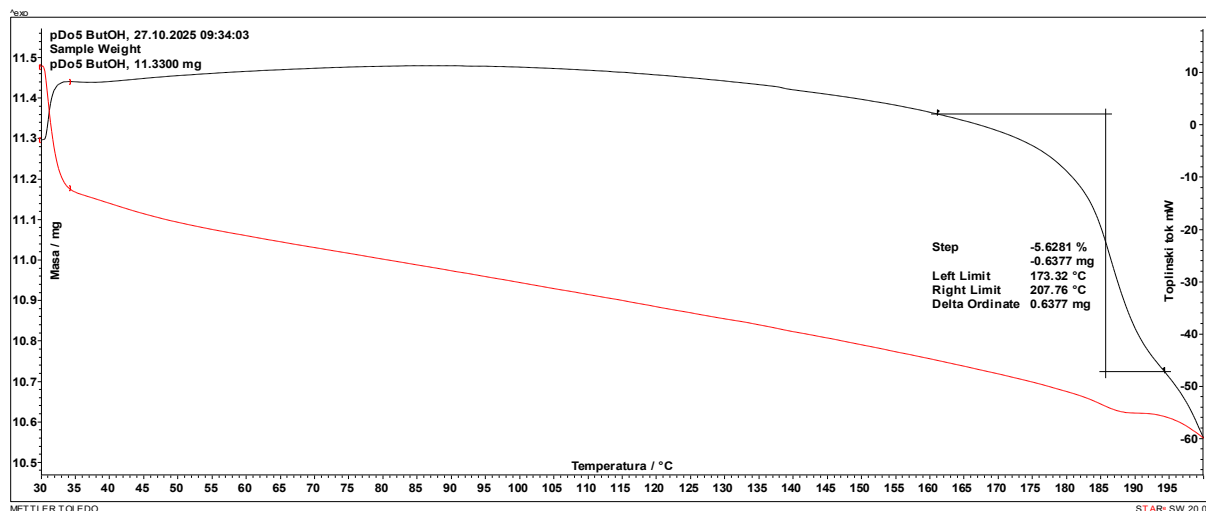
Slika T10. TG/DSC krivulje inkluzijskog makrocikličkog spoja pDo5×MetOH



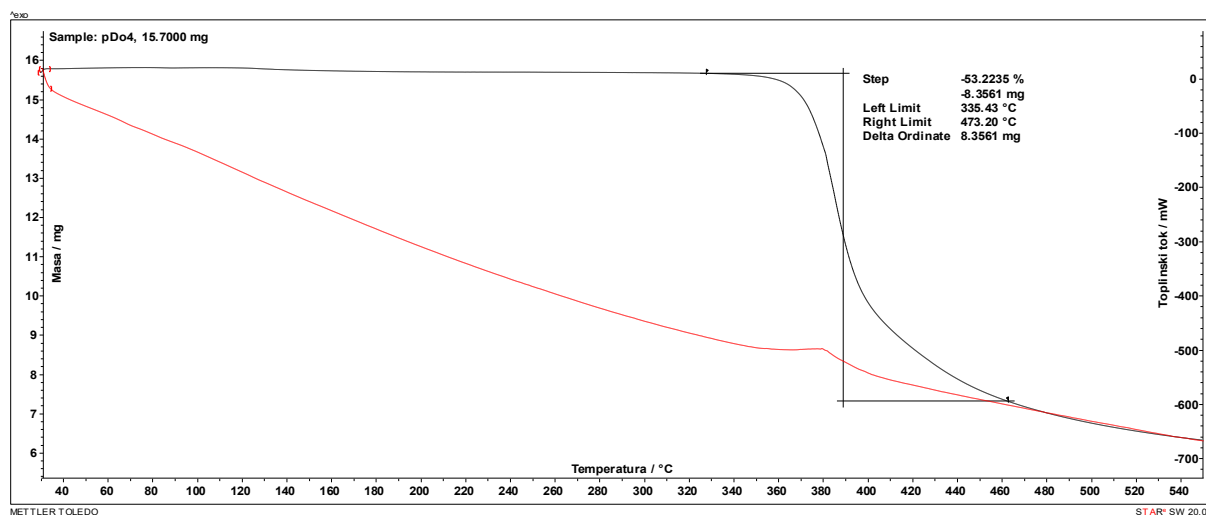
Slika T11. TG/DSC krivulje inkluzijskog makrocikličkog spoja pDo5×EtOH



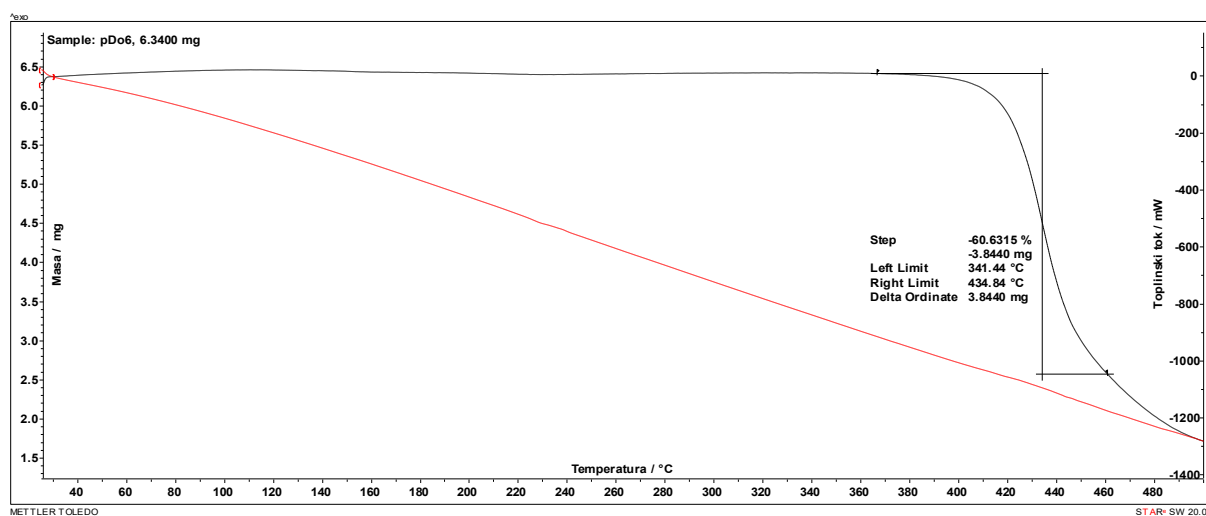
Slika T12. TG/DSC krivulje inkluzijskog makrocikličkog spoja pDo5×IzoOH



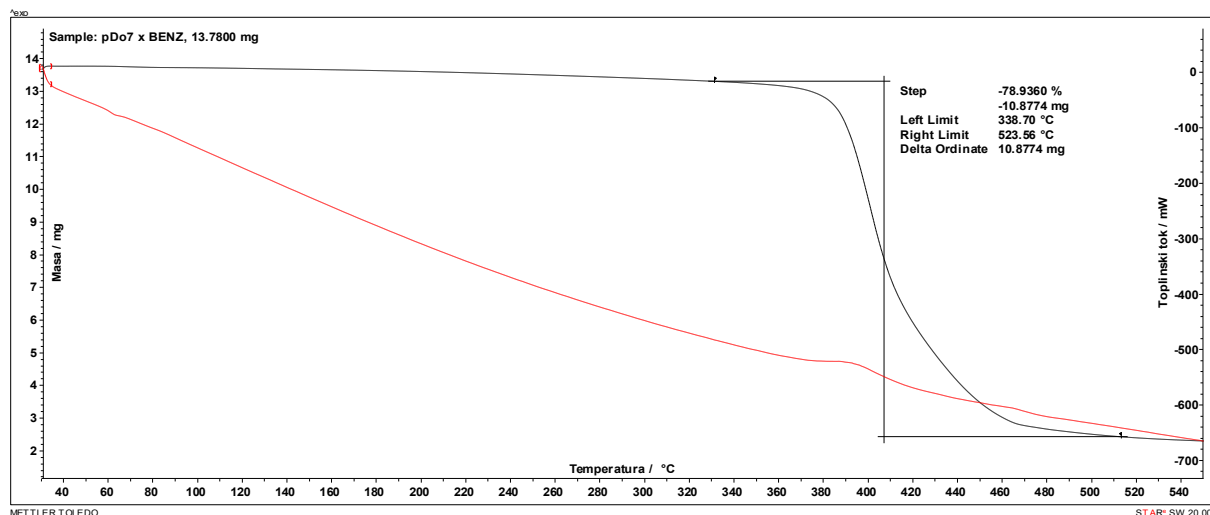
Slika T13. TG/DSC krivulje inkluzijskog makrocikličkog spoja pDo5×ButOH



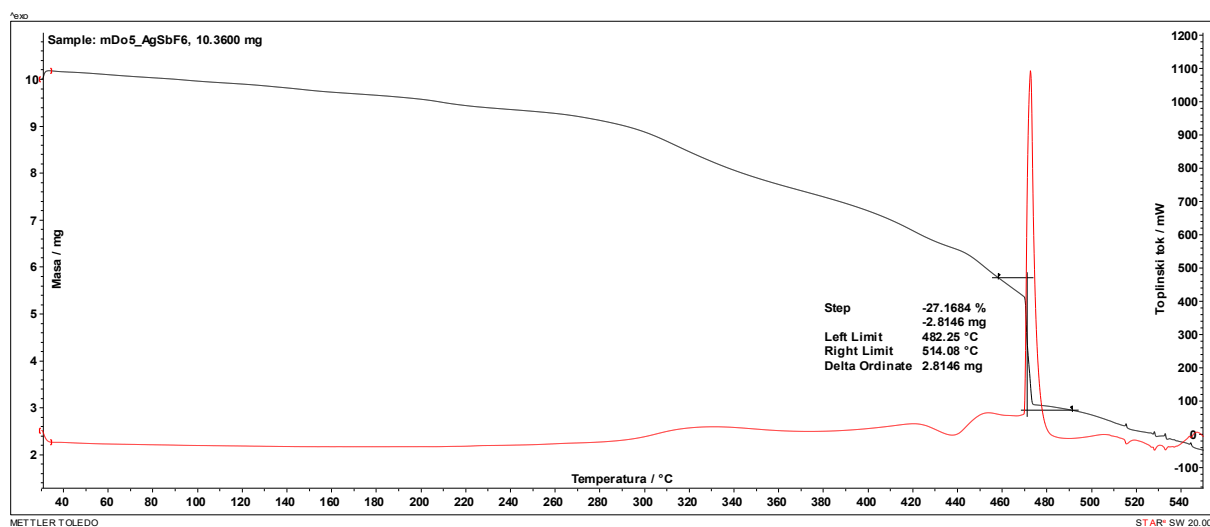
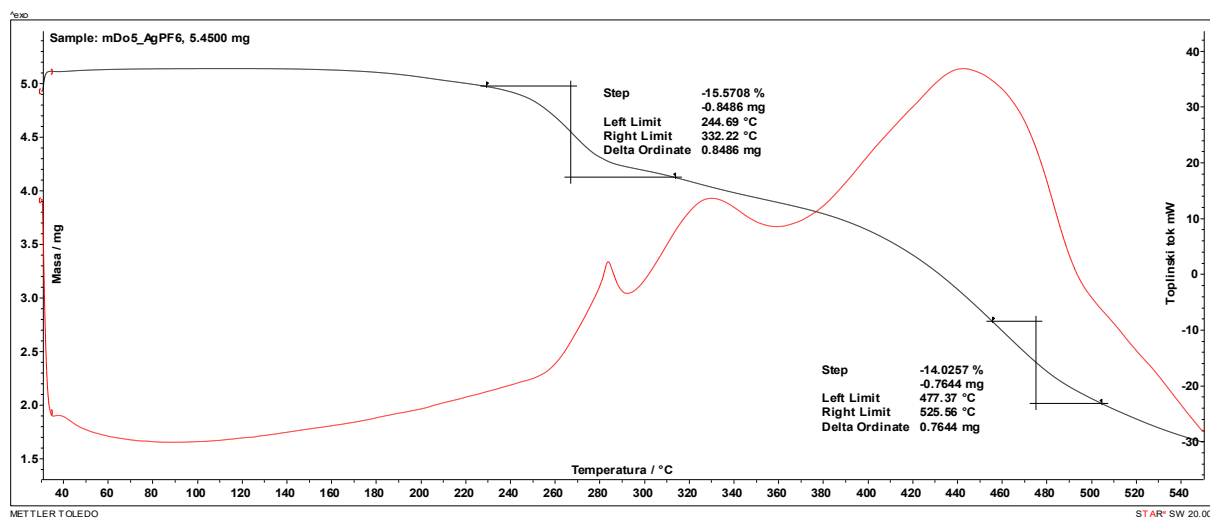
Slika T14. TG/DSC krivulje makrocikličkog spoja pDo4

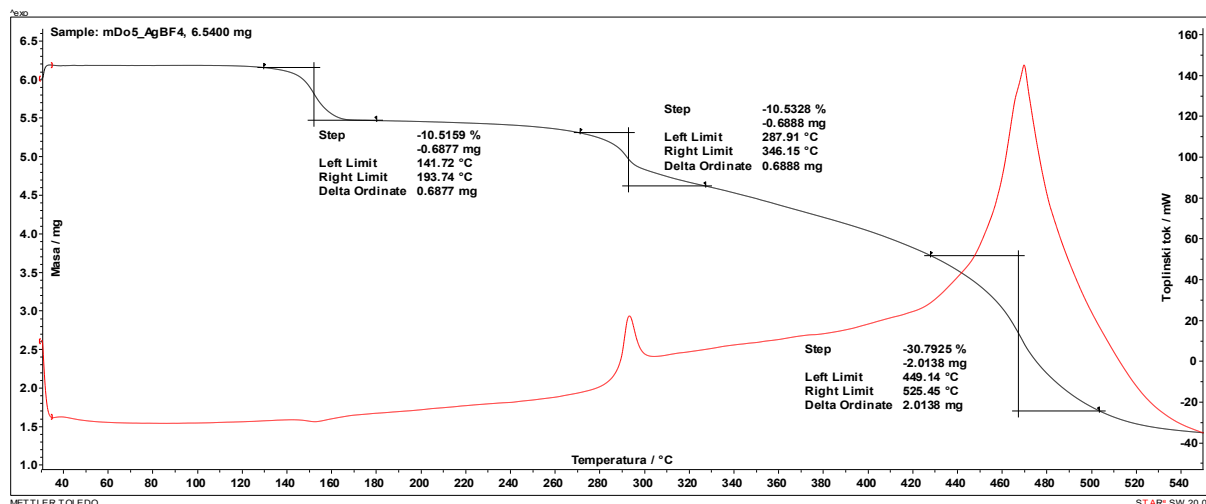
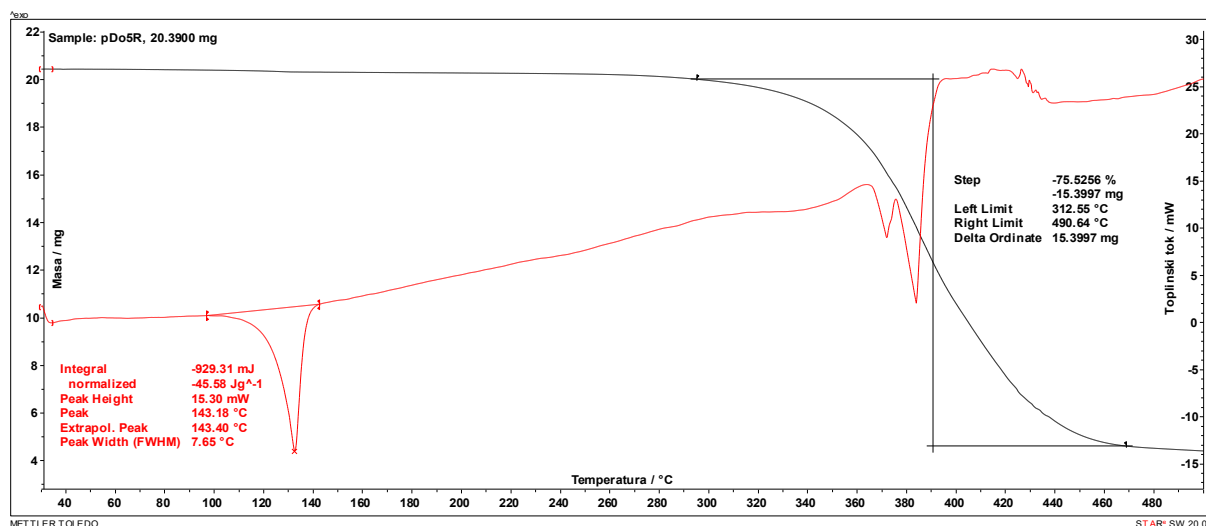


Slika T15. TG/DSC krivulje makrocikličkog spoja pDo6

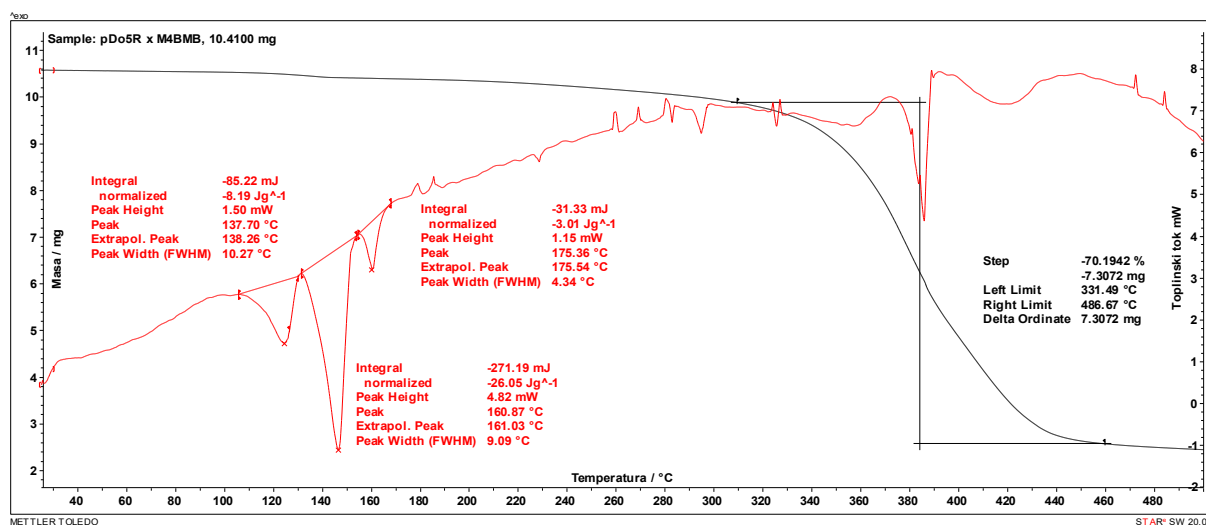


Slika T16. TG/DSC krivulje inkluzijskog makrocikličkog spoja pDo7×BENZ

Slika T17. TG/DSC krivulje koordinacijskog polimera mDo5×AgSbF₆Slika T18. TG/DSC krivulje koordinacijskog polimera mDo5×AgPF₆

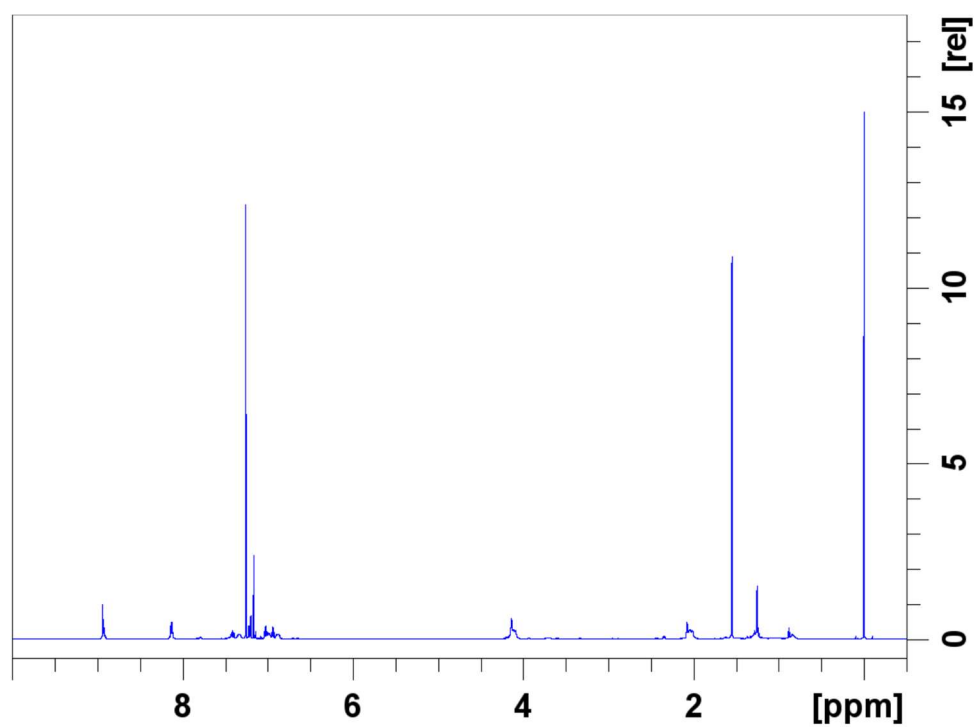
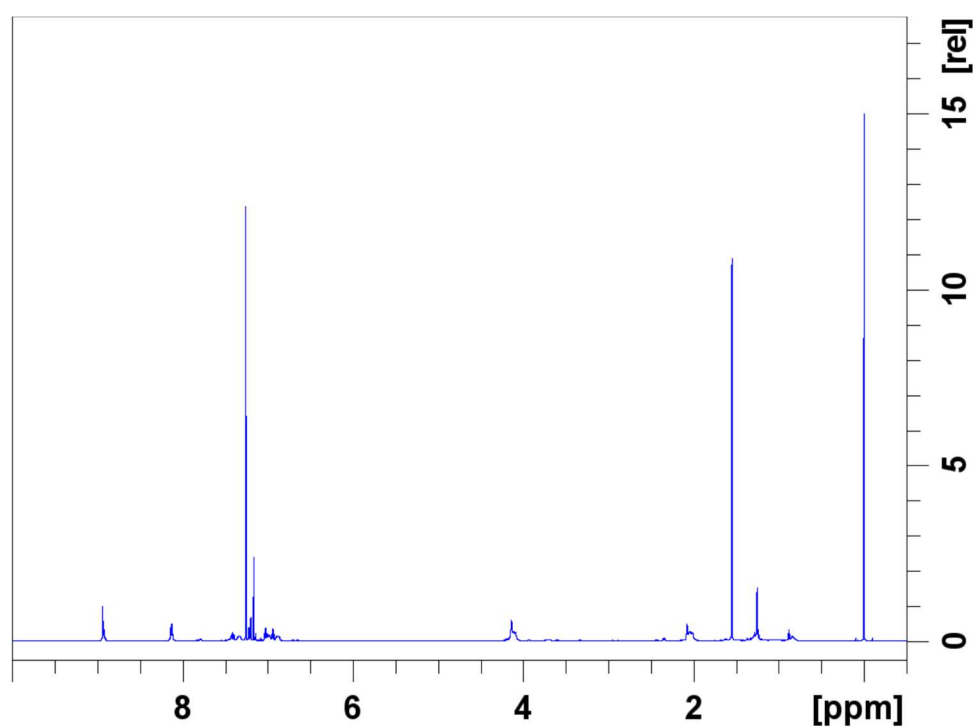
Slika T19. TG/DSC krivulje koordinacijskog polimera mDo5×AgBF₄

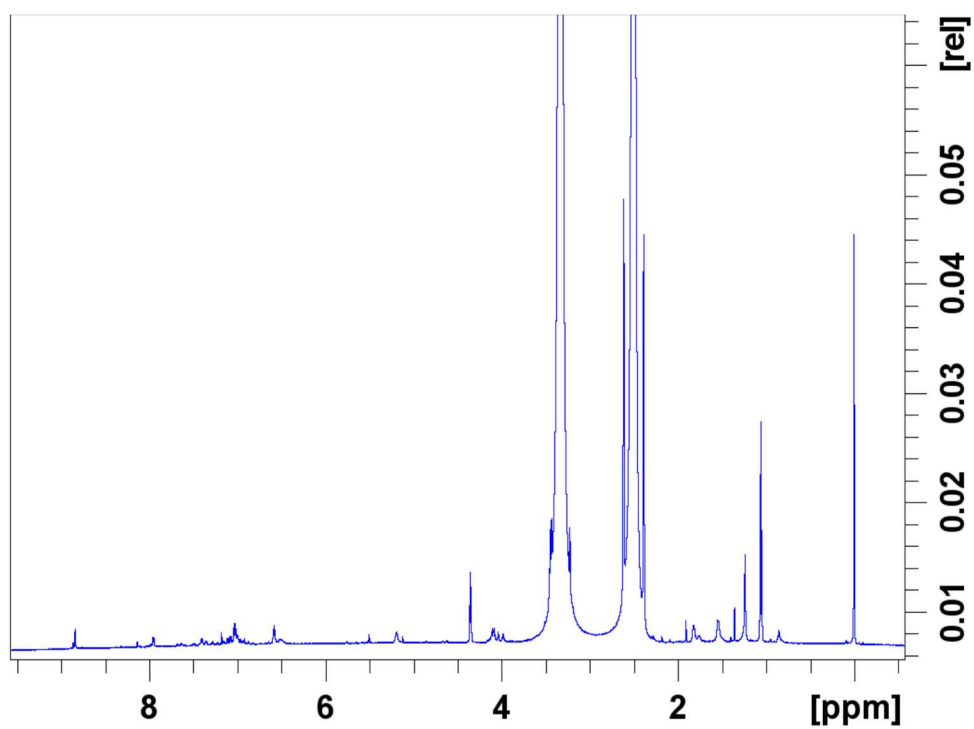
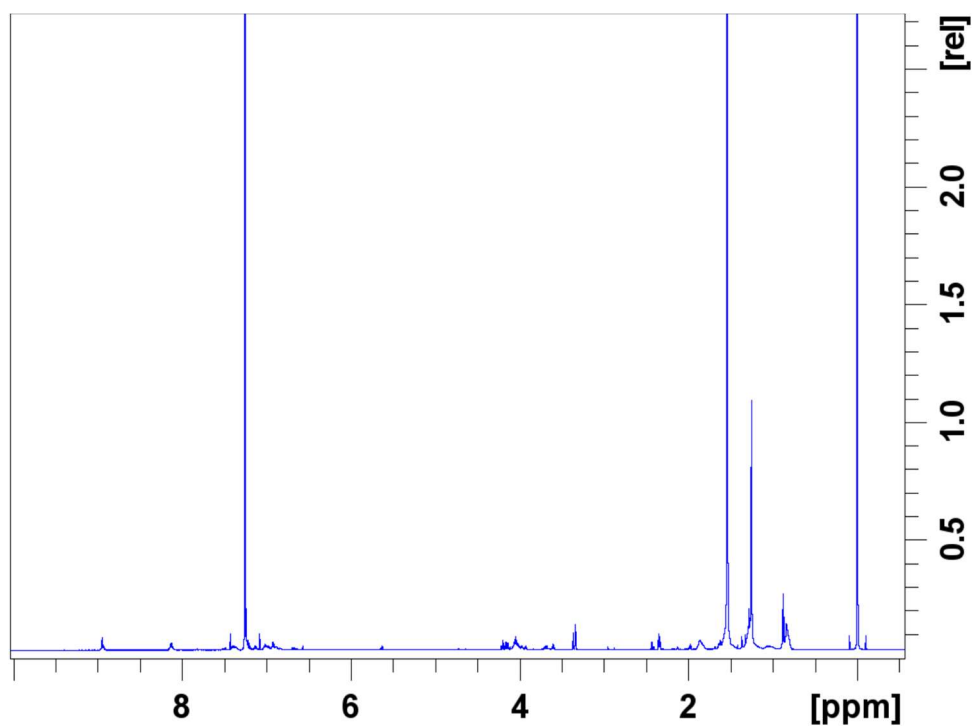
Slika T20. TG/DSC krivulje pedantnog makrocikličkog spoja pDo5R

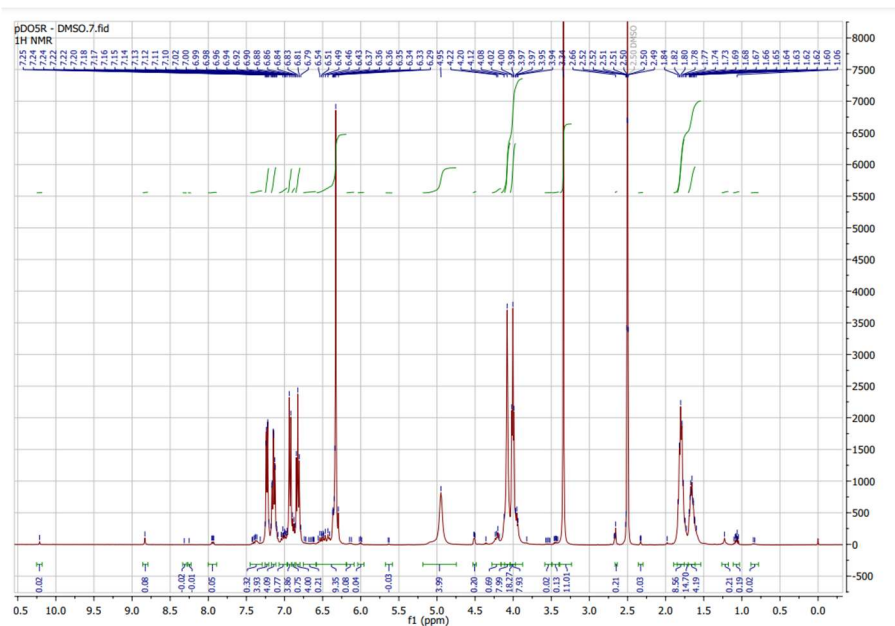


Slika T21. TG/DSC krivulje pedantnog makrocikličkog spoja pDo5×M4BMB

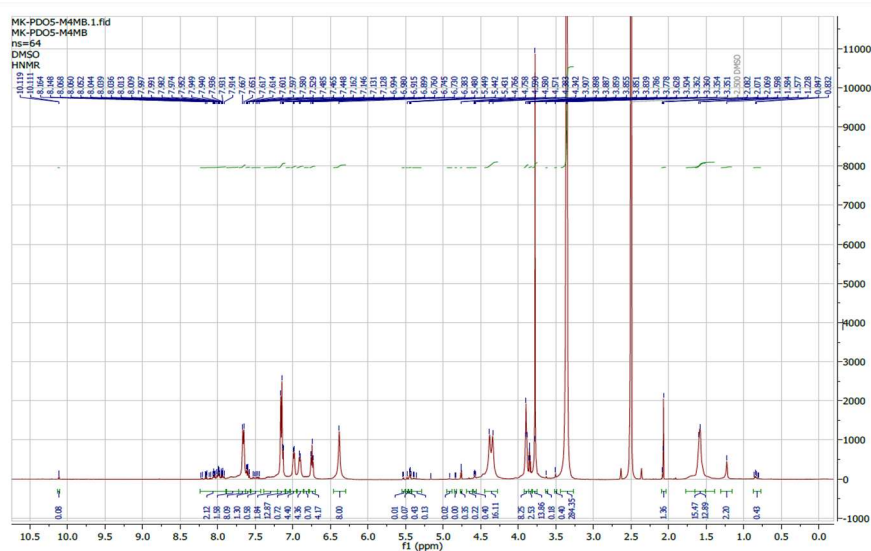
8.4. NMR spektri

Slika N1. ^1H spektar makrocikličkog spoja pDo4 snimljen u DMSO-d_6 Slika N2. ^1H spektar makrocikličkog spoja pDo4 snimljen u CDCl_3

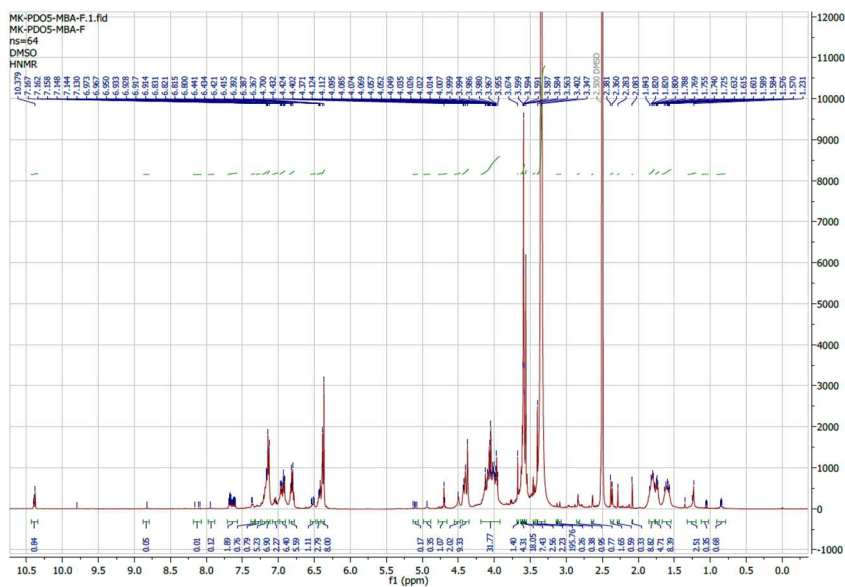
Slika N3. ^1H spektar makrocikličkog spoja pDo6 snimljen u DMSO-d_6 Slika N4. ^1H spektar makrocikličkog spoja pDo6 snimljen u CDCl_3



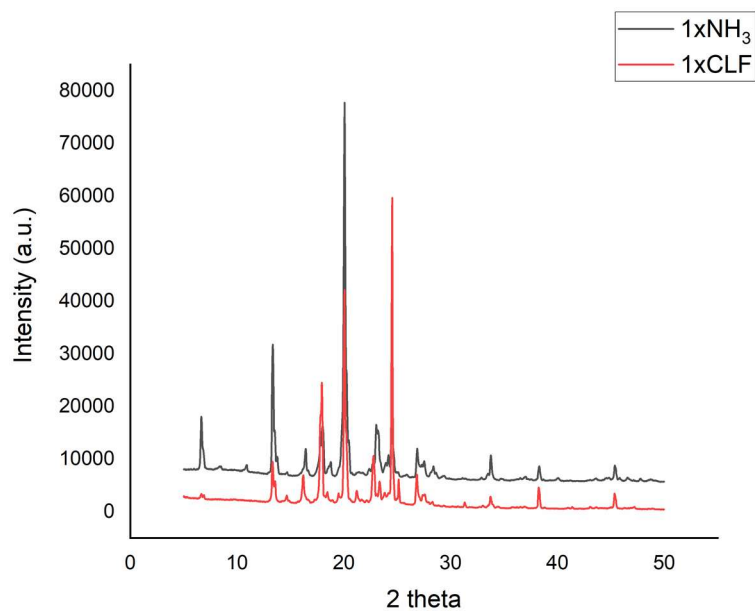
Slika N5. ^1H spektar pendantnog makrocikličkog spoja pDo5R snimljen u DMSO- d_6



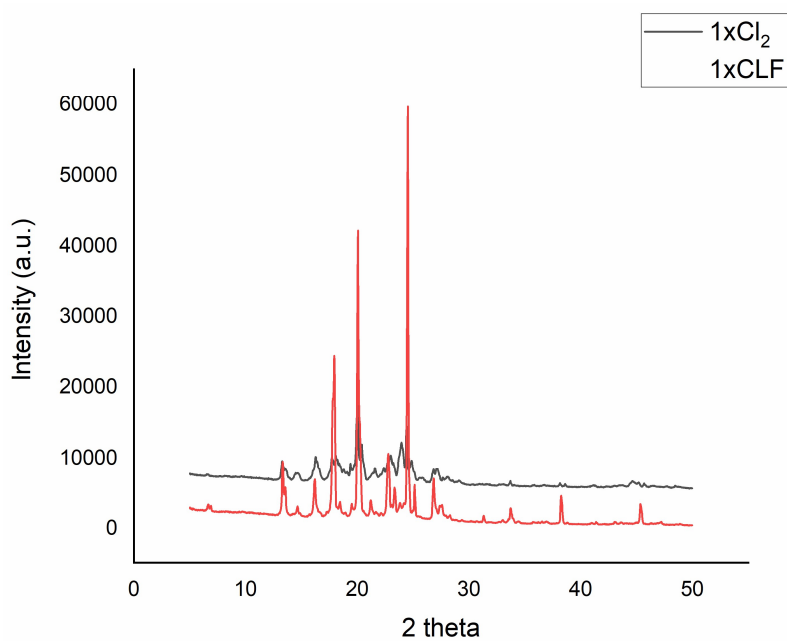
Slika N6. ^1H spektar pendantnog makrocikličkog spoja pDo5R×M4BMB snimljen u DMSO- d_6



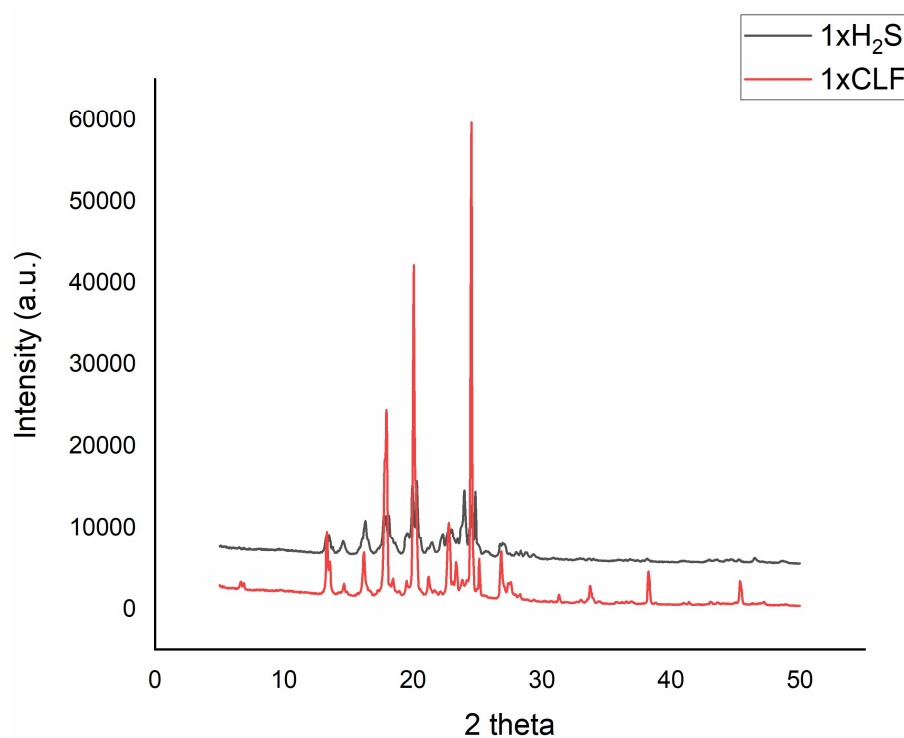
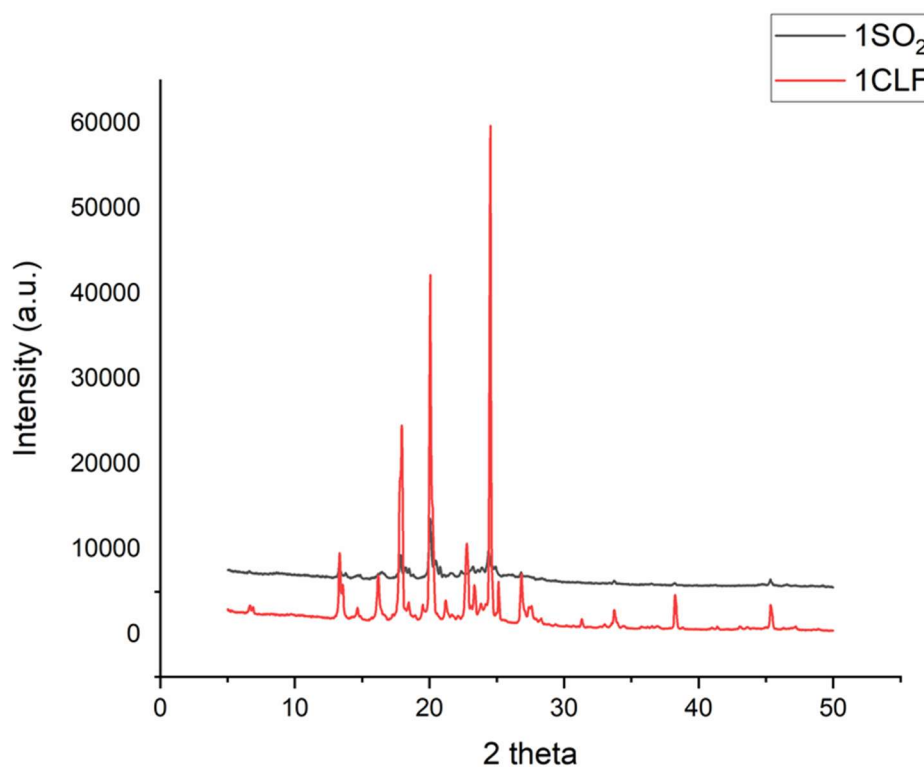
SLIKA N7. ^1H spektar pendantnog makrocikličkog spoja pDo5R×MBA snimljen u DMSO- d_6

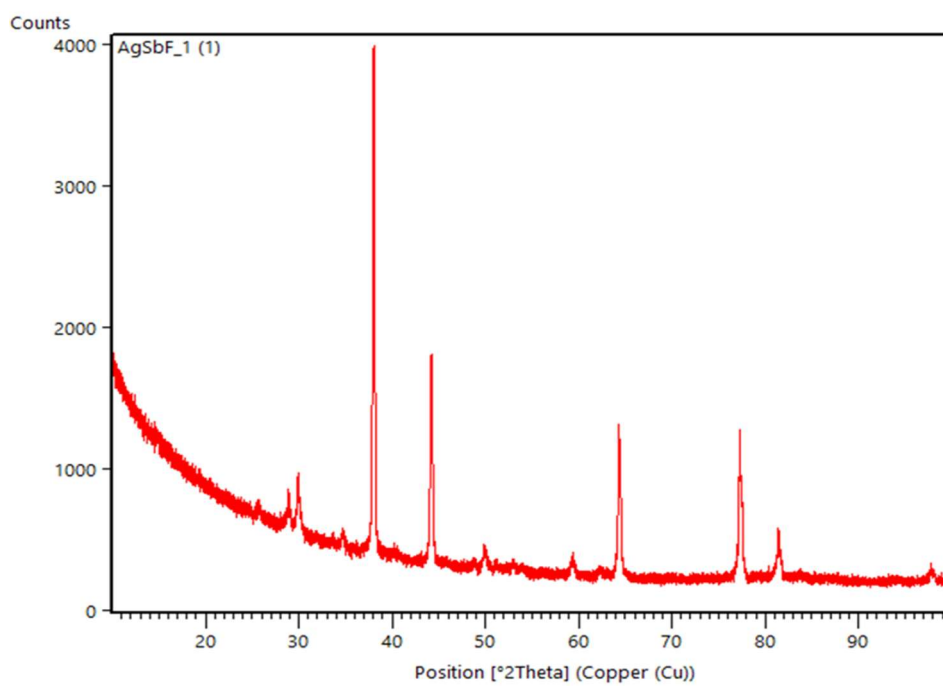
8.5. Rendgenska strukturna analiza na prahu

Slika R1. Difraktogram inkluzijskog spoja pDo5×NH₃ u usporedbi sa početnim spojem pDo5×CLF



Slika R2. Difraktogram spoja pDo5×Cl₂ u usporedbi sa početnim spojem pDo5×CLF

Slika R3. Difraktogram spoja pDo5×H₂S u usporedbi sa početnim spojem pDo5×CLFSlika R4. Difraktogram spoja pDo5×SO₂ u usporedbi sa početnim spojem pDo5×CLF



Slika R5. Difraktogram spoja $mDo5 \times AgSbF_6$ nakon provedene termičke analize

§ 8. ŽIVOTOPIS

Milenko Korica rođen je 23. srpnja 1991. godine u Osijeku. Sveučilišni preddiplomski i diplomski studij kemije završio je na Odjelu za kemiju Sveučilišta J.J. Strossmayera u Osijeku, preddiplomski 2013., a diplomski studij 2015. godine. Tijekom studija aktivno je sudjelovao u studentskim aktivnostima i u dva studentska mandata bio predsjednik Studentskog zbora Odjela za kemiju te u jednom navratu dopredsjednik Studentskog zbora Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku. Diplomirao je 15. prosinca 2015. Godine izradivši diplomski rad uz mentorstvo prof. dr. sc. Berislava Markovića i tada neposrednog voditelja izv.prof. dr.sc. Tomislava Balića. U sklopu izrade diplomskog rada stjecao je dodatna znanja o kemiji makrocikličkih Schiffovih baze te iskustvo u radu s instrumentalnim metodama analize. Poslijediplomski doktorski studij kemije na Sveučilištu u Zagrebu upisao je akademske godine 2020/2021, a od 2016. godine je zaposlen na Odjelu za kemiju, prvo kao stručni suradnik na zamjeni, zatim kao viši laborant od 2017.-2020. te od 2020. godine kao asistent s punim radnim vremenom. Osim rada na znanstvenim istraživanjima, u svojstvu asistenta održavao je seminarsku i praktikumsku nastavu iz kolegija Praktikum opće kemije 1, Praktikum opće kemija 2, Viši praktikum anorganske kemije, Kemija čvrstog stanja, Praktikum fizikalne kemije 2, Praktikum organske kemij 1, Praktikum organske kemije 2. U sklopu dokorskog studija te u sklopu radnog mjesta asistenta na Odjelu za kemiju Sveučilišta u Osijeku stječe dodatna znanja u području kemije makrocikličkih spojeva i kemije materijala te aktivno sudjeluje na znanstvenim usavršavanjima u inozemstvu gdje stječe kompetencije i znanja u području organskih sinteza i primjene napredni tehnika i metoda karakterizacije. Autor je na 4 objavljena znanstvena radova indeksiranih u bazama podataka Scopus i Web of Science. Aktivno i pasivno je sudjelovao na preko 10 domaćih i međunarodnih konferencija od kako je upisao doktorski studij a ukupno ima preko 20 sudjelovanja na domaćim i međunarodnim konferencijama, te kao neposredni voditelj sudjelovao je u izradi 2 završna te 3 diplomatska rada. Sudjelovao je u organizaciji i bio jedan od pokretača i osnivača manifestacije PRIMATIJADA HRVATSKA koja se organizirala kao znanstveno sportska manifestacija studenata prirodoslovnih fakulteta, te je isto tako sudjelovao kao prvi vanjski izlagač 2014. godine (van Zagreba) na Simpoziju studenata kemije (SISK), čime je zapravo bio i jedan od glavnih pokretača proširenja samog simpozija na znanstveno nastavne institucije u Republici Hrvatskoj. Ujedno je bio i član

organizacijskog odbora SISK-a koji se već 11 godina redovito održava na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu u Zagrebu.

Objavljeni znanstveni radovi u CC časopisima:

1. **Korica, Milenko**; Komar, Mario; Molnar, Maja; Nemec, Vinko; Cinčić, Dominik; Balić, Tomislav, *Structural and thermal properties of 3-substituted quinazolinone Schiff base conjugates* // New journal of chemistry, 49 (2025), 8; 3067, 11. doi: 10.1039/d4nj04028g
2. Zajkić, Hana ; **Korica, Milenko** ; Balić, Tomislav, *Extraction of metal cations with porous oxa-aza macrocyclic compounds* // Proceedings 19th Ružička Days TODAY SCIENCE – TOMORROW INDUSTRY. Osijek : Zagreb, 2023. str. 112-121
3. Perdih, Franc ; **Korica, Milenko** ; Šebalj, Lorena ; Balić, Tomislav, *Anion Influence on Supramolecular Interactions in Exo-Coordinated Silver(I) Complexes with N2O2 Schiff Base Macrocycle* // Crystals, 13 (2022), 1; 1-17. doi:10.3390/cryst13010050
4. **Korica, Milenko** ; Balić, Ivana ; van Wyk, Lisa M. ; van Heerden, Dewald P. ; Nikolayenko, Varvara I. ; Barbour, Leonard J. ; Jednačak, Tomislav ; Đilović, Ivica ; Balić, Tomislav, *Inclusion of CO₂, NH₃, SO₂, Cl₂ and H₂S in porous N4O4-donor macrocyclic Schiff base* // Microporous and mesoporous materials, 332 (2022), 111708, 9. doi: 10.1016/j.micromeso.2022.111708

Sudjelovanje na znanstvenim skupovima:

1. **Korica, Milenko.**; *ADSORPTION OF TOXIC GASSES WITH N4O4-DONOR MACROCYCLIC SCHIFF BASES* // II Symposium of the interuniversity PhD program in sustainable chemistry, Ciudad Real, Španjolska, 22.05.2024-24.05.2024
2. Balić, Tomislav; Molnar, Maja; Cinčić, Dominik; Komar, Mario; **Korica, Milenko**; Nemec, Vinko; *Structural and thermal properties of 3-substituted quinazoline Schiff base conjugates* // 4th International Online Conference on Crystals, 18.09.2024-20.09.2024

3. Zajkić, Hana ; **Korica, Milenko** ; Balić, Tomislav; *EXTRACTION OF METAL CATIONS WITH POROUS OXO-AZA MACROCYCLIC COMPOUNDS* // International Conference 19th Ružička days “TODAY SCIENCE – TOMORROW INDUSTRY”. Osijek, 2022. str. 61-61

4. **Korica, Milenko** ; Šebalj, Lorena ; Perdih, Franc ; Balić, Tomislav, *UTJECAJ ANIONA NA SUPRAMOLEKULSE INTERAKCIJE U EGZO-KOORDINIRANIM SREBROVIM KOMPLEKSIMA SA N 2 O 2 MAKROCikličKOM SCHIFF-OVOM BAZOM* // 6th Faculty of Science PhD Student Symposium - Book of Abstracts. Zagreb, 2022. str. 268-269

5. **Milenko Korica** (Sveučilište J. J. Strossmayera): *Anion influence on crystal structure in coordinated silver(I) complexes with N2O2 Schiff base macrocycle*, SupraMolChem2022 V. SIMPOZIJ SUPRAMOLEKULSKE KEMIJE 2022, HAZU, Zagreb, 8. prosinca 2022. Str. 15

6. Terzić, Marija ; Živković, Pavo ; Kojčinović, Jelena ; Tatar, Dalibor ; **Korica, Milenko** ; Kovač- Andrić, Elvira; *Application of inorganic oxides in photocatalysis* // 3rd Young Scientists' Day - Book of Abstracts. Osijek: Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Medicinski fakultet, 2021. str. 15-15

7. Terzić, Marija ; Živković, Pavo ; Bijelić, Jelena ; Tatar, Dalibor ; **Korica, Milenko** ; Kovač- Andrić, Elvira; *Ultrasound-assisted green synthesis and characterization of Ni/histidine MOF* // 27HSKIKI-Book Of Abstracts. Zagreb, 2021. str. 126-126

8. Paurević, Marija ; Maršavelski, Aleksandra ; **Korica, Milenko** ; Ribić, Rosana; *Adamantane-containing desmuramyl peptides: synthesis and structural insight into NOD2 binding* // 27th Croatian Meeting of Chemists and Chemical Engineers and 5th Symposium Vladimir Prelog : Book of Abstracts. Zagreb: Hrvatsko kemijsko društvo, 2021. str. 216-216

9. **Korica, Milenko** ; Balić, Tomislav ; van Wyk, Lisa ; Barbour, Leonard J. *Strukturna karakterizacija makrocikličke Schiffove baze s inkludiranim amonijakom, sumporovim dioksidom i klorom* // 5. Simpozij Studenata Doktorskih studija. Zagreb: Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 2021. str. 340-341

10. Sekulić, Marina ; Bijelić, Jelena ; Stanković, Anamarija ; **Korica, Milenko** ; Samardžija, Mia ; Medvidović-Kosanović, Martina ; Cop, Pascal ; Sun, Yu ; Smarsly, Bernd ; Đerđ, Igor; *Modifikacija vodene sol-gel metode za sintezu trostrukih perovskita tipa Sr₃Co₂MO₉ (M = W,*

Te, Mo) // Šesti simpozij studenata kemičara - SiSK6 - Knjiga sažetaka. Kemijski odsjek Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, 2019. str. 52-52

Stručna usavršavanja:

1. 2024. / 2025. Znanstveno usavršavanje izvan, Cipar, Nicosia, University of Cyprus, 16. 09. 2024.-04. 10. 2024. Erasmus

2. 2023. / 2024. Znanstveno usavršavanje, Španjolska, Ciudad Real, Universidad de Castilla-La Mancha 20. 05. 2024. 25. 10. 2024., Erasmus + Colours alijansa

3. 2023. / 2024. Znanstveno usavršavanje izvan Hrvatske Cipar Nicosia University of Cyprus 16. 09. 2024. 04. 10. 2024. Erasmus

4. 2022. / 2023. Znanstveno usavršavanje, Cipar, Nicosia, University of Cyprus 04.09. 2023.-22. 09. 2023. Erasmus

5. 2021. / 2022. Znanstveno usavršavanje izvan, Austrija, Beč, Universität Wien - Institut für Anorganische Chemie, 14. 06. 2021.-02. 07. 2021. Erasmus

6. 2021. / 2022. Znanstveno usavršavanje izvan Hrvatske Mađarska Pecs Institute of Pharmaceutical technology and biopharmacy, 23. 05. 2022.-31. 05. 2022. Erasmus

7. 2021. / 2022. Znanstveno usavršavanje, Španjolska, Tenerife, Instituto Universitario de Materiales y Nanotecnología Departamento de Química UD Química Física, 05. 09. 2022.-23. 09. 2022. Erasmus

8. 2021. / 2022. Znanstveno usavršavanje, Slovenija, Ljubljana, Fakultet za kemijo i kemijsko tehnologijo, 14. 02. 2022.-04. 03. 2022. Erasmus

9. 2018. /2019. Znanstveno usavršavanje, Giessen, Njemačka, Physikalisch-Chemisches Institut / Institute of Physical Chemistry, Justus-Liebig-Universität Giessen