

PRACA
DOKTORSKA



**Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk
ul. Kasprzaka 44/52
01-224 Warszawa**

**Samoorganizacja *para*-sulfonowanych kaliks[*n*]arenów
i wybranych amin aromatycznych w kryształach
heteromolekularnych: badania strukturalne**

Barbara Leśniewska

**Rozprawa doktorska wykonana w ramach Międzynarodowych Studiów
Doktoranckich w Instytucie Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk
w Warszawie**

Promotor: prof. dr hab. Kinga Suwińska

A-21-7, K-g-152, K-g-150, H-67

Warszawa, wrzesień 2015

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.486/16



<http://rcin.org.pl>

90000000192937



B. 486/16

Pracę dedykuję pamięci moich Rodziców i Siostry.

Składam serdeczne podziękowania mojej promotor prof. dr hab. Kindze Suwińskiej za wskazanie interesującej tematyki, cenne wskazówki oraz wsparcie okazane w trakcie wykonywania pracy doktorskiej.

Dziękuję za okazaną pomoc wszystkim współpracownikom z IChF PAN oraz z CNRS (Francja) w szczególności dr. Anthony'emu W. Coleman, dr Oksanie Danylyuk, dr. Aleksandrowi Shkurenko.

Dziękuję za wsparcie wszystkim przyjaciołom w szczególności dr Edycie Kołodziejczyk.

Dorobek naukowy autorki:

1. Issam Oueslati, José A. Paixaõ, Vitor H. Rodrigues, Aleksander Shkurenko, Barbara Leśniewska, Kinga Suwińska, M. Ermelinda S. Eusébio, Teresa M. R. Maria, and J. Sérgio Seixas de Melo,; Modulating the self-assembly of calix[4]azacrowns to design materials with improved emission and stimuli-responsive behavior; *J. Phys. Chem. C* (2014) 118: 13118–13125.
2. **Barbara Leśniewska, Florent Perret, Kinga Suwińska, Anthony W. Coleman,; Structural characterization of inclusion complexes of *para*-sulphonato-calix[8]arene with 1,2-bis(4-pyridyl)-ethane and 1,3-bis(4-pyridyl)-propane. New ‘double cone’ and ‘up–flat–down’ conformations of *para*-sulphonato-calix[8]arene; *CrystEngComm*. (2014) 16: 4399–4405.**
3. Issam Oueslati, Jose A. Paixao, Vitor H. Rodrigues, Kinga Suwińska, Barbara Leśniewska, Aleksander Shkurenko, M. Ermelinda S. Eusebio, Jacques Vicens, Teresa M. R. Maria, and Amilcar L. Ramalho,; Generating flexibility in inclusion compounds that possess solvent-accessible voids: an alternative route to control pore size in three-dimensional nanoporous molecular crystals; *Cryst. Growth Des.* (2013) 13: 4512–4517.
4. Barbara Leśniewska, Said Jebors, Anthony W. Coleman, Kinga Suwińska,; Transformations of griseofulvin in strong acidic conditions - crystal structures of 2'-demethylgriseofulvin and dimerized griseofulvin; *Nat. Prod. Commun.* (2012) 7: 327-332.
5. Kinga Suwińska, Barbara Leśniewska, Małgorzata Wszelaka-Rylik, Leo Straver, Said Jebors, Anthony W. Coleman,; A dodecameric self-assembled calix[4]arene aggregate with two types of cavities; *ChemCommun.* (2011) 47: 8766-8768. Cover
6. **Barbara Leśniewska, Oksana Danylyuk, Kinga Suwińska, Tomasz Wojciechowski, Anthony W. Coleman,; Supramolecular versatility in the solid-state complexes of *para*-sulphonatocalix[4]arene with phenanthroline; *CrystEngComm*. (2011) 13: 3265-3272.**
7. **Oksana Danylyuk, Barbara Leśniewska, Kinga Suwińska, Nabila Matoussi, Anthony W. Coleman,; Structural diversity in the crystalline complexes of *para*-sulfonato-calix[4]arene with bipyridinium derivatives; *Cryst. Growth Des.* (2010) 10: 4542-4549.**
8. Said Jebors, Barbara Leśniewska, Oleksandr Shkurenko, Kinga Suwińska, Anthony W. Coleman,; *para*-Acylcalix[6]arenes: their synthesis,

per-O-functionalisation, solid-state structures and interfacial assembly properties; *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* (2010) 68: 207–217.

9. Barbara Leśniewska, Said Jebors, Anthony W. Coleman, Kinga Suwińska; Streptidinium sulfate monohydrate; *Acta Crystallographica Section C* (2009) 65: 290–292.

Prace wyróżnione zawierają wyniki opisane w niniejszej rozprawie doktorskiej.

Udział w Konferencjach naukowych:

1. **29th European Crystallographic Meeting**, Rovinij, Chorwacja, (23–28. 08. 2015), poster: Structural diversity in supramolecular compounds of *para*-sulfonatocalix[8]arene with phenanthroline. Barbara Leśniewska, Kinga Suwińska, Anthony W. Coleman.
2. **15th International Seminar on Inclusion Compounds**, Warszawa, Polska, (17–21. 08. 2015), poster: Self-organization of *para*-sulfonatocalix[n]arene with aromatic amines in a solid state: structural studies. Barbara Leśniewska, Kinga Suwińska, Anthony W. Coleman.
3. **23rd Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography**, Montreal, Kanada, (5–12. 08. 2014), poster: Molecular Swiss Cheese: new complexes and conformations of *p*-sulphonato[8]arene. Barbara Leśniewska, Kinga Suwińska, Anthony W. Coleman.
4. **9th International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry**, Szanghaj, Chiny, (07–11. 06. 2014), poster: Intermolecular interactions of calix[4]arenes with drugs: tamoxifen, tolmetin and streptidine in solid state. Barbara Leśniewska, Kinga Suwińska, Anthony W. Coleman.
5. **28th European Crystallographic Meeting**, Warwick, Wielka Brytania, (25–29. 08. 2013), poster: Structural diversity in supramolecular compounds of *para*-sulfonatocalix[6]arene with phenanthroline. Barbara Leśniewska, Kinga Suwińska, Anthony W. Coleman.
6. **14th International Seminar on Inclusion Compounds**, Edynburg, Wielka Brytania, (18–23. 08. 2013), prezentacja: Structural characterization of inclusion complexes of *para*-sulfonatocalixarenes.

7. **12th International Conference on Calixarenes**, St. John's, Kanada, (14–17. 07. 2013), poster: The host-guest complexes of *para*-sulfonato[8]calixarene. Barbara Leśniewska, Kinga Suwińska, Anthony W. Coleman.
8. **VI Copernican Seminar**, Toruń, Polska, (13–15. 06. 2012), poster: Supramolecular self-assembly of calixarenes: structural studies. Barbara Leśniewska, Kinga Suwińska, Anthony W. Coleman.
9. **13th International Seminar on Inclusion Compounds**, Gierłoż, Polska, (11–16. 09. 2011), poster: Solid state structures of anionic calix[4]arenes with biomolecules. Barbara Leśniewska, Kinga Suwińska, Anthony W. Coleman.
10. **Polish Summer School of Crystallography**, Gierłoż, Polska, (05–11. 09. 2011), poster: The solid state complexes of phenanthroline with anionic calix[4]arenes. Barbara Leśniewska, Kinga Suwińska, Anthony W. Coleman.
11. **52th Crystallographic Seminar**, Wrocław, Polska, (24–25. 06. 2010), poster: Self-assembly of tetra-*p*-2-oxooctanoylcalix[4]arene. Barbara Leśniewska, Kinga Suwińska, Said Jebors, Anthony W. Coleman.
12. **51th Crystallographic Seminar**, Wrocław, Polska, (25–26. 06. 2009), poster: Crystal and molecular structures of streptidinium and griseofulvin derivative. Barbara Leśniewska, Kinga Suwińska, Said Jebors, Anthony W. Coleman.

Nagrody i wyróżnienia:

Nagroda w konkursie „Młodzi Badacze IChF PAN”, za prace naukowe opublikowane w latach 2010–2012.

Praca naukowa była współfinansowana ze środków:

1. Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2013/11/N/ST5/01920, grant 'Preludium 6' „Charakterystyka strukturalna kaliksarenów jako nanocząstek magazynujących ksenobiotyki”.
2. Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego, grant Iuventus Plus IP2011 029971 „Supramolekularne kokryształy kaliksarenów z biomolekułami, badanie wpływu rozpuszczalnika na samoorganizację kaliksarenów”.
3. Samorządu Województwa Mazowieckiego w ramach Poddziałania 8.2.2 PO KL pn. „Potencjał naukowy wsparciem dla gospodarki Mazowsza – stypendia dla doktorantów”.

SPIS TREŚCI

1	WSTĘP I CEL PRACY	15
2	CZĘŚĆ LITERATUROWA.....	19
2.1	Oddziaływania międzycząsteczkowe	19
2.1.1	Oddziaływania jon-jon.....	20
2.1.2	Oddziaływania jon-dipol.....	20
2.1.3	Oddziaływania dipol-dipol.....	20
2.1.4	Oddziaływania van der Waalsa	21
2.1.5	Wiązania wodorowe	21
2.1.6	Oddziaływania π - π	23
2.2	Kaliksareny.....	26
2.3	Cząsteczki gościa.....	31
2.4	<i>p</i> -Sulfonowane kaliks[<i>n</i>]areny	32
2.4.1	Synteza <i>p</i> -sulfonowanych kaliks[<i>n</i>]arenów	33
2.4.2	Charakterystyka strukturalna kompleksów <i>p</i> -sulfonowanego kaliks[4]arenu z pochodnymi pirydyny	34
2.4.3	Charakterystyka strukturalna kompleksów <i>p</i> -sulfonowanego kaliks[6]arenu z pochodnymi pirydyny	44
2.4.4	Charakterystyka strukturalna kompleksów <i>p</i> -sulfonowanego kaliks[8]arenu.....	53
3	CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA - ZASTOSOWANE PROCEDURY	61
4	BADANIA WŁASNE I DYSKUSJA WYNIKÓW	67
4.1	Kompleksy <i>p</i> -sulfonowanych kaliks[4]arenów	67
4.1.1	Struktura krystaliczna <i>p</i> -sulfonowanego kaliks[4]arenu z 4,4'-bipirydyną - C4S-BP1.....	67
4.1.2	Struktura krystaliczna <i>p</i> -sulfonowanego kaliks[4]arenu z 4,4'-bipirydyną - C4S-BP2.....	71
4.1.3	Struktura krystaliczna <i>p</i> -sulfonowanego kaliks[4]arenu z 4,4'-bipirydyną - C4S-BP3.....	77
4.1.4	Struktura krystaliczna <i>p</i> -sulfonowanego kaliks[4]arenu z 4,4'-bipirydyną - C4S-BP4.....	80
4.1.5	Struktura krystaliczna <i>p</i> -sulfonowanego kaliks[4]arenu z 1,2-bis(4-pirydylo)-etanem - C4S-BPE1.....	85

4.1.6	Struktura krystaliczna <i>p</i> -sulfonowanego kaliks[4]arenu z 1,2-bis(4-pirydylo)-etanem - C4S–BPE2	91
4.1.7	Struktura krystaliczna <i>p</i> -sulfonowanego kaliks[4]arenu z 1,3-bis(4-pirydylo)-propanem - C4S–BPP1	95
4.1.8	Struktura krystaliczna <i>p</i> -sulfonowanego kaliks[4]arenu z 1,3-bis(4-pirydylo)-propanem - C4S–BPP2	100
4.1.9	Podsumowanie: struktury C4S–BP1 – C4S–BPP2.....	102
4.1.10	Struktura krystaliczna <i>p</i> -sulfonowanego kaliks[4]arenu z 1,10-fenantroliną - C4S–Phen1	104
4.1.11	Struktura krystaliczna <i>p</i> -sulfonowanego kaliks[4]arenu z 1,10-fenantroliną - C4S–Phen2	110
4.1.12	Struktura krystaliczna <i>p</i> -sulfonowanego kaliks[4]arenu z 1,10-fenantroliną - C4S–Phen3	114
4.1.13	Struktura krystaliczna <i>p</i> -sulfonowanego kaliks[4]arenu z 1,10-fenantroliną - C4S–Phen4	121
4.1.14	Struktura krystaliczna <i>p</i> -sulfonowanego kaliks[4]arenu z 1,10-fenantroliną - C4S–Phen5	127
4.1.15	Podsumowanie: struktury C4S–Phen1 – C4S–Phen5.....	132
4.2	Kompleksy <i>p</i> -sulfonowanych kaliks[6]arenów	134
4.2.1	Struktura krystaliczna <i>p</i> -sulfonowanego kaliks[6]arenu z 1,10-fenantroliną - C6S–Phen1	134
4.2.2	Struktura krystaliczna <i>p</i> -sulfonowanego kaliks[6]arenu z 1,10-fenantroliną - C6S–Phen2	141
4.2.3	Podsumowanie: struktury C6S–Phen1, C6S–Phen2 oraz TIKVIT.	146
4.3	Kompleksy <i>p</i> -sulfonowanych kaliks[8]arenów	147
4.3.1	Struktura krystaliczna <i>p</i> -sulfonowanego kaliks[8]arenu z 1,2-bis(4-pirydylo)-etanem - C8S–BPE1	147
4.3.2	Struktura krystaliczna <i>p</i> -sulfonowanego kaliks[8]arenu z 1,3-bis(4-pirydylo)-propanem - C8S–BPP1	154
4.3.3	Podsumowanie: struktury C8S–BPE1, C8S–BPP1	162
4.3.4	Struktura krystaliczna <i>p</i> -sulfonowanego kaliks[8]arenu z 1,10-fenantroliną - C8S–Phen1	163
4.3.5	Struktura krystaliczna <i>p</i> -sulfonowanego kaliks[8]arenu z 1,10-fenantroliną - C8S–Phen2	171
4.3.6	Struktura krystaliczna <i>p</i> -sulfonowanego kaliks[8]arenu z 1,10-fenantroliną - C8S–Phen3	179
4.3.7	Podsumowanie: struktury C8S–Phen1 – C8S–Phen3.....	190

5	WNIOSKI	193
6	STRESZCZENIE.....	197
7	BLBLOGRAFIA.....	199
8	ANEKS.....	205

1 WSTĘP I CEL PRACY

Chemia supramolekularna to interdyscyplinarna dziedzina nauki, która zajmuje się projektowaniem, tworzeniem i badaniem układów chemicznych złożonych z mniejszych elementów połączonych niekowalencyjnymi oddziaływaniami międzycząsteczkowymi, takimi jak np.: wiązania wodorowe, oddziaływania van der Waalsa, π - π , kation- π , anion- π . Jednym z zadań chemii supramolekularnej jest poszukiwanie receptorów molekularnych oraz zdobywanie wiedzy na temat rozpoznawania molekularnego. Według Jean-Marie Lehna, jednego z prekursorów chemii supramolekularnej, pojęcie rozpoznawania molekularnego jest zdefiniowane przez „energię i informację zawartą w wiązaniu oraz wybór substratu(ów) przez daną cząsteczkę-receptor”.^{1,2} Rozpoznawanie molekularne polega na utworzeniu selektywnego wiązania pomiędzy cząsteczką receptora nazywaną gospodarzem a cząsteczką substratu, nazywaną gościem w wyniku czego powstaje kompleks gość-gospodarz. Cząsteczki mogą rozpoznać się wzajemnie, gdy stworzone są warunki wydajnego oddziaływania międzycząsteczkowego, np. występują między nimi uprzywilejowane relacje przestrzenne, pola elektrostatyczne cząsteczek są względem siebie komplementarne. Odpowiednio modyfikowane receptory mogą przejawiać zdolność do reaktywności supramolekularnej, czyli samorzutnego tworzenia złożonych, dobrze zdefiniowanych struktur, takich jak np.: kapsułki, pseudokapsułki, kolumny i łańcuchy, czyli do samoorganizacji, która prowadzi do autoasocjacji skomplikowanych układów supramolekularnych. Badane do tej pory sztuczne receptory molekularne to, m. in.: cyklodekstryny, etery koronowe, sferandy, poliaminy cykliczne, kaliksareny, kukurbituryle, pillarareny.

Jednym z najważniejszych zadań chemii supramolekularnej jest próba zrozumienia budowy i funkcjonowania systemów supramolekularnych występujących w przyrodzie poprzez ich modelowanie za pomocą prostszych układów nazywanych strukturami biomimetycznymi, np. sztucznych membran naśladujących funkcjonowanie membran biologicznych. Procesy rozpoznawania molekularnego i tworzenia kompleksów występujące w naturze są to, np.: reakcje enzymatyczne zachodzące w organizmach żywych, odróżnianie substancji zapachowych przez receptory węchowe, transport związków przez membrany ścian komórkowych, tworzenie podwójnej helisy DNA, zasocjowanie wirusa mozaiki tytoniowej z jego zdysocjowanych fragmentów.

Najbardziej dalekosiężnym celem chemii supramolekularnej jest realizacja koncepcji pobierania, przenoszenia i przetwarzania „informacji molekularnej”, tzn. informacji przechowywanej na poziomie molekularnym, w określonych cechach strukturalnych poprzez procesy rozpoznawania oraz samoorganizacji, działających za pośrednictwem konkretnych relacji przestrzennych i wzorów wzajemnych oddziaływań. Informacja prowadząca do samoorganizacji jest zawarta na poziomie molekularnym w strukturze kowalencyjnej, a samoorganizacja to przetwarzanie tej informacji. Ma to doprowadzić do tworzenia strukturalnie zorganizowanych oraz funkcjonalnie zintegrowanych systemów i urządzeń chemicznych zbudowanych z odpowiednio zaprojektowanych cząsteczek o określonych właściwościach (np. fotoaktywnych, elektroaktywnych, jonoaktywnych), których działanie ma polegać na rozpoznawaniu molekularnym związków na podstawie schematów oddziaływań międzycząsteczkowych.³ W konsekwencji, dzięki dalszemu rozwojowi chemii supramolekularnej, można będzie tworzyć w przyszłości urządzenia elektroniczne o rozmiarach pojedynczych cząsteczek, stosować związki organiczne i kompleksy supramolekularne jako przewodniki, półprzewodniki i nadprzewodniki oraz zmieniać ich właściwości za pomocą niewielkich zmian struktury. Określone związki kompleksujące można będzie stosować, np. jako środki do usuwania toksycznych zanieczyszczeń ze środowiska, a także w katalizie, w selektywnym transporcie, technikach separacyjnych lub jako reaktory nanoporowate czy filtry molekularne. Aby jednak projektować i syntezować receptory oraz tworzyć układy supramolekularne, które będą poprawnie realizować zamierzone cele, potrzebna jest szeroka baza wiedzy na temat oddziaływań odpowiedzialnych za rozpoznawanie molekularne oraz czynników na nie wpływających.

Celem prezentowanej rozprawy doktorskiej było otrzymanie samoorganizujących się połączeń inkluzyjnych w układach *p*-sulfonowany kaliks[*n*]aren/amina aromatyczna i analiza strukturalna tych połączeń wykonana metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego na monokryształach substancji badanej. Otrzymane dane strukturalne były podstawą do przeprowadzenia szczegółowej analizy konformacji składowych kompleksów inkluzyjnych, przede wszystkim receptora kaliksarenowego oraz do analizy oddziaływań międzycząsteczkowych pomiędzy gościem i gospodarzem. Przeprowadzona została też analiza sposobu organizacji jonów i cząsteczek, z uwzględnieniem cząsteczek rozpuszczalnika/ów w sieci krystalicznej. Zebrane w ten sposób systematyczne dane o strukturach krystalicznych kompleksów

p-sulfonowanych kaliks[*n*]arenów z aminami aromatycznymi o podobnej strukturze cząsteczkowej, wnoszą istotny wkład dla rozwoju chemii supramolekularnej i inżynierii krystalicznej – dziedziny, która zajmuje się otrzymywaniem zaplanowanych struktur krystalicznych, o z góry zadanych właściwościach, a także dla chemii materiałów, której celem jest otrzymywanie nowych materiałów funkcjonalnych.



2 CZĘŚĆ LITERATUROWA

2.1 Oddziaływania międzycząsteczkowe

Związki supramolekularne powstają na skutek współistnienia sił przyciągania oraz odpychania pomiędzy cząsteczkami, jonami lub/i atomami tworzącymi te związki. Siłami tymi są niekowalencyjne oddziaływania typu: jon–jon, jon–dipol, dipol–dipol, wiązanie wodorowe, wiązanie halogenowe, oddziaływania kation- π , anion- π , π – π , kation-kation w układach zamkniętopowłokowych d^8 – d^{10} – s^2 oraz siły van der Waalsa (Tabela 1). Duże znaczenie w chemii supramolekularnej ma także wiązanie koordynacyjne, które zgodnie z teorią orbitali molekularnych, zaliczane jest do grupy wiązań kowalencyjnych. Szczegółowe zrozumienie oddziaływań występujących pomiędzy „cegiełkami” supramolekularnymi, poznanie ich zasięgu oraz wzajemnego wpływu, jest ważnym celem naukowców zajmujących się chemią supramolekularną oraz inżynierią krystaliczną.

Tabela 1. Oddziaływania międzycząsteczkowe.⁴

Rodzaj oddziaływania	Kierunkowość	Energia wiązania ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Przykład
Jon–jon	niekierunkowe	100-300	Sole <i>p</i> -sulfonowanych kaliks[<i>n</i>]arenów opisane w niniejszej pracy np. $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}_{16}\text{S}_4^{4-}\cdot 2\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2^{2+}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$.
Jon–dipol	częściowo kierunkowe	50-200	Sześciowodniony jon glinu $\text{Al}(\text{6H}_2\text{O})^{3+}$ w strukturach: C4S–BPE1 , C4S–BPE2 , C4S–Phen5 .
Dipol–dipol	częściowo kierunkowe	5-50	pomiędzy grupami $>\text{C}=\text{O}$, $-\text{C}\equiv\text{N}$.
Wiązanie wodorowe	kierunkowe	4-120	We wszystkich strukturach opisanych w niniejszej pracy: pomiędzy atomami tlenu grup sulfonowych kaliksarenów a cząsteczkami wody.
Wiązanie halogenowe	kierunkowe	10-50	Wiązanie $\text{C}-\text{Cl}\cdots\text{O}$ pomiędzy cząsteczkami kwasu trichlorooctowego.
Kation- π , anion- π	kierunkowe	5-80	Ferrocen $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$, kompleks tetracyjanopirazyny z $[\text{Br}]^-$. ⁵
π – π	kierunkowe	2-50	We wszystkich strukturach opisanych w niniejszej pracy: pomiędzy pierścieniami aromatycznymi kaliksarenów oraz/lub pierścieniami aromatycznymi cząsteczek gościa.

van der Waalsa	niekierunkowe	<5	W związkach inkluzyjnych opisanych w niniejszej pracy; kompleks <i>p</i> -t-butylo[4]kaliksarenu z toluenem. ⁶
Kation-kation w układach zamknięto-powłokowych	niekierunkowe	5-60	Oddziaływanie aurofilowe Au...Au. ⁷
Wiązanie koordynacyjne	kierunkowe	100-300	Kompleksy metali z 2,2'-bipirydyną; sześciowodniony jon glinu w strukturach: C4S-BPE1 , C4S-BPE2 , C4S-Phen5 .

W dalszej części tego rozdziału omówione zostaną oddziaływania niekowalencyjne, które zostały zidentyfikowane i będą analizowane w kryształach badanych związków.

2.1.1 Oddziaływania jon-jon

Energia oddziaływań jon-jon jest porównywalna do energii wiązań kowalencyjnych, maleje ona wraz ze wzrostem odległości (*r*) pomiędzy ładunkami proporcjonalnie do r^{-1} . Klasycznym przykładem związku chemicznego istniejącego dzięki oddziaływaniu jon-jon jest chlorek sodu. Sole *p*-sulfonowanych kaliks[*n*]arenów opisane w niniejszej pracy powstają w wyniku dysocjacji kwasowej sulfonowanych kaliksarenów i protonowaniu atomów azotu obecnych w cząsteczkach gościa.

2.1.2 Oddziaływania jon-dipol

Oddziaływania jon-dipol występują pomiędzy jonem i cząsteczką spolaryzowaną, i są elektrostatycznym przyciąganiem między nimi. Energia oddziaływania pomiędzy jonem i dipolem trwałym maleje wraz ze wzrostem odległości (*r*) pomiędzy nimi proporcjonalnie do r^{-2} . Oddziaływanie jon-dipol występuje, m. in. w solwatowanych jonach metali, np. w hydratowanym jonie glinu $\text{Al}(\text{6H}_2\text{O})^{3+}$ obecnym w opisywanych strukturach związków **C4S-BPE1**, **C4S-BPE2**, **C4S-Phen5**.

2.1.3 Oddziaływania dipol-dipol

Oddziaływania dipol-dipol są wynikiem elektrostatycznego przyciągania pomiędzy cząsteczkami spolaryzowanymi. Energia oddziaływania pomiędzy dipolami trwałymi maleje wraz ze zwiększaniem odległości (*r*) pomiędzy cząsteczkami proporcjonalnie do r^{-3} . Oddziaływania te występują, np. pomiędzy cząsteczkami ketonów lub nitryli.

2.1.4 Oddziaływania van der Waalsa

Oddziaływania van der Waalsa są to słabe siły elektrostatyczne powstające w wyniku polaryzacji chmur elektronowych sąsiadujących ze sobą cząsteczek. Jest to jedyny rodzaj oddziaływania występujący między atomami gazów szlachetnych czy pomiędzy cząsteczkami niepolarnymi. W chemii supramolekularnej, siły te mają znaczenie jako oddziaływania odpowiedzialne za włączanie cząsteczek organicznych do sieci krystalicznej, a także za ich inkluzję wewnątrz luk związków makrocyklicznych. Formalnie, w oddziaływaniu van der Waalsa występują dwie składowe: przyciągające oddziaływanie dyspersyjne (Londona) oraz oddziaływanie odpychające („*exchange repulsion*”).^{4,8} Siły dyspersyjne to efekt oddziaływań pomiędzy fluktuującymi multipolami sąsiednich cząsteczek. Energia tych oddziaływań maleje wraz ze zwiększaniem odległości (r) pomiędzy cząsteczkami proporcjonalnie do r^{-6} . Natomiast oddziaływania odpychające definiują kształt cząsteczek i równoważą siły przyciągające na krótkich odległościach. Energia sił odpychających gwałtownie maleje wraz ze wzrostem odległości między cząsteczkami proporcjonalnie do r^{-12} . Oddziaływania van der Waalsa to najsłabsze z sił międzycząsteczkowych, jednak ich udział w całkowitej energii oddziaływań w ciele stałym jest znaczący ze względu na dużą ich liczbę.

2.1.5 Wiązania wodorowe

Wiązanie wodorowe jest stosunkowo silnym oddziaływaniem kierunkowym pełniącym kluczową rolę przy tworzeniu się połączeń oraz motywów strukturalnych w związkach supramolekularnych. Zgodnie z definicją Międzynarodowej Unii Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC), wiązanie wodorowe jest to „oddziaływanie przyciągające pomiędzy atomem wodoru danej cząsteczki lub jej fragmentu D–H, w którym atom D wykazuje większą elektroujemność od atomu wodoru, a atomem lub grupą atomów wchodzących w skład tej samej lub innej cząsteczki, dla których istnieje możliwość utworzenia wiązania”.⁹ Wiązanie wodorowe może być rozpatrywane jako szczególny rodzaj oddziaływania typu dipol-dipol; jest ono zapisywane jako D–H \cdots A, gdzie D jest donorem wiązania wodorowego kowalencyjnie związanym z atomem wodoru H, A jest akceptorem wiązania wodorowego, który posiada wolną parę elektronową lub polaryzowalne elektrony π . Atom wodoru H pełni funkcję mostka pomiędzy D i A. Elektroujemny atom D silnie przyciąga elektrony wiązania D–H,

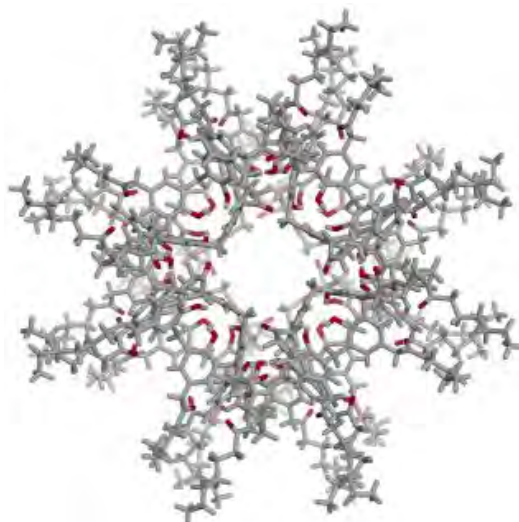
co powoduje, że atom H uzyskuje stosunkowo duży cząstkowy ładunek dodatni. Dodatnio naładowany atom wodoru jest silnie przyciągany przez wolne pary elektronowe akceptora wiązania wodorowego. Parametrami wiązania wodorowego są: energia, odległości $D\cdots A$, $H\cdots A$ oraz kąt $D-H\cdots A$. Właściwości wiązań wodorowych oraz ich podział ze względu na siłę wiązania prezentuje Tabela 2.

Tabela 2. Właściwości wiązań wodorowych.¹⁰

	Silne	Średnie	Słabe
$D-H\cdots A$	Częściowo kowalencyjne	W dużej mierze elektrostatyczne	Elektrostatyczne
Energia ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	60-120	16-60	< 12
Długości (Å)	$D-H \sim H\cdots A$	$D-H < H\cdots A$	$D-H \ll H\cdots A$
$H\cdots A$	1,2 - 1,5	1,5 - 2,2	2,2 - 3,2
$D\cdots A$	2,2 - 2,5	2,5 - 3,2	3,2 - 4,0
Kąty ($^\circ$)	175 - 180	130 - 180	90 - 150
Przykłady	Mocne kwasy/zasady; kompleksy HF	Kwasy; alkohole; woda	$C-H\cdots O$; $C-H\cdots N$; $O-H\cdots \pi$; $C-H\cdots \pi$

Silne wiązanie wodorowe tworzy się pomiędzy mocnym kwasem i dobrym akceptorem wiązania wodorowego; jest ono wspomagane obecnością ładunku. Występuje, np. w jonach HF_2^- i H_5O_2^+ . W wiązaniu tym atomy donora, wodoru i akceptora położone są niemalże liniowo względem siebie. Wiązanie o średniej sile jest najczęściej spotykanym wśród wiązań wodorowych, powstaje pomiędzy obojętnym donorem i obojętnym akceptorem np. między cząsteczkami kwasów karboksylowych lub alkoholi; występuje w układach biologicznych, jest odpowiedzialne za stabilizację trzeciorzędowej struktury białka; na ogół nie jest to wiązanie o geometrii liniowej. Słabe wiązania wodorowe odgrywają znaczną rolę w stabilizacji struktur krystalicznych tylko wtedy, gdy jest ich dużo i „działają wspólnie”. Geometria tych wiązań znacznie odbiega od liniowości. Powstają one między niekonwencjonalnymi donorami i akceptorami takimi jak: grupy $C-H$, układy π pierścieni aromatycznych lub alkinów, metale przejściowe i ich wodorki.^{4,11,12} Grupa $C-H$ jest słabym donorem wiązania wodorowego, jednak, gdy atom węgla tej grupy jest związany z silnie elektroujemnym atomem jak to ma miejsce np. w cząsteczce fluorku metylu CH_3F , to obecność silnie elektroujemnego atomu F wpływa na zwiększenie polaryzacji grupy $C-H$ oraz jej

kwasowości. W przypadku braku innych silnych oddziaływań w ciele stałym, słabe wiązania wodorowe mogą mieć przeważający wpływ na samoorganizację cząsteczek w kryształach. Przykładem tego jest kokryształ 1,3,5-trójaminobenzenu z heksametylobenzenem¹³ lub tworzenie się „micelli” w kryształach β -karbonylo-*p*-oktylokaliks[4]arenu (Rys. 1).¹⁴

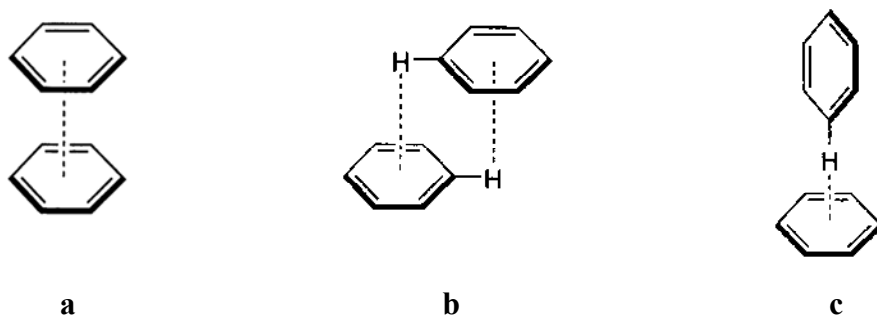


Rys. 1. „Micella” utworzona przez 12 cząsteczek β -karbonylo-*p*-oktylokaliks[4]arenu stabilizowana słabymi oddziaływaniami C–H \cdots O i C–H \cdots π .

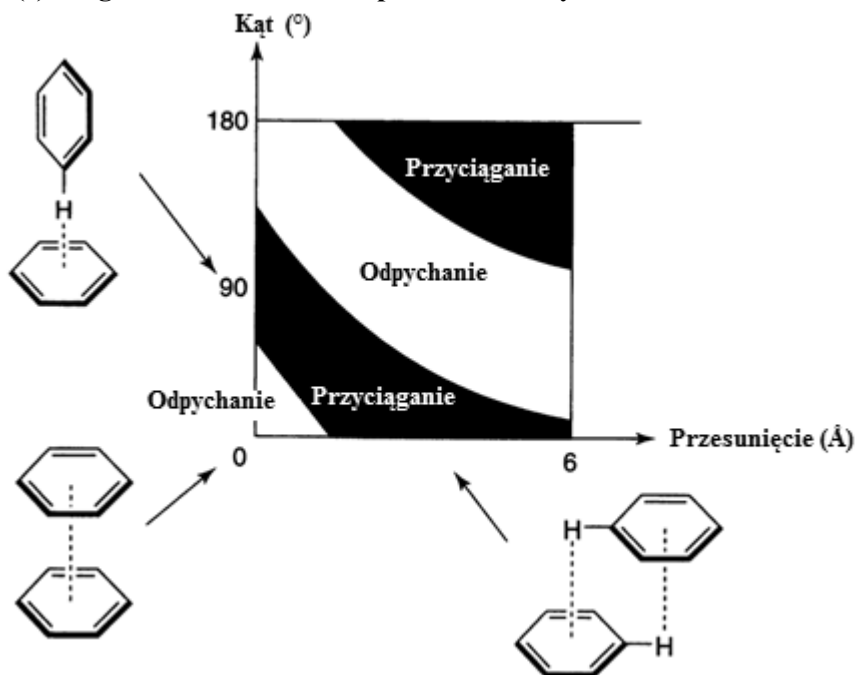
W niniejszej pracy w analizie wiązań wodorowych zostały zastosowane następujące kryteria: $d(D\cdots A) < R(D)+R(A)+0.50\text{\AA}$; $d(H\cdots A) < R(H)+R(A)-0.12\text{\AA}$; kąt $(D-H\cdots A) > 100^\circ$ (d - odległość; R - promień atomu) a do analizy wiązań X–H \cdots Cg: $d(H\cdots Cg) < 3\text{\AA}$; kąt $\gamma < 30^\circ$ (Cg - centroid, kąt γ - kąt pomiędzy wektorem C \cdots Cg i normalną do płaszczyzny pierścienia).^{10,15,16}

2.1.6 Oddziaływania π – π

Oddziaływania π – π są słabymi kierunkowymi siłami powstającymi pomiędzy pierścieniami aromatycznymi. Trudno jest kontrolować i przewidywać ich powstawanie, zwłaszcza w obecności innych silniejszych oddziaływań międzycząsteczkowych. Pierścienie aromatyczne mogą być położone równoległe lub prostopadle względem siebie (Rys. 2), istnieje także wiele pośrednich ustawień pierścieni.

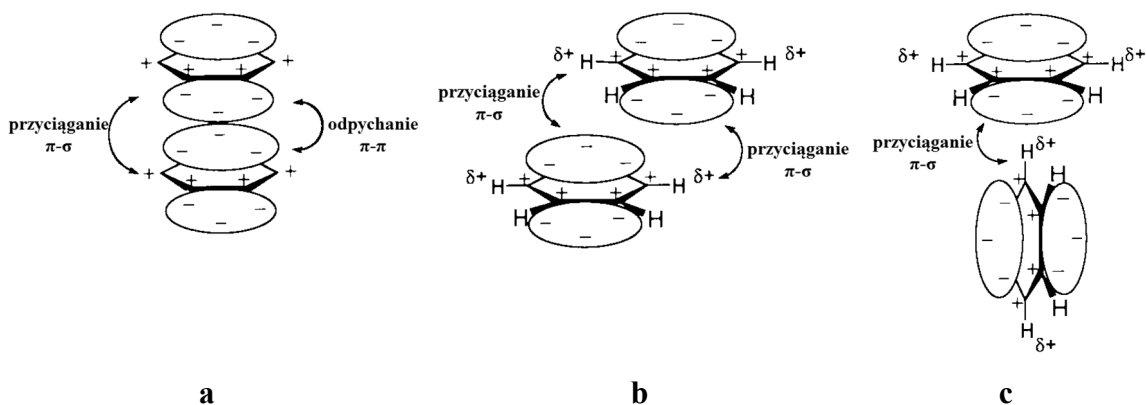


Rys. 2. Trzy typy geometrii w dimerze benzenu: (a) „face-to-face”, (b) przesunięta równoległa, (c) „edge-to-face” lub „T-shaped”, słabe wiązanie wodorowe C–H \cdots π .



Rys. 3. Oddziaływania pomiędzy pierścieniami benzenu (idealnymi układami π) dla trzech różnych geometrii: „face-to-face”, przesuniętej równoległej, „edge-to-face”.¹⁷

Oddziaływanie π – π jest stabilizowane konkurencyjnym wpływem sił elektrostatycznych oraz van der Waalsa.¹⁸ Przyciągające siły van der Waalsa są proporcjonalne do pola powierzchni kontaktujących się ze sobą dwóch pierścieni aromatycznych. Siły te są wynikiem przyciągania pomiędzy ujemnym ładunkiem elektronów π obecnych w jednej cząsteczce a dodatnim ładunkiem zlokalizowanym na zřębie σ drugiej cząsteczki (Rys. 3 i Rys. 4). Na orientację dwóch oddziałujących pierścieni aromatycznych ma także wpływ odpychanie elektrostatyczne pomiędzy ujemnie naładowanymi układami π tych pierścieni.



Rys. 4. Schemat przedstawiający oddziaływania elektrostatyczne pomiędzy zrębem σ a gęstością elektronów π dla trzech różnych geometrii: (a) „face-to-face”, (b) przesuniętej równoległej, (c) „edge-to-face”.¹⁹

Oddziaływanie π - π o geometrii typu „face-to-face”, w którym większość pola powierzchni płaszczyzn obu pierścieni pokrywa się jest zjawiskiem rzadkim. Najczęściej, oddziałujące cząsteczki aromatyczne są przesunięte względem siebie (Rys. 2b i Rys. 4b). Dla dimeru benzenu najbardziej korzystna energetycznie i najbardziej stabilna jest geometria równoległa przesunięta, a najmniej korzystna – geometria „face-to-face”.^{20,21} Oddziaływanie typu „edge-to-face” (Rys. 2c i Rys. 4c) traktowane jest jako słabe wiązanie wodorowe C-H \cdots π pomiędzy ubogim w elektrony atomem wodoru, należącym do jednego pierścienia, a drugim pierścieniem bogatym w elektrony π .^{19,22,23} Oddziaływanie między pierścieniami aromatycznymi typu „edge-to-face” jest bardzo korzystne energetycznie i często najbardziej stabilne w porównaniu do innych geometrii.¹⁹

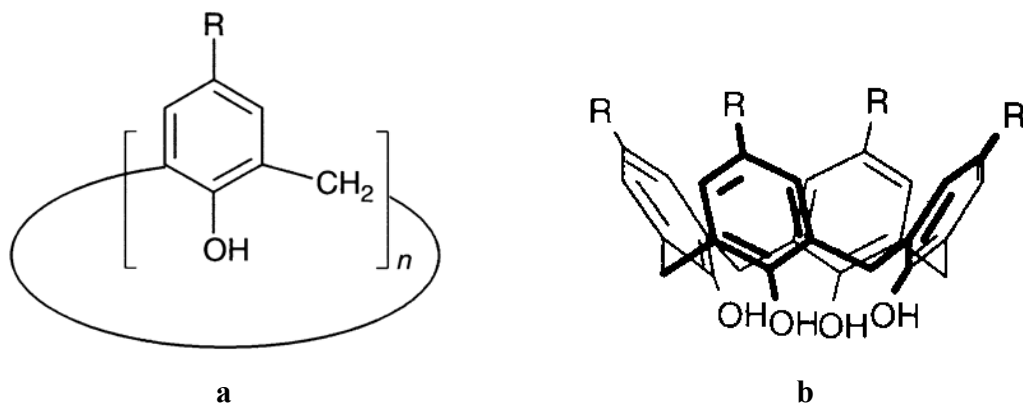
Na tworzenie się oddziaływań π - π pomiędzy aromatycznymi „cegiełkami” supramolekularnymi może mieć wpływ rodzaj rozpuszczalnika użytego do krystalizacji. Zastosowanie rozpuszczalnika polarnego prowadzi do desolvatacji i tym samym stabilizuje agregację lipofilowych powierzchni cząsteczek np. układów π – tzw. efekt solwofobowy.

Obecność heteroatomów, np. azotu, w oddziałujących ze sobą pierścieniach aromatycznych, wpływa na powstawanie silniejszych oddziaływań π - π między tymi pierścieniami. Gęstość elektronowa przesuwa się w stronę heteroatomu i cały układ π ulega polaryzacji. Cząsteczki takie oddziałują ze sobą jak dwa dipole.¹⁹

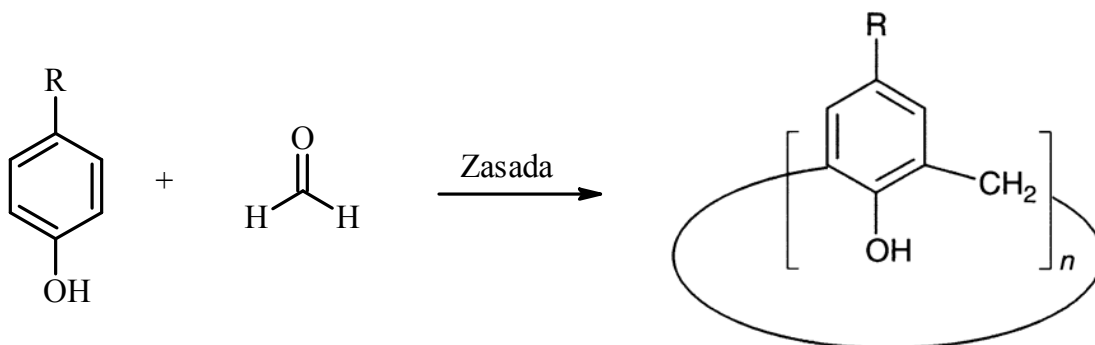
W niniejszej pracy do analizy oddziaływań π - π zostały zastosowane następujące kryteria: $d(\text{CgI}\cdots\text{CgJ}) < 5 \text{ \AA}$; kąt $\beta < 60^\circ$ (β – kąt pomiędzy wektorem $\text{CgI}\cdots\text{CgJ}$ i normalną do płaszczyzny pierścienia I).²⁴

2.2 Kaliksareny

Kaliks[n]areny (Rys. 5) są to cykliczne oligomery fenolu otrzymywane w reakcji kondensacji fenolu z formaldehydem (Rys. 6).

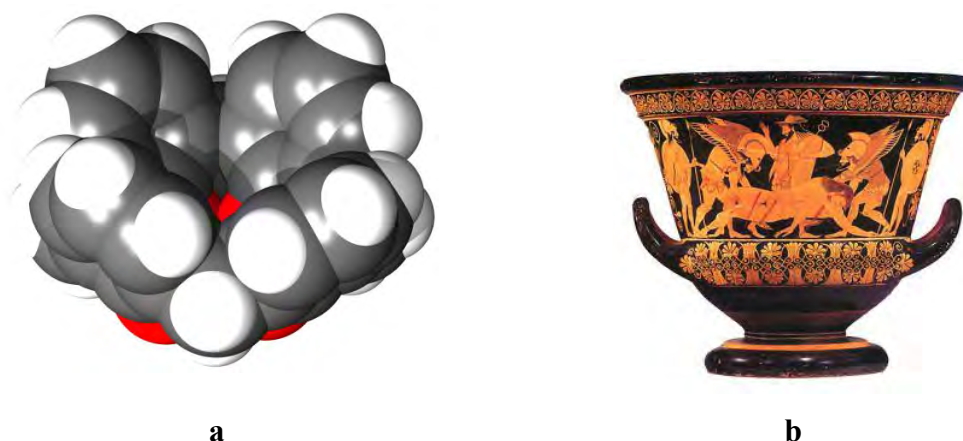


Rys. 5. Wzór strukturalny: (a) kaliks[n]arenu, $n = 4-20$, $R = H, SO_3H, t-C_4H_9, i-C_3H_7, \text{adamantyl}, C_6H_5, \text{etc.}$; (b) kaliks[4]arenu.



Rys. 6. Synteza kaliks[n]arenu, $n = 4-20$.

Kaliksareny formalnie, ze względu na swoją budowę chemiczną, należą do grupy cyklofanów i zgodnie z nomenklaturą przyjętą dla cyklofanów ich ogólna nazwa brzmi „podstawione[1.1.1.1]metacyklofany”. Termin „kaliksaren” został użyty po raz pierwszy w 1978 r. przez Davida C. Gutsche. Inspiracją do stworzenia tej nazwy była grecka waza „*calix crater*”, do której cząsteczki kaliks[4]arenu wykazują duże podobieństwo (Rys. 7).

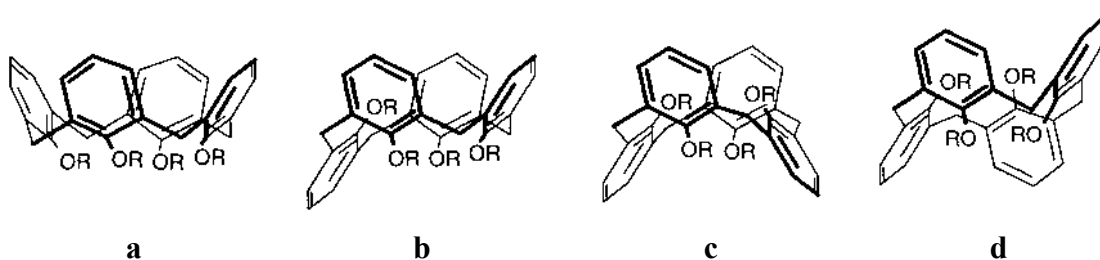


Rys. 7. (a) Model cząsteczkowy kaliks[4]arenu. (b) Waza grecka „calix crater”, której cząsteczkowym odpowiednikiem jest kaliks[4]aren.

Liczba w nawiasie kwadratowym pomiędzy słowami kaliks i aren wskazuje na ilość jednostek fenylowych wchodzących w skład cząsteczki, określając tym samym rozmiar pierścienia makrocyclicznego. W strukturze kaliksarenu można wyróżnić dwa obszary: tzw. obrzeże dolne, wąskie lub *endo*, z fenolowymi grupami hydroksylowymi –OH oraz tzw. obrzeże górne, szerokie lub *exo*, które może być modyfikowane przez wprowadzanie podstawników w pozycji *para* do grup hydroksylowych (**R** na Rys. 5). Pomiędzy obrzeżami kaliksarenu znajduje się bogata w elektrony π hydrofobowa platforma utworzona z pierścieni benzenowych połączonych mostkami metylenowymi. Z prostych cząsteczek kaliks[*n*]arenów można otrzymywać bardziej złożone kaliksareny poprzez wspomnianą wyżej modyfikację pierścieni aromatycznych w położeniu *para* lub/i podstawienie atomów wodoru grup hydroksylowych różnorodnymi grupami funkcyjnymi np. adamantyłową, fosforyłową, karboksylową, alkiłową, acylową, estrową, eterową, aminową, itd. Celem funkcjonalizacji cząsteczek kaliksarenów jest, m. in. zmiana ich rozpuszczalności w określonym rozpuszczalniku, zmiana selektywności oraz trwałości kompleksów tworzonych z innymi cząsteczkami. Kaliksareny w zależności od sposobu ich modyfikacji mogą pełnić funkcję receptorów kationów, anionów lub cząsteczek obojętnych.

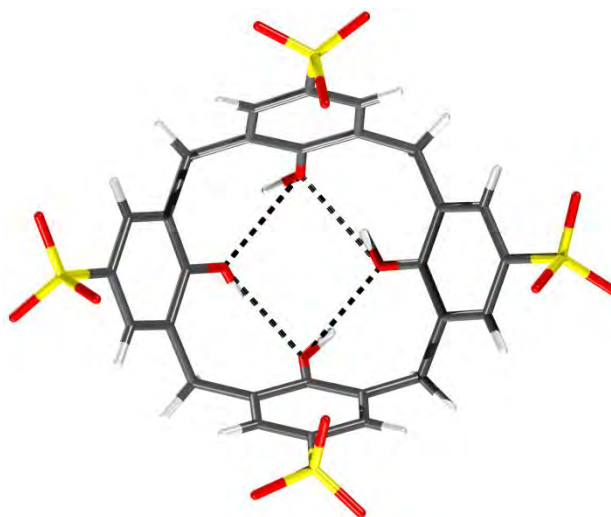
Cząsteczka kaliks[4]arenu jest konformacyjnie dość labilna. Znane są cztery podstawowe konformacje kaliks[4]arenu: stożkowa, częściowego stożka, 1,3-naprzenienna (*1,3-alternate*) oraz 1,2-naprzenienna (*1,2-alternate*) (Rys. 8). Konformacje te mogą przechodzić jedna w drugą dzięki rotacji grup arylowych wokół osi przechodzących przez atomy węgla związane z grupami metylenowymi. Nazwy poszczególnych konformacji odnoszą się do orientacji pierścieni kaliksarenu względem

siebie, na przykład w konformacji stożkowej wszystkie pierścienie fenolowe skierowane są ku górze (u-„up”, góra), a w częściowym stożku trzy skierowane są w górę i jeden w dół (d-„down”, dół).



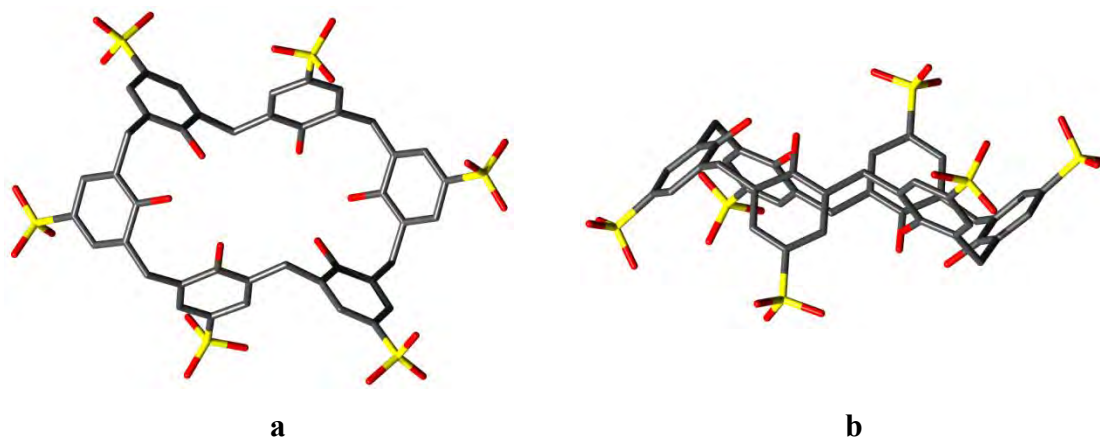
Rys. 8. Konformacje kaliks[4]arenu; (a) stożek (u,u,u,u); (b) częściowy stożek (u,u,u,d); (c) 1,3-naprzemienna (u,d,u,d); (d) 1,2-naprzemienna (u,u,d,d).

Idealne, wyżej wymienione konformery wykazują symetrię, kolejno: C_{4v} , C_s , D_{2d} oraz C_{2h} , jednak konformacja oraz symetria rzeczywistych cząsteczek zwykle odbiegają od symetrii idealnych ze względu na zmiany torsyjne w orientacji pierścieni, na przykład kaliksareny w konformacji stożkowej często ulegają „spłaszczeniu” a ich symetria zbliża się do C_{2v} , w której dwa naprzeciwległe pierścienie są niemalże równoległe, a pozostałe dwa zostają odchylone na zewnątrz. Widma protonowego jądrowego rezonansu magnetycznego (NMR) otrzymane dla kaliksarenów w roztworach wykazują, że związki te istnieją głównie w konformacji stożkowej, jednakże ich konformacja może zmieniać się w temperaturze pokojowej.²⁵ Kontrola nad konformacją cząsteczki kaliksarenu może być uzyskana przez wprowadzenie odpowiednio dużych podstawników w górnym lub dolnym obrzeżu kaliksarenu, w celu zatrzymania rotacji pierścieni. Giętkość cząsteczek może być również kontrolowana poprzez ich krystalizację, co pozwala na otrzymanie pożądanej konformacji kaliksarenu „unieruchomionej” w ciele stałym. Znaczną rolę w stabilizacji konformacji stożkowej kaliks[4]arenu odgrywają wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe O–H···O, które tworzą się na dolnym (*endo*) obrzeżu cząsteczki między sąsiednimi grupami hydroksylowymi (Rys. 9).

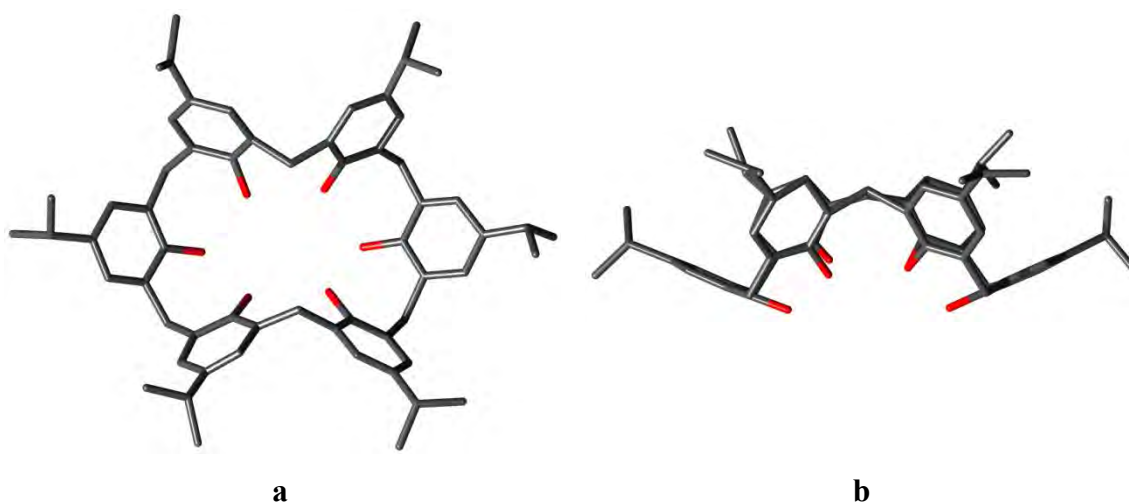


Rys. 9. Wewnętrzne wiązania wodorowe O–H···O w anionie *p*-sulfonowanego kaliks[4]arenu. [OROXEZ]²⁶

Cząsteczka kaliks[6]arenu może występować w ośmiu podstawowych²⁷ konformacjach typu „góra-dół”, ich nazwy to: zniekształcony stożek („*distorted cone*”),²⁸ ściśnięty stożek („*compressed cone*”),²⁹ spłaszczony stożek („*pinched cone*”),^{30,31} podwójny częściowy stożek („*double partial cone*”),³² („*winged*”),³³ 1,2,3-naprzemienna („*1,2,3-alternate*”),³⁴ 1,3,5-naprzemienna („*1,3,5-alternate*”) oraz 1,2,3-naprzemienna zniekształcona („*distorted 1,2,3-alternate*”).³¹ Kaliks[6]aren może przyjmować także inne nietypowe konformacje w zależności od sposobu podstawienia pierścienia makrocyklicznego, rozpuszczalnika użytego do procesu krystalizacji lub rodzaju kompleksowanej cząsteczki gościa. Największą stabilność wykazują konformacje: 1,2,3-naprzemienna oraz podwójnego częściowego stożka („*double partial cone*”) (Rys. 10), w której trzy sąsiadujące ze sobą pierścienie fenolowe tworzą częściowe stożki odwrócone o 180° względem głównej płaszczyzny cząsteczki (płaszczyzny odniesienia wyznaczonej przez atomy węgla grup metylenowych (Rys. 50)). Stabilna jest także konformacja spłaszczonego stożka („*pinched cone*”) (Rys. 11), w której wszystkie pierścienie fenolowe skierowane są w tym samym kierunku względem zdefiniowanej wcześniej płaszczyzny odniesienia.



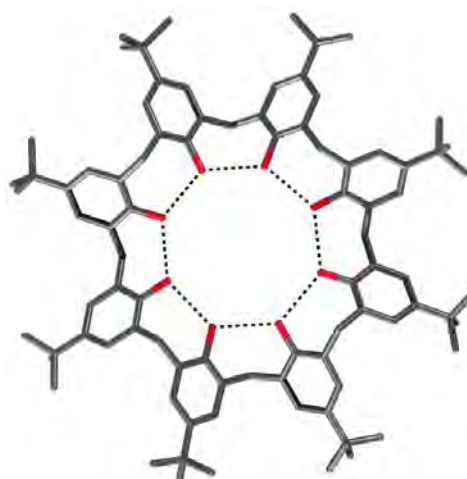
Rys. 10. Konformacja podwójnego częściowego stożka *p*-sulfonowanego kaliks[6]arenu (a) widok z góry, (b) widok z boku. [VUNHAN]³⁵



Rys. 11. Konformacja spłaszczonego stożka *p*-*i*-propylo kaliks[6]arenu (a) widok z góry, (b) widok z boku. [KAHJOS]³⁰

Znaczną rolę w stabilizacji tych konformacji odgrywają wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe O–H···O, występujące pomiędzy sąsiednimi grupami hydroksylowymi grup fenolowych.

Cząsteczka kaliks[8]arenu może występować w szesnastu podstawowych²⁷ konformacjach typu „góra-dół” oraz bardzo wielu innych nietypowych konformacjach w zależności od czynników, które wymieniono wyżej przy opisie konformacji kaliks[6]arenów. Najczęściej spotykaną dla kaliks[8]arenów, zarówno w roztworze, jak i w ciele stałym, jest konformacja plisowanej pętli („*pleated loop*”) (Rys. 12), stabilizowana wewnątrzcząsteczkowymi wiązaniami wodorowymi O–H···O pomiędzy grupami hydroksylowymi grup fenolowych.

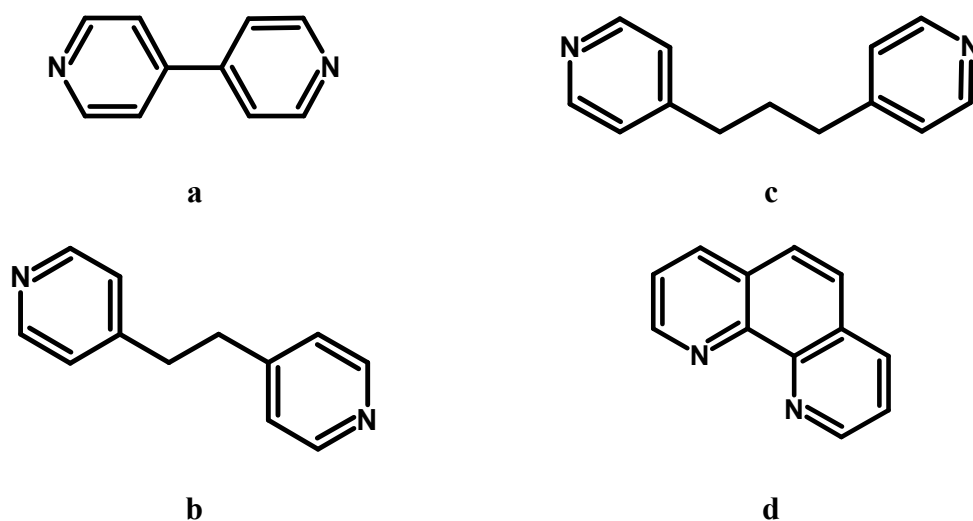


Rys. 12. Konformacja plisowanej pętli *p-t*-butylo kaliks[8]arenu [VARHAY].³⁶

Kaliksareny, ze względu na swoją różnorodność oraz mobilność konformacyjną, mają duże znaczenie jako receptory w rozpoznawaniu molekularnym. Dzięki temu, że zmieniają dynamicznie swój kształt przestrzenny, mogą ulegać preorganizacji, czyli przyjmować konformację zdolną do utworzenia kompleksu z określoną cząsteczką gościa dopasowaną, m.in. do jego kształtu i charakteru chemicznego.

2.3 Cząsteczki gościa

W niniejszej pracy badana była zdolność tworzenia kompleksów supramolekularnych typu gość-gospodarz przez *p*-sulfonowane kaliks[*n*]areny z następującymi cząsteczkami: 4,4'-bipirydyną (**BP**), 1,2-bis(4-pirydylo)-etanem (**BPE**), 1,3-bis(4-pirydylo)-propanem (**BPP**) i 1,10-fenantroliną (**Phen**), (Rys. 13).



Rys. 13. Wzory strukturalne: (a) 4,4'-bipirydyna; (b) 1,2-bis(4-pirydylo)-etan; (c) 1,3-bis(4-pirydylo)-propan; (d) 1,10-fenantrolina.

W cząsteczce 4,4'-bipirydyny może zachodzić obrót pierścieni pirydynowych względem łączącego je pojedynczego wiązania C–C. Giętkie cząsteczki gościa 1,2-bis(4-pirydylo)-etan, 1,3-bis(4-pirydylo)-propan mogą oddziaływać z cząsteczkami supramolekularnego gospodarza wymuszając zmiany konformacyjne receptora jednocześnie same zmieniając swoją konformację. Jest to tzw. wzajemnie dopasowanie obserwowane wcześniej między innymi w roztworach kompleksów *p*-sulfonowanego kaliks[8]arenu i fotolabilnego prekursora choliny.³⁷ Z kolei 1,10-fenantrolina, to cząsteczka płaska i sztywna, która nie podlega zmianom konformacyjnym, ale może mieć wpływ na zmiany konformacyjne giętkich cząsteczek, z którymi współtworzy kompleks supramolekularny.

2.4 *p*-Sulfonowane kaliks[*n*]areny

p-Sulfonowane kaliks[*n*]areny ($n = 4, 6, 8$) są to anionowe, bardzo dobrze rozpuszczalne w wodzie pochodne kaliks[*n*]arenu, będące supramolekularnymi gospodarzami i „cegiełkami” w inżynierii krystalicznej. Zarówno w roztworze, jak i w ciele stałym, tworzą one szereg kompleksów z polarnymi i niepolarnymi cząsteczkami oraz/lub z metalami. Ważną cechą tych związków jest zdolność do krystalizacji. Wykorzystywane są do otrzymywania różnorodnych supramolekularnych połączeń oraz architektur takich jak dwuwarstwy,³⁸ kapsułki molekularne,^{39,40,41,42} polimery stabilizowane wiązaniami wodorowymi, jedno, dwu lub trójwymiarowe polimery koordynacyjne,^{40,43,44,45} motywy typu „ferris wheel”⁴⁶ oraz „Russian doll”,^{39,47} upakowania mające kształt helisy („helical arrays”),⁴⁸ kanały wypełnione wodą,⁴⁹ dwuwymiarowe materiały porowate⁵⁰ a także nanometrowej średnicy kule lub rurki.^{41,51}

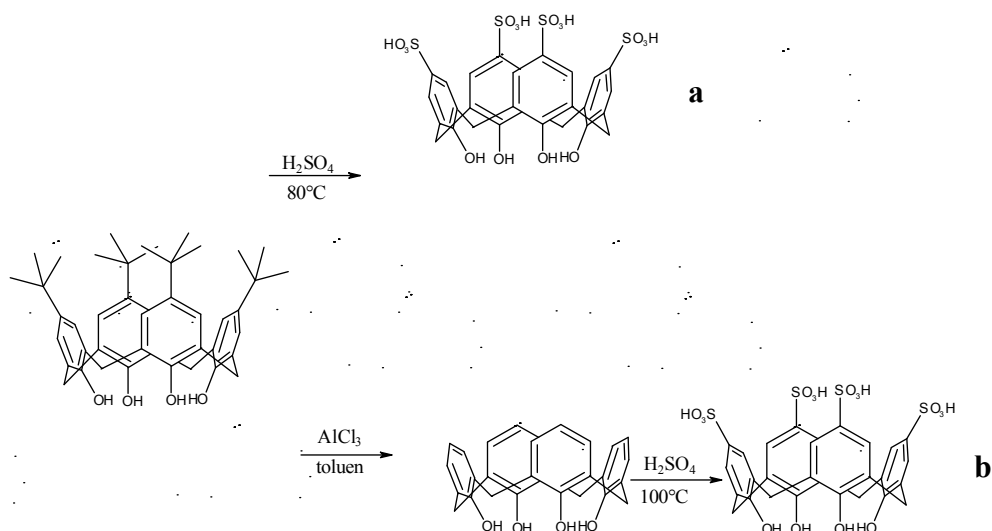
p-Sulfonowane kaliks[*n*]areny są przedmiotem badań w dziedzinach takich jak: chemia supramolekularna, inżynieria krystaliczna, techniki separacyjne,^{52,53} biochemia.⁵⁴ Mogą mieć zastosowanie w katalizie i w transporcie jonów,^{55,56,57} pełnić rolę surfaktantów do stabilizacji nanocząstek lub czynnika kompleksującego białka. Ponadto, związki te posiadają również własną aktywność biologiczną. Wykazano, że mają one właściwości przeciwzakrzepowe,⁵⁸ antywirusowe^{59,60} oraz zdolność inhibicji enzymów.⁶¹ Biologiczna aktywność *p*-sulfonowanych kaliks[*n*]arenów wzrasta wraz z powiększaniem się ich makrocyclicznego pierścienia. Dodatkowo związki

te wykazują duże selektywne powinowactwo do cząsteczek aminokwasów,^{62,63} peptydów,⁶⁴ wiążą się z białkami wchodzącymi w skład albumin osocza^{65,66} oraz z proteinami prionów.⁶⁷ Fakt, że cząsteczki kaliksarenow oddziałują z białkami prionów może być wykorzystany w detekcji chorobotwórczych form prionów,⁶⁸ odpowiedzialnych za neurodegeneracyjne choroby takie jak Bovine Spongiform Encephalitis (BSE - gąbczasta encefalopatia bydła, nazywana chorobą szalonych krów), scrapie (trzęsawka, kołowaczna, kuru) oraz choroba Creutzfeldta-Jakoba.⁶⁹ Wzmocnienie detekcji prionów rośnie wraz ze wzrostem wielkości pierścienia makrocyclicznego kaliksarenu.

Dzięki rozpuszczalności w wodzie, *p*-sulfonowane kaliks[*n*]areny są interesującymi związkami ze względu na możliwość zastosowania ich do projektowania systemów naśladujących naturalne procesy biologiczne. Związki te, dzięki obecności w ich strukturach hydrofobowych luk, mają zdolność wiązania w swym wnętrzu niepolarnych cząsteczek gościa.⁵²

2.4.1 Synteza *p*-sulfonowanych kaliks[*n*]arenow

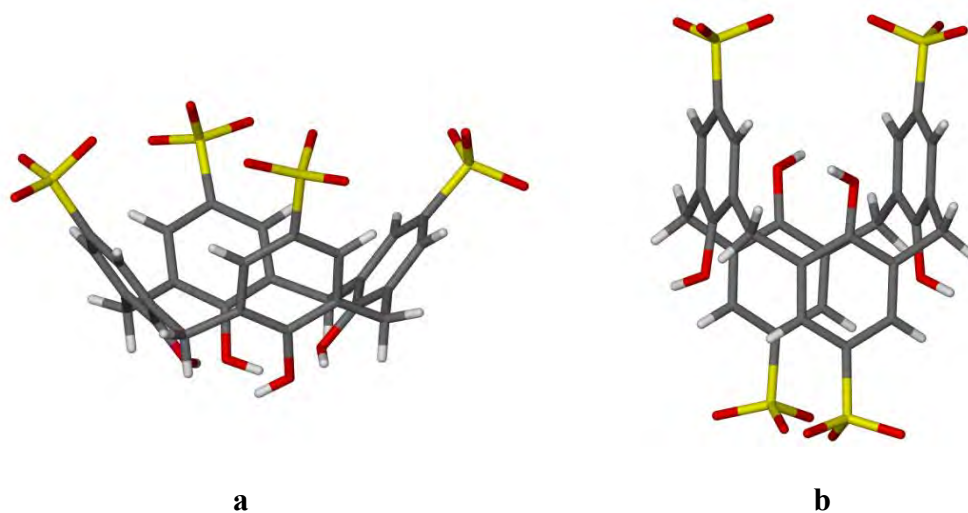
p-Sulfonowane kaliks[*n*]areny (*n* = 4, 6, 8) otrzymuje się najczęściej w reakcji sulfonowania *p*-H-kaliks[*n*]arenow (Rys. 14), opisanej po raz pierwszy przez Shinkai.^{70,71} Inną stosowaną reakcją jest bezpośrednie *ipso*-sulfonowanie *p*-*tert*-butylokaliks[*n*]arenu (Rys. 14). Reakcja *ipso*-sulfonowania jest prostsza niż metoda Shinkai, ale często daje niekompletne podstawienie i z tego powodu używana jest jedynie do otrzymywania pochodnych kaliks[8]arenu.



Rys. 14. Synteza *p*-sulfonowanego kaliks[4]arenu: (a) *ipso*-sulfonowanie; (b) sulfonowanie.

2.4.2 Charakterystyka strukturalna kompleksów *p*-sulfonowanego kaliks[4]arenu z pochodnymi pirydyny

Najmniejszym spośród *p*-sulfonowanych kaliks[*n*]arenów jest *p*-sulfonowany kaliks[4]aren (C4S). Jest to cząsteczka odpowiednia do tworzenia w ciele stałym supramolekularnych architektur o zróżnicowanej złożoności, od małych kompleksów inkluzyjnych po kapsuły mieszczące w swym wnętrzu cząsteczki, dimery lub jony gościa o różnej wielkości. W krystalograficznej bazie danych CSD (Cambridge Structural Database) zdeponowano do tej pory około 300 struktur krystalicznych zawierających jon *p*-sulfonowanego kaliks[4]arenu. We wszystkich oznaczonych strukturach makrocykliczne C4S przyjmują konformację stożkową (Rys. 15a), z wyjątkiem jonu *p*-sulfonowanego kaliks[4]arenu w kryształ o refkodzie BUCRIA,⁷² w którym kaliksaren przybiera konformację 1,3-naprzemienną (Rys. 15b). Konformacje 1,2-naprzemienna i częściowego stożka nie zostały do tej pory zaobserwowane dla *p*-sulfonowanego kaliks[4]arenu w ciele stałym.

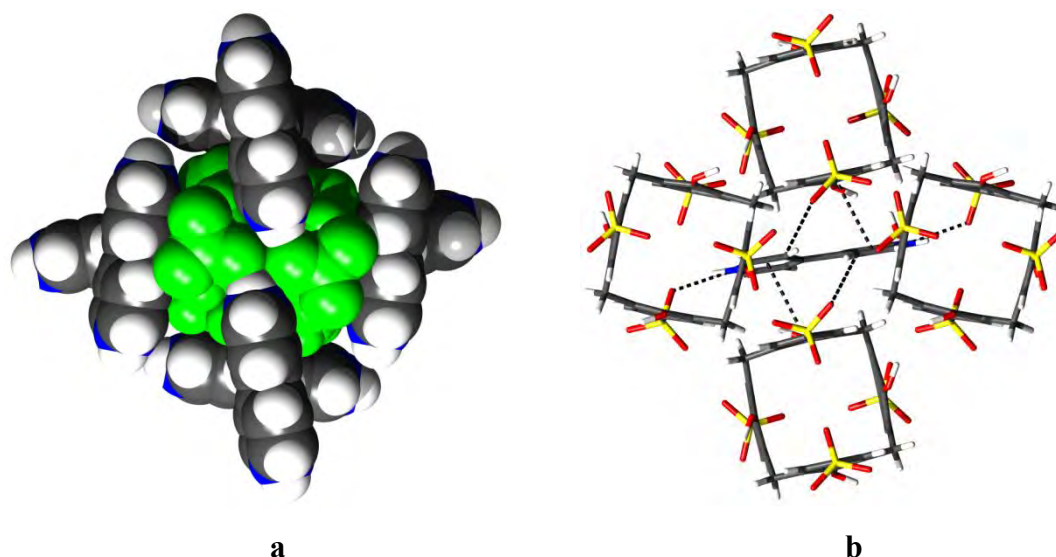


Rys. 15. Dwie konformacje obserwowane dla *p*-sulfonowanego kaliks[4]arenu w ciele stałym: (a) stożkowa; (b) 1,3-naprzemienna.

Konformacja stożkowa *p*-sulfonowanego kaliks[4]arenu stabilizowana jest wewnątrzcząsteczkowymi wiązaniami wodorowymi O–H···O występującymi pomiędzy grupami hydroksylowymi grup fenolowych. Zarówno górne jak i dolne obrzeże kaliksarenu w konformacji stożka posiada charakter hydrofilowy, natomiast znajdująca się pośrodku luka, zbudowana z pierścieni aromatycznych, ma charakter silnie hydrofobowy. Kompleksy supramolekularne tworzone przez *p*-sulfonowany

kaliks[4]aren powstają w wyniku samoorganizacji w ciele stałym tworząc najczęściej dwuwarstwę.

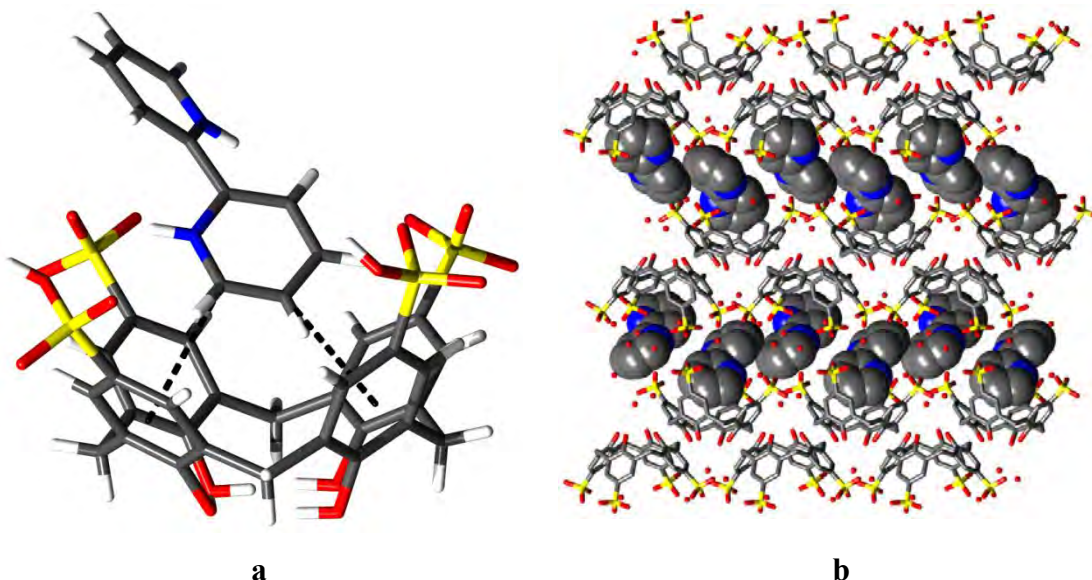
Tetraanion *p*-sulfonowanego kaliks[4]arenu występujący w konformacji 1,3-naprzemiennej znaleziony został jedynie w kryształach bezwodnej soli organicznej $C_{28}H_{20}O_{16}S_4^{4-} \cdot 2C_{10}H_{10}N_2^{2+}$ [BUCRIA],⁷² w której przeciwjonem jest dwukation 4,4'-bipirydyny. W tym przypadku nie tworzy się kompleks inkluzyjny, wewnątrz kaliksarenu nie ma wystarczająco dużo miejsca na pomieszczenie kationu gościa. Każdy anion *p*-sulfonowanego kaliks[4]arenu oddziałuje z ośmioma sąsiednimi anionami C4S za pomocą wiązań wodorowych O–H···O i C–H···O i jednocześnie jest otoczony ośmioma kationami BP (Rys. 16a). Cztery jony gościa oddziałują z kaliksarenem poprzez silne wiązania N–H···O, natomiast pozostałe cztery oddziałują z jonem C4S poprzez oddziaływania π – π oraz wiązania C–H···O. Każdy dwukation BP oddziałuje bezpośrednio z czterema anionami C4S (Rys. 16b).



Rys. 16. (a) Anion C4S (kolor zielony) otoczony ośmioma kationami BP; (b) kation BP interkalowany pomiędzy cztery aniony C4S. [BUCRIA]

p-Sulfonowany kaliks[4]aren z 2,2'-bipirydyną tworzy sól $C_{28}H_{22}O_{16}S_4^{2-} \cdot C_{10}H_{10}N_2^{2+} \cdot 7,5H_2O$ [FEBTAI]⁷³. W tym związku, cząsteczka C4S jest częściowo zdeprotonowana (ładunek -2) i występuje w konformacji stożkowej o symetrii C_{2v} , w której kąty dwuścienne pomiędzy przeciwległymi pierścieniami fenolowymi przyjmują wartości 61,9 i 80,1°. Dwukation gościa zainkludowany jest wewnątrz luki kaliksarenu (Rys. 17a) na głębokość 4,233 Å. Głębokość inkluzji rozumiana jest jako odległość pomiędzy płaszczyzną zdefiniowaną przez atomy węgla mostków metylenowych kaliksarenu a centroidem pierścienia 2,2'-bipirydyny zlokalizowanym

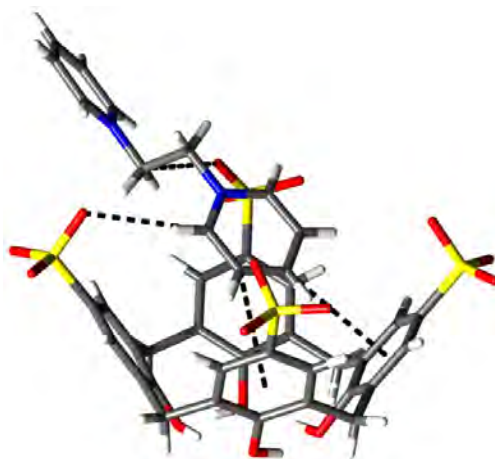
w luce makrocyklicznej (definicja głębokości inkluzji została przedstawiona w części eksperymentalnej niniejszej pracy). Kąt dwuścienny pomiędzy płaszczyzną zainkludowanego pierścienia 2,2'-bipirydyny a płaszczyzną zdefiniowaną przez atomy węgla mostków $-\text{CH}_2-$ kaliksarenu wynosi $48,9^\circ$.



Rys. 17. (a) Inkluzja dwukationu 2,2'-bipirydyny wewnątrz luki dwuanionu *p*-sulfonowanego kaliks[4]arenu; linią przerywaną zaznaczono oddziaływania $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$; **(b)** dwuwarstwowe upakowanie jonów i cząsteczek w kryształach, kationy 2,2'-bipirydyny przedstawione są za pomocą modelu czasowego. [FEBTAI]

Inkluzja kationu 2,2'-bipirydyny stabilizowana jest poprzez dwa oddziaływania $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$. Komplex **C4S** z 2,2'-bipirydyną wykazuje w kryształach typowe upakowanie dwuwarstwowe hydrofilowo-hydrofobowe (Rys. 17b). Kaliksareny w warstwach łączą się ze sobą poprzez oddziaływania $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$ pomiędzy atomem węgla mostka $-\text{CH}_2-$ jednego kaliksarenu a pierścieniem aromatycznym sąsiedniego **C4S**.

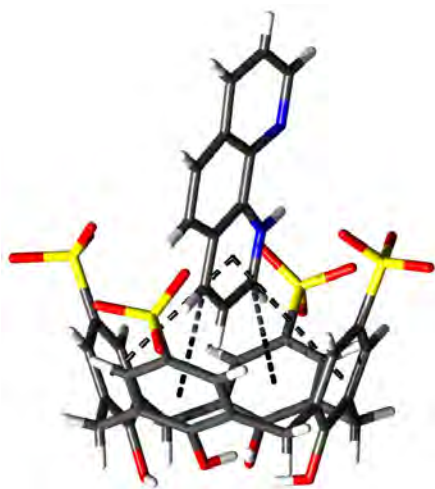
p-Sulfonowany kaliks[4]aren z 1,1'-etano-1,2-diyldipirydyną tworzy sól $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}_{16}\text{S}_4^{2-}\cdot\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2^{2+}\cdot 9,25\text{H}_2\text{O}$ [KARJOE].⁷⁴ W tym związku, cząsteczka **C4S** jest również częściowo zdeprotonowana i występuje w postaci dwuanionu o konformacji stożkowej, w której kąty dwuścienne pomiędzy przeciwległymi pierścieniami fenolowymi przyjmują wartości $67,1^\circ$ i $77,2^\circ$. Dwukation gościa zainkludowany jest wewnątrz luki kaliksarenu (Rys. 18) na głębokość $4,174 \text{ \AA}$. Kąt dwuścienny pomiędzy płaszczyzną zainkludowanego pierścienia 1,1'-etano-1,2-diyldipirydyny a płaszczyzną zdefiniowaną przez atomy węgla mostków $-\text{CH}_2-$ kaliksarenu wynosi $42,4^\circ$.



Rys. 18. Inkluzja dwukationu 1,1'-etano-1,2-diyldipirydyny wewnątrz luki dwuanionu *p*-sulfonowanego kaliks[4]arenu, linią przerywaną zaznaczono oddziaływania C–H···O i C–H··· π . [KARJOE].

Inkluzja kationu gościa wewnątrz luki makrocyklicznej **C4S** stabilizowana jest poprzez oddziaływania C–H···O pomiędzy atomami węgla z pierścienia heterocyklicznego oraz z grupy metylenowej kationu gościa a atomami tlenu grup sulfonowych **C4S**, a także oddziaływaniami C–H··· π pomiędzy atomami węgla z pierścienia heterocyklicznego kationu gościa a pierścieniami aromatycznymi anionu gospodarza. Związek supramolekularny KARJOE charakteryzuje się dwuwarstwowym upakowaniem jonów w ciele stałym. Kaliksareny w warstwach oddziałują poprzez wiązania C–H···O oraz oddziaływania π – π . Wzdłuż kierunku krystalograficznego [010] obserwowane są prostokątne kanały o wymiarach ok. $17,7 \times 8,6$ Å wypełnione cząsteczkami wody.

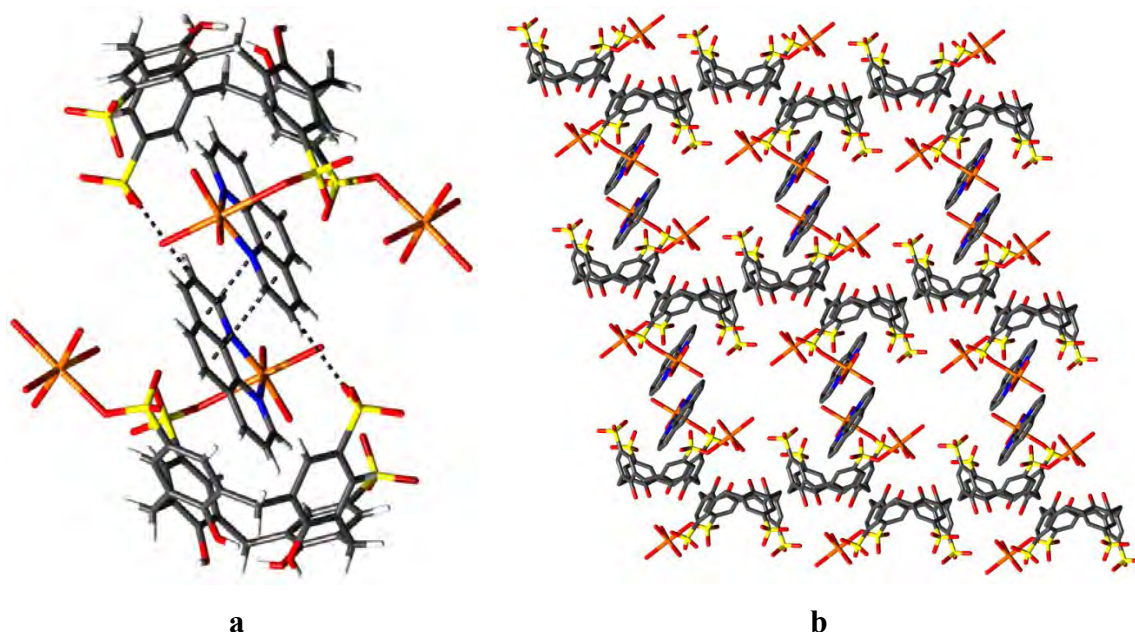
p-Sulfonowany kaliks[4]aren z 1,10-fenantroliną tworzy sól $C_{28}H_{20}O_{16}S_4^{4-} \cdot 4C_{12}H_9N_2^+ \cdot 9,5H_2O$ [REFZAE].⁷⁵ W tym związku, anion **C4S** występuje w konformacji stożkowej o symetrii C_{2v} , w której kąty dwuścienne pomiędzy przeciwległymi pierścieniami fenolowymi przyjmują wartości 40,4 i 89,5°. Monokation gościa zainkludowany jest wewnątrz luki kaliksarenu (Rys. 19) na głębokość 4,280 Å. Kąt dwuścienny pomiędzy płaszczyzną zainkludowanego pierścienia **Phen** a płaszczyzną odniesienia **C4S** wynosi 77,3°. Inkluzja kationu 1,10-fenantroliny stabilizowana jest dwoma wiązaniami wodorowymi C–H··· π oraz dwoma oddziaływaniami π – π . Aniony kaliksarenowe tworzą kapsułki, we wnętrzu których zlokalizowane są dimery **Phen**. Struktura kryształu [REFZAE] zostanie porównana do struktury kryształu **C4S–Phen3** w rozdziale 4.1.12.



Rys. 19. Inkluzja monokationu 1,10-fenantroliny wewnątrz luki tetraanionu *p*-sulfonowanego kaliks[4]arenu, linią przerywaną zaznaczono oddziaływania C–H···π oraz π–π. [REFZAE]

W bazie CSD zdeponowanych jest również szereg związków supramolekularnych utworzonych przez *p*-sulfonowany kaliks[4]aren, 1,10-fenantrolinę oraz jony metali. Przykładem takiego związku jest kryształ $[\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{S}_4\text{O}_{16}]^{4-} \cdot [\text{Cu}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+} \cdot [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+} \cdot 15,5\text{H}_2\text{O}$ [TISJOV].⁷⁶ W tym kryształu tetraanion **C4S** występuje w konformacji stożkowej o symetrii C_{2v} , w której kąty dwuścienne pomiędzy przeciwległymi pierścieniami fenolowymi wynoszą 46,4 i 82,9°. Cząsteczka fenantroliny, która w tym kryształu nie jest protonowana, koordynuje kation miedzi Cu^{2+} i jest zainkludowana wewnątrz luki kaliksarenu (Rys. 20a) na głębokość 4,053 Å. Kąt dwuścienny pomiędzy płaszczyzną zainkludowanego pierścienia **Phen** a płaszczyzną odniesienia kaliksarenu wynosi 59,0°. Inkluzja 1,10-fenantroliny wewnątrz pierścienia makrocyklicznego **C4S** stabilizowana jest za pomocą wiązania koordynacyjnego pomiędzy atomem tlenu grupy sulfonowej kaliksarenu a kationem miedzi, który tworzy jednocześnie wiązania koordynacyjne z atomami azotu **Phen**. W przeciwieństwie do omawianych wcześniej związków inkluzyjnych nie obserwuje się tutaj oddziaływań C–H···π oraz π–π pomiędzy **C4S** a **Phen**. Drugi jon miedzi, jest koordynowany przez atom tlenu należący do sąsiedniej grupy sulfonowej kaliksarenu. Cząsteczki **Phen** tworzą dimery (Rys. 20) stabilizowane oddziaływaniami π–π. W ten sposób tworzy się kapsułka kaliksarenowa zawierająca w swym wnętrzu dwa jony kompleksowe $[\text{Cu}(\text{Phen})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$. Można też przyjąć taką interpretację, że dimery **Phen** pełnią funkcję łącznika między dwoma/dwoma anionami/warstwami **C4S**. Dodatkowo, pomiędzy atomami węgla należącymi do zewnętrznych pierścieni cząsteczek fenantroliny zainkludowanych wewnątrz luki

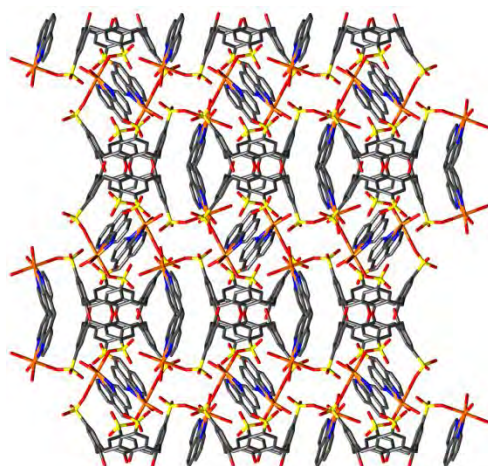
C4S a atomami tlenu grup sulfonowych należących do kaliksarenów położonych w sąsiedniej warstwie występują wiązania wodorowe C–H···O spajające dwie warstwy **C4S**. Upakowanie kryształu przedstawia (Rys. 20b).



Rys. 20. (a) Dimer Phen wchodzący w skład kompleksu $[\text{Cu}(\text{Phen})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ znajdujący się wewnątrz kapsułki kaliksarenowej. Na rysunku widać inkluzję cząsteczek fenantroliny wewnątrz luk tetraanionu *p*-sulfonowanego kaliks[4]arenu, linią przerywaną zaznaczono oddziaływania π – π oraz C–H···O. (b) Dwuwarstwowe upakowanie typu „zigzag” w kryształach [TISJOV].

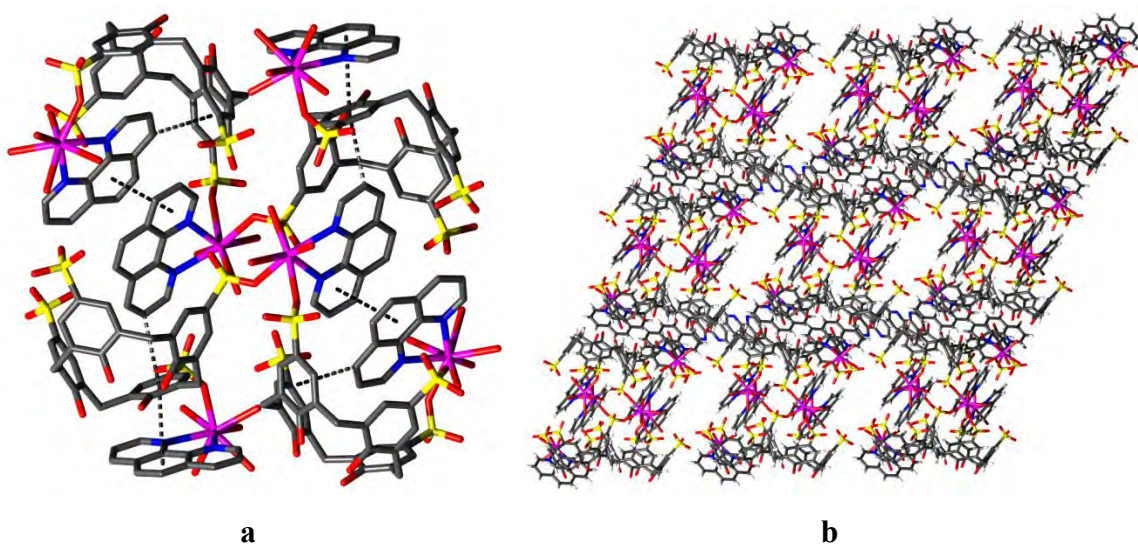
W omawianej strukturze pomiędzy „cegiełkami supramolekularnymi” tworzącymi kompleks znajdują się jednowymiarowe kanały wypełnione wodą. Objętość dostępna dla cząsteczek rozpuszczalnika wynosi ok. 31% objętości komórki elementarnej.

Podobna konformacja **C4S**, motywy strukturalne oraz sposób upakowania cząsteczek oraz jonów występują w kryształach $[\text{C}_{28}\text{H}_{19}\text{S}_4\text{O}_{16}]^{5-} \cdot [\text{Cu}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]^+ \cdot [\text{Cu}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+} \cdot [\text{Cu}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+} \cdot 11,6\text{H}_2\text{O}$ [TISJIP],⁷⁶ $[\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{S}_4\text{O}_{16}]^{4-} \cdot [\text{Cu}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+} \cdot [\text{Cu}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})]^{2+} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [COMFUG],⁷⁷ a także w związku $[\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{S}_4\text{O}_{16}]^{4-} \cdot 2[\text{Cu}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+} \cdot 5,9\text{H}_2\text{O}$ [COMFOA],⁷⁷ z tym, że w tym ostatnim obserwowane jest upakowanie warstwowo kolumnowe (Rys. 21).



Rys. 21. Warstwowo-kolumnowe upakowanie jonów i cząsteczek w kryształach $[\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{S}_4\text{O}_{16}]^{4-} \cdot 2[\text{Cu}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+} \cdot 5,9\text{H}_2\text{O}$ [COMFOA].

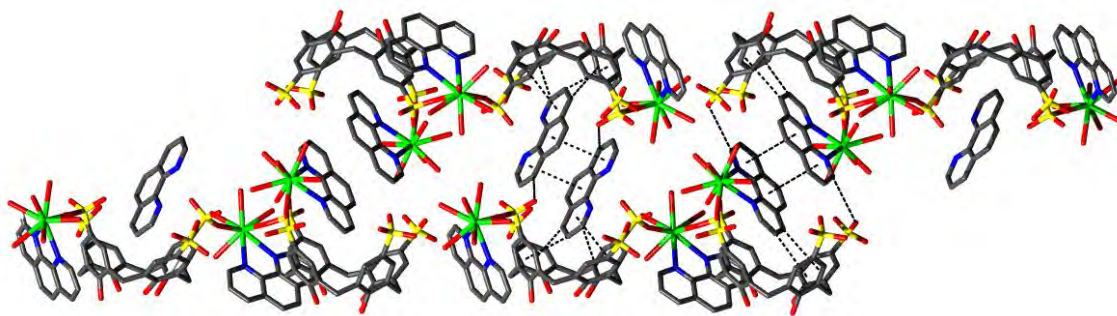
W dwóch izostrukтурalnych kompleksach supramolekularnych $[\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{S}_4\text{O}_{16}]^{4-} \cdot [\text{C}_{28}\text{H}_{19}\text{S}_4\text{O}_{16}]^{5-} \cdot 2[\text{Ln}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+} \cdot [\text{Ln}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ {Ln = Gd, Tb; $n = 12,5$ i $13,5$ } [IFIWAW oraz IFIWEA]⁷⁸ *p*-sulfonowanego kaliks[4]arenu, z 1,10-fenantroliną oraz trójwartościowymi jonami lantanowców gadolinem i terbem, konformacja kaliksarenu oraz sposób inkluzji cząsteczki fenantroliny wewnątrz luki makrocyklicznej C4S są podobne jak w strukturach TISJIP oraz TISJOV. Różnica pomiędzy kryształami TISJIP i TISJOV, a IFIWAW i IFIWEA polega na tym, że w dwóch ostatnich dimery **Phen** są zamknięte w podwójnych kapsułkach kaliksarenowych (Rys. 22a).



Rys. 22. (a) Podwójna kapsułka utworzona przez podjednostkę $\text{Gd}_6(\text{Phen})_6(\text{C}4\text{S})_4(\text{H}_2\text{O})_{26}$. Cząsteczki fenantroliny koordynują jony gadolinu, cztery cząsteczki Phen są zlokalizowane w lukach C4S i tworzą dimery Phen_2 stabilizowane oddziaływaniami π -stackingowymi, linią przerywaną zaznaczono oddziaływania π - π oraz $\text{C}-\text{H} \cdots \pi$. (b) Upakowanie podwójnych kapsulek w kryształach IFIWAW – falowane warstwy.

Przedstawione układy supramolekularne powstają dzięki wiązaniom koordynacyjnym występującym pomiędzy atomami tlenu grup sulfonowych **C4S**, jonami lantanowca i atomami azotu **Phen**. Dodatkowo są one stabilizowane poprzez oddziaływania π - π pomiędzy pierścieniami cząsteczek fenantrolin tworzących dimery oraz wiązania wodorowe $C-H \cdots \pi$ pomiędzy atomami węgla zainkludowanych cząsteczek **Phen** a pierścieniami aromatycznymi **C4S**. Podwójne kapsułki łączą się w łańcuchy poprzez oddziaływania π - π pomiędzy środkowymi pierścieniami niezainkludowanych cząsteczek **Phen** a pierścieniami aromatycznymi **C4S**. Pomiedzy pierścieniami aromatycznymi kaliksarenów w sąsiednich łańcuchach występują oddziaływania π - π tworząc pofalowane warstwy (Rys. 22b).

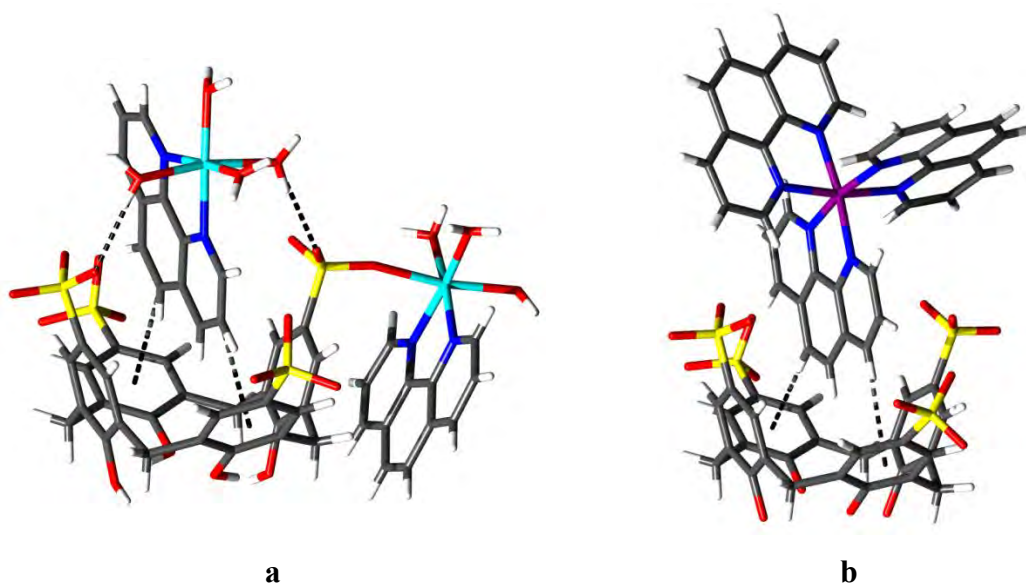
W kolejnych dwóch izostrukuralnych kompleksach koordynacyjnych $[C_{28}H_{20}S_4O_{16}]^{4-} \cdot [C_{28}H_{19}S_4O_{16}]^{5-} \cdot 2[Ln(C_{12}H_8N_2)(H_2O)_6]^{3+} \cdot [Ln(C_{12}H_8N_2)(H_2O)_5]^{3+} \cdot C_{12}H_8N_2 \cdot 32H_2O$ {Ln = Nd, Ce} [GUPTUH i GUPVAP]⁷⁹ występują jednocześnie dwa różne kompleksy inkluzyjne. W jednym cząsteczka fenantroliny zainkludowana razem z kationem lantanowca wewnątrz tetraanionu kaliksarenowego tworzy, razem z jedną z grup sulfonowych kaliksarenu, wiązania koordynacyjne z tym kationem. W drugim, w pentaanionie **C4S** znajduje się izolowana nieprotonowana cząsteczka **Phen**. Inkluzyjne cząsteczki **Phen** w pierwszym kompleksie stabilizowana jest dodatkowo dwoma wiązaniami $C-H \cdots \pi$ występującymi pomiędzy atomami węgla cząsteczek **Phen** a pierścieniami aromatycznymi tetraanionu **C4S**. W drugim kompleksie, izolowana cząsteczka fenantroliny oddziałuje z pentaanionem **C4S** poprzez wiązanie wodorowe $C-H \cdots O$ pomiędzy atomem węgla należącym do heterocyklicznego pierścienia **Phen** a atomem tlenu grupy sulfonowej kaliksarenu, wiązania $C-H \cdots \pi$ występujące pomiędzy atomami węgla cząsteczek **Phen** a pierścieniami aromatycznymi **C4S** oraz poprzez oddziaływania π - π pomiędzy heterocyklicznym pierścieniem cząsteczki **Phen** a pierścieniem aromatycznym **C4S**. Zarówno tetraanion, jak i pentaanion **C4S** występują w konformacji stożkowej o symetrii C_{2v} , w której kąty dwuścienne pomiędzy przeciwległymi pierścieniami fenolowymi mają wartości 66,7 i 76,3° (tertaanion) oraz 50,0 i 80,5° (pentaanion). Oba kompleksy inkluzyjne, poprzez krystalograficzne centrum symetrii oddziałują z drugim identycznym kompleksem tworząc kapsułki stabilizowane oddziaływaniami π - π pomiędzy cząsteczkami **Phen**. Kapsułki, położone naprzemiennie, połączone są ze sobą poprzez metal lantanowca koordynowany przez atomy tlenu grup sulfonowych sąsiednich kaliksarenów. W ten sposób powstaje jednowymiarowy łańcuch kapsulek (Rys. 23).



Rys. 23. Jednowymiarowy łańcuch kapsulek w kryształach GUPTUH i GUPVAP, linią przerywaną zaznaczono oddziaływania π - π , C-H \cdots π oraz C-H \cdots O.

W kryształach GUPTUH i GUPVAP występuje warstwowe upakowanie cząsteczek i jonów.

Z kolei w kompleksach supramolekularnych $[\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{S}_4\text{O}_{16}]^{4-} \cdot [\text{Zn}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} \cdot [\text{Zn}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+} \cdot 10,7\text{H}_2\text{O}$ [MOHFIZ],⁸⁰ $[\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{S}_4\text{O}_{16}]^{4-} \cdot 2[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3]^{2+} \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ i $[\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{S}_4\text{O}_{16}]^{4-} \cdot [\text{C}_{28}\text{H}_{19}\text{S}_4\text{O}_{16}]^{5-} \cdot 4[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3]^{2+}$ [Na(C₁₂H₈N₂)(H₂O)₄]⁺·22H₂O [QOZJEU i QOZJIY]⁸¹ nie występują kapsułki supramolekularne, tworzą się jedynie związki inkluzyjne gość-C4S o stechiometrii 1:1, przy czym zainkludowany gość jest jonem koordynacyjnym. (Rys. 24).



Rys. 24. Inkluzja kationów gościa wewnątrz luki *p*-sulfonowanego kaliks[4]arenu. Jonami gościa są: (a) kompleks $[\text{Zn}(\text{Phen})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ w kryształach MOHFIZ; (b) kompleks $[\text{Ni}(\text{Phen})_3]^{2+}$ w kryształach QOZJEU i QOZJIY. Linią przerywaną zaznaczono oddziaływania C-H \cdots π oraz O-H \cdots O.

W przypadku kryształów QOZJEU i QOZJIY inkluzja kationu gościa wewnątrz luki kaliksarenu stabilizowana jest głównie słabymi oddziaływaniami C-H \cdots π pomiędzy atomami węgla zainkludowanej cząsteczki **Phen** a pierścieniami

aromatycznymi **C4S**, natomiast w kryształach MOHFIZ, wiązaniami wodorowymi O–H···O pomiędzy cząsteczkami wody koordynującej jony cynku a atomami tlenu grup sulfonowych **C4S** oraz słabymi oddziaływaniami C–H··· π pomiędzy atomami węgla cząsteczki **Phen** a pierścieniami aromatycznymi **C4S**. W strukturach tych aniony kaliksarenowe przyjmują konformację stożkową o symetrii C_{2v} . Kąty dwuścienne pomiędzy przeciwległymi pierścieniami fenolowymi wynoszą 31,4 i 72,1° (MOHFIZ); 35,2 i 72,2° (QOZJEU); 38,4 i 68,2° (QOZJIY zarówno w tetraanionie, jak i pentaanionie). Cząsteczka fenantroliny jest zainkludowana we wnętrzu luki kaliksarenu na głębokość 4,394 Å (MOHFIZ); 4,664 Å (QOZJEU); 4,663 Å (QOZJIY zarówno w tetraanionie jak i pentaanionie). Kąt dwuścienny pomiędzy płaszczyzną zainkludowanego pierścienia **Phen** a płaszczyzną odniesienia kaliksarenu wynosi 82,1° (MOHFIZ); 86,1° (QOZJEU); 82,3° (QOZJIY zarówno dla tetraanionu, jak i pentaanionu). W kryształach MOHFIZ cegiełki supramolekularne samoorganizują się w warstwy, pomiędzy anionami **C4S** w warstwach znajdują się klastry wody (H₂O)₁₀. Kationy i aniony wchodzące w skład struktur QOZJEU i QOZJIY tworzą łańcuchy. W kryształach tych obserwuje się upakowanie warstwowo kanałowe. Kanały, o przybliżonych wymiarach 7,5×10,5 Å oraz 4×7 Å są wypełnione są cząsteczkami wody.

W izostrukuralnych metaloorganicznych kompleksach *p*-sulfonowanego kaliks[4]arenu i fenantroliny $2[C_{28}H_{20}S_4O_{16}]^{4-} \cdot [Ln(C_{12}H_8N_2)_2(H_2O)_3]^{3+} \cdot [Ln(C_{12}H_8N_2)_2(H_2O)_2]^{3+} \cdot 2M^+$, {M = (CH₃)₄N⁺, (C₂H₅)₄N⁺; Ln = Nd, Eu} [OGIYOT i OGIYUZ],⁸² makrocycliczne luki kaliksarenu nie są obsadzone przez płaskie kationy fenantroliny lecz sferyczne jony tetrametyloamoniowe lub tetraetyloamoniowe. Anion kaliksarenowy występuje w konformacji idealnie stożkowej, kąty dwuścienne pomiędzy przeciwległymi pierścieniami fenyłowymi wynoszą 64,8°. W strukturze można wyróżnić trójwymiarowe wzajemnie połączone puste mikrokanaly.

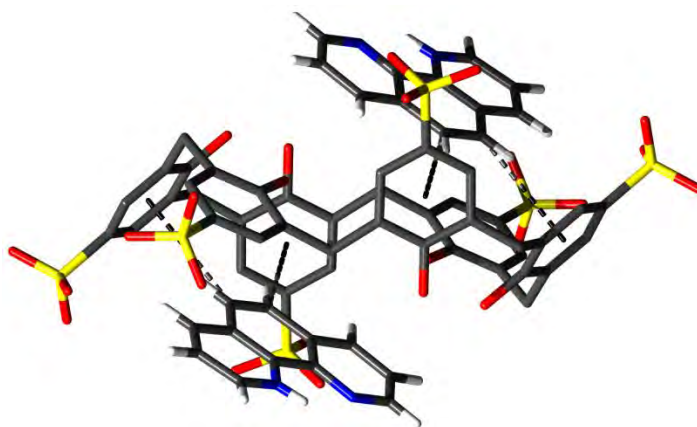
Związki supramolekularne *p*-sulfonowanego kaliks[4]arenu z płaskimi cząsteczkami takimi jak 8-hydroksychinolina,^{83,84} 8-aminochinolina,⁸³ 6-metoksychinolina,⁸⁵ pirydyna,⁸⁶ *N*-tlenek pirydyny⁸⁷ tworzą podobne motywy strukturalne do obserwowanych w kompleksach **C4S** z 1,10-fenantroliną. Cząsteczki gościa zainkludowane są wewnątrz luki kaliksarenu, który występuje w konformacji stożkowej o symetrii C_{2v} . Złożone kompleksy supramolekularne w formie kapsulek tworzą się tylko w przypadku kompleksów z 8-hydroksychinolimą, pirydyną i *N*-tlenkiem pirydyny. W kryształach większości wymienionych związków

obserwowane jest typowe upakowanie dwuwarstwowe. Wyjątek stanowi kompleks **C4S** z 6-metoksychinoliną, w którym kationy gościa tworzą jednowymiarowe wstęgi ułożone naprzemiennie z anionami **C4S**.

2.4.3 Charakterystyka strukturalna kompleksów *p*-sulfonowanego kaliks[6]arenu z pochodnymi pirydyny

W porównaniu z **C4S** cząsteczka *p*-sulfonowanego kaliks[6]arenu (**C6S**) jest większa i bardziej giętka, dzięki czemu może pełnić funkcję receptora dla kilku cząsteczek gościa jednocześnie, a anion **C6S** może przyjmować większy ładunek ujemny (-6 przy deprotonowaniu wszystkich grup sulfonowych). W krystalograficznej bazie danych CSD zdeponowano do tej pory 32 struktury krystaliczne zawierające jony *p*-sulfonowanego kaliks[6]arenu. Najczęściej spotykaną konformacją **C6S** jest konformacja podwójnego częściowego stożka (Rys. 10).

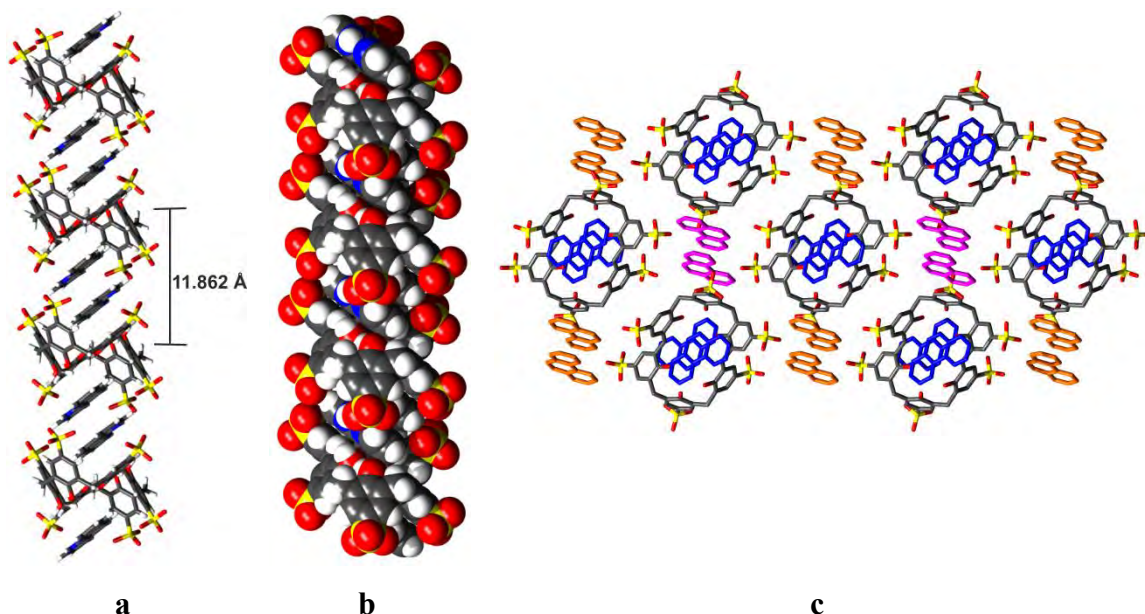
Z 1,10-fenantroliną, *p*-sulfonowany kaliks[6]aren tworzy sól $C_{42}H_{32}O_{24}S_6^{4-} \cdot 4C_{12}H_9N_2^+ \cdot 21H_2O$ [TIKVIT],⁸⁸ w której przyjmuje często spotykaną centrosymetryczną konformację podwójnego częściowego stożka, dostarczając tym samym dwa identyczne miejsca wiążące dla kationów fenantroliny. W efekcie powstaje kompleks inkluzyjny gość-gospodarz o stechiometrii 2:1 (Rys. 25). Kompleks stabilizowany jest oddziaływaniami C–H $\cdots\pi$ pomiędzy atomami węgla nieheterocyklicznego pierścienia kationu **Phen** a pierścieniami aromatycznymi **C4S**.



Rys. 25. Inkluzja monokationów **Phen** wewnątrz luk *p*-sulfonowanego kaliks[6]arenu w kryształach $C_{42}H_{32}O_{24}S_6^{4-} \cdot 4C_{12}H_9N_2^+ \cdot 21H_2O$. Linia przerywaną zaznaczono oddziaływania C–H $\cdots\pi$. [TIKVIT]

Każdy z kationów **Phen** zlokalizowanych w lukach kaliksarenu poprzez oddziaływania π - π tworzy dimery z położonym centrosymetrycznie kationem **Phen**. Centrosymetryczny kation jest zainkludowany jednocześnie wewnątrz luki sąsiedniego

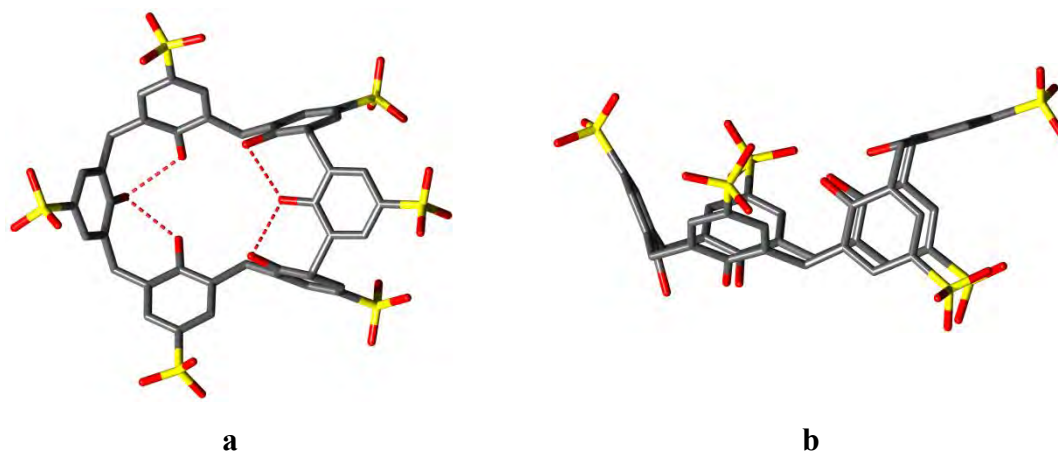
C4S. W ten sposób powstają dimery fenantroliny, zamknięte lukach utworzonych pomiędzy anionami C6S (Rys. 26a i Rys. 26b).



Rys. 26. (a, b) Kolumna utworzona przez polymer inkluzyjny złożony z anionów C6S oraz dimerów fenantroliny. (c) Upakowanie jonów w kryształ TIKVIT, widok wzdłuż krystalograficznej osi [100], cząsteczki rozpuszczalnika oraz atomy wodoru zostały pominięte dla większej przejrzystości rysunku.

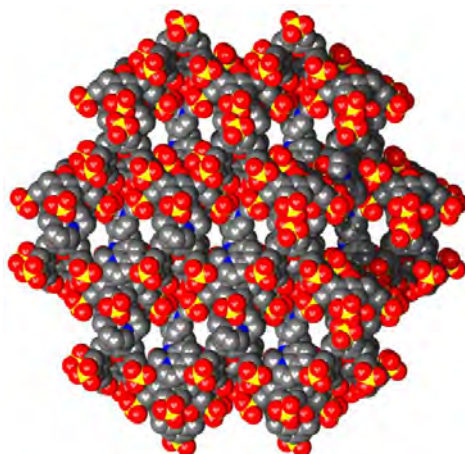
Jony tworzące opisany kompleks nie samoorganizują się w tradycyjną dwuwarstwę, tylko w równoległe kolumny wzdłuż krystalograficznej osi [100]. (Rys. 26c) Samoorganizacja jonów prowadzi do powstania dwóch symetrycznie niezależnych kolumn przy czym każda kolumna jednego typu jest otoczona przez cztery kolumny drugiego typu. Przestrzeń między kolumnami wypełniona są cząsteczkami wody oraz pozostałymi jonami **Phen**. Jony oraz cząsteczki nie tworzą w kryształ wyrażnych warstw hydrofobowo-hydrofilowych. Podobna konformacja C6S, motywy supramolekularne oraz upakowanie obserwowane są w kryształach kompleksów *p*-sulfonowanego kaliks[6]arenu z chinoliną [GIZXUJ]⁸⁴ oraz 8-hydroksychinoliną [GIZYAQ].⁸⁴

p-Sulfonowany kaliks[6]aren z czwartorzędową solą amoniową 1,10-fenantroliny $C_{15}H_{14}N_2^{2+}$ (6,7-dihydro-5*H*-[1,4]diazepino[1,2,3,4-*lmn*][1,10]fenantrol-4,8-diium), która nie jest płaskim jonem, tworzy kompleks supramolekularny $C_{42}H_{30}O_{24}S_6^{6-} \cdot 3C_{15}H_{14}N_2^{2+} \cdot 31,5H_2O$ [TIKVOZ],⁸⁸ w którym kaliksaren występuje w konformacji niesymetrycznego podwójnego częściowego stożka (Rys. 27), indukowanej przez kationy gościa, które są zlokalizowane w lukach anionowego gospodarza.



Rys. 27. Konformacja niesymetrycznego podwójnego częściowego stożka *p*-sulfonowanego kaliks[6]arenu; (a) widok z góry, (b) widok z boku. [TIKVOZ]

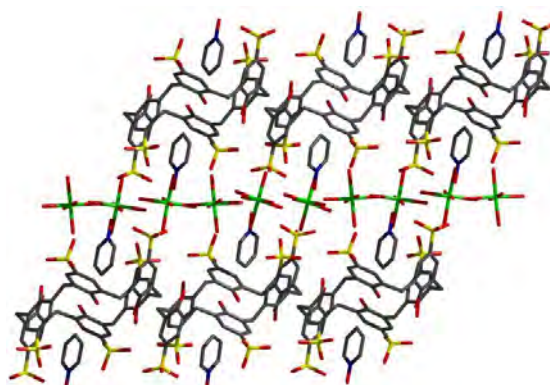
Jony w strukturze TIKVOZ ulegają samoorganizacji w układ przypominający „plaster miodu” (Rys. 28).



Rys. 28. Upakowanie jonów w kryształach TIKVOZ przedstawiające motyw „plastra miodu”, cząsteczki wody oraz atomy wodoru zostały pominięte dla większej przejrzystości rysunku.

p-Sulfonowany kaliks[6]aren również z *N*-tlenkiem pirydyny w obecności jonów lantanowców La^{3+} , Yb^{3+} i metalu przejściowego Ni^{2+} tworzy kompleksy inkluzyjne typu „gość-gospodarz”. We wszystkich tych kryształach *p*-sulfonowany kaliks[6]aren występuje w konformacji podwójnego częściowego stożka. W strukturze $[\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{O}_{24}\text{S}_6]^{6-} \cdot [3\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{NO} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [HAHYUL]⁸⁹ inkluzja cząsteczki *N*-tlenku pirydyny wewnątrz luki kaliksarenu stabilizowana jest trzema oddziaływaniami $\text{C}-\text{H} \cdots \pi$ pomiędzy atomami węgla *N*-tlenku pirydyny a każdym z pierścieni fenyłowych stożka kaliksarenu oraz trzema wiązaniami wodorowymi $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ pomiędzy atomem tlenu cząsteczki gościa i trzema atomami tlenu w sześciowodniowych jonach niklu. Anion C6S pełni tutaj rolę receptora w stosunku

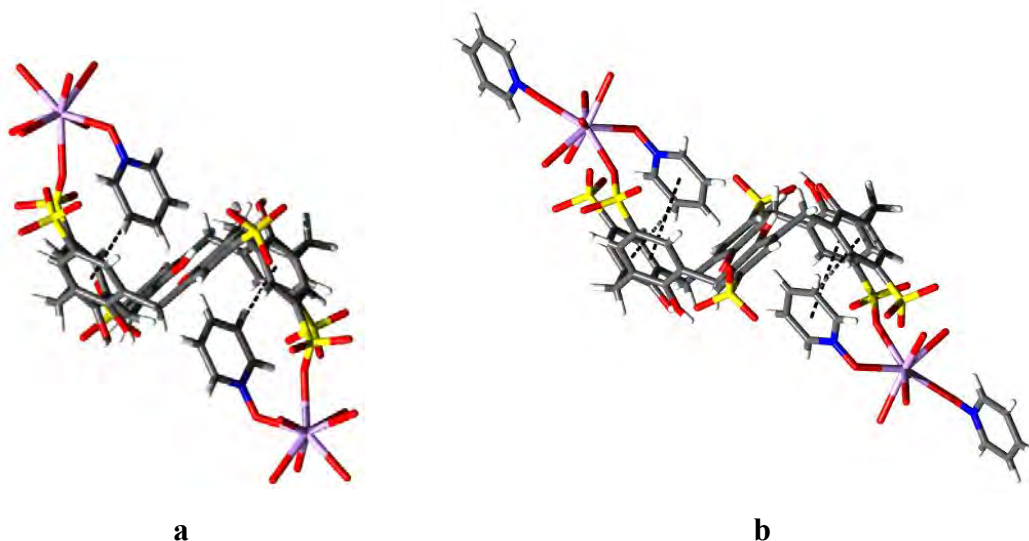
do dwóch cząsteczek *N*-tlenku pirydyny. Jony Ni^{2+} nie są koordynowane przez ligandy kaliksarenowe. Motywem strukturalnym związku supramolekularnego HAHYUL jest dwuwarstwa hydrofilowo-hydrofobowa. (Rys. 29)



Rys. 29. Dwuwarstwowe upakowanie jonów i cząsteczek w kryształach HAHYUL. Cząsteczki wody oraz atomy wodoru zostały pominięte dla większej przejrzystości rysunku.

Hydrofobową część dwuwarstwy stanowią pierścienie aromatyczne cząsteczek *N*-tlenku pirydyny znajdujące się w niepolarnych lukach kaliksarenów wraz z aromatycznymi pierścieniami C6S, natomiast warstwę hydrofilową tworzą polarne grupy N–O cząsteczek gościa, jony niklu, cząsteczki wody oraz grupy sulfonowe kaliksarenu.

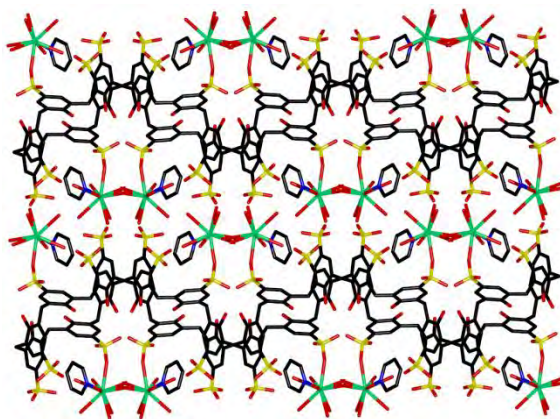
p-Sulfonowany kaliks[6]aren tworzy z *N*-tlenkiem pirydyny i jonami Yb^{3+} kryształy $[\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{O}_{24}\text{S}_6]^{6-} \cdot [\text{Yb}(\text{C}_5\text{H}_5\text{NO})(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \cdot [\text{Yb}(\text{C}_5\text{H}_5\text{NO})_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+} \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{NO} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ [ISERIH],⁹⁰ w których występują dwa niezależne kompleksy inkluzyjne (Rys. 30).



Rys. 30. Dwa krystalograficznie niezależne kompleksy inkluzyjne w kryształach ISERIH: (a) $[\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{O}_{24}\text{S}_6]^{6-} \cdot 2[\text{Yb}(\text{C}_5\text{H}_5\text{NO})(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ stabilizowany wiązaniem koordynacyjnym oraz oddziaływaniem C–H \cdots π ; (b) $[\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{O}_{24}\text{S}_6]^{6-} \cdot 2[\text{Yb}(\text{C}_5\text{H}_5\text{NO})_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$ stabilizowany wiązaniem koordynacyjnym oraz oddziaływaniami C–H \cdots π i π – π .

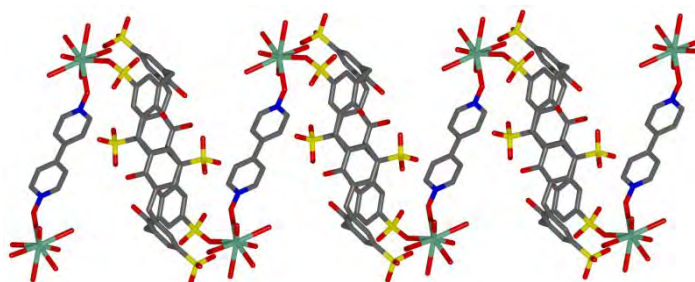
Inkluzja cząsteczek *N*-tlenku pirydyny wewnątrz luk makrocyclicznych **C6S** stabilizowana jest wiązaniami koordynacyjnymi pomiędzy atomami tlenu grup sulfonowych **C6S** a kationami iterbu tworzącymi jednocześnie wiązania koordynacyjne z atomami azotu *N*-tlenku pirydyny oraz poprzez oddziaływania C–H⋯ π pomiędzy atomami węgla cząsteczek gościa a pierścieniami **C6S**. Natomiast w przypadku kompleksu inkluzyjnego $[\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{O}_{24}\text{S}_6]^{6-} \cdot 2[\text{Yb}(\text{C}_5\text{H}_5\text{NO})_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$ rolę stabilizującą ten układ pełni również oddziaływanie π – π pomiędzy pierścieniami aromatycznymi cząsteczek gościa i gospodarza. Motywem strukturalnym kompleksu ISERIH jest dwuwarstwa stabilizowana oddziaływaniami O–H⋯O, C–H⋯ π , π – π . Każda z warstw składa się z innego typu kompleksów inkluzyjnych powiązanych ze sobą wiązaniami wodorowymi O–H⋯O.

Zamiana jonu metalu z Yb^{3+} na La^{3+} w układzie **C6S**/*N*-tlenek pirydyny/ metal skutkuje powstaniem zupełnie innej struktury krystalicznej o stechiometrii: $[\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{O}_{24}\text{S}_6]^{6-} \cdot 2[\text{La}(\text{C}_5\text{H}_5\text{NO})(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [HAHYIZ].⁸⁹ W tym kompleksie, inkluzja *N*-tlenku pirydyny wewnątrz luki makrocyclicznej **C6S** stabilizowana jest wiązaniem koordynacyjnym pomiędzy atomem tlenu grupy sulfonowej kaliksarenu a kationem lantanu tworzącym jednocześnie wiązanie koordynacyjne z atomem azotu *N*-tlenku pirydyny oraz poprzez oddziaływania π – π między pierścieniami aromatycznymi cząsteczki gościa i gospodarza. W ten sposób powstaje kompleks inkluzyjny gość-gospodarz o stechiometrii 2:1 podobny do kompleksu $[\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{O}_{24}\text{S}_6]^{6-} \cdot 2[\text{Yb}(\text{C}_5\text{H}_5\text{NO})(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ obserwowanego w kryształach ISERIH (Rys. 30a). Pomędzy kompleksami inkluzyjnymi tworzą się wiązania wodorowe O–H⋯O między atomami tlenu uwodnionych jonów lantanu a atomami tlenu grup sulfonowych kaliksarenu, tworząc łańcuchy, natomiast pomiędzy pierścieniami aromatycznymi sąsiednich kaliksarenów występuje oddziaływanie π – π . Motywem strukturalnym w kryształach HAHYIZ jest pofałdowana dwuwarstwa (Rys. 31).



Rys. 31. Upakowanie jonów i cząsteczek w kryształach HAHYIZ – motyw pofalowanej dwuwarstwy. Cząsteczki wody oraz atomy wodoru zostały pominięte dla większej przejrzystości rysunku.

p-Sulfonowany kaliks[6]aren z *N,N'*-dwutlenkiem 4,4'-dipirydyny i jonami Eu^{3+} tworzy polimer koordynacyjny $[\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{O}_{24}\text{S}_6]^{6-} \cdot [\text{Eu}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \cdot [(\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_6)]^{3+} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [HAHYOF],⁸⁹ w którym C6S występuje w konformacji podwójnego częściowego stożka. W tym kryształach, cząsteczka *N,N'*-dwutlenku 4,4'-dipirydyny i anion C6S nie tworzą kompleksu inkluzyjnego. Pochodna dipirydyny tworzy kompleks koordynacyjny z dwoma uwodnionymi jonami europu Eu^{3+} , które jednocześnie są koordynowane przez atomy tlenu grup sulfonowych dwóch różnych jonów *p*-sulfonowanego kaliks[6]arenu. W ten sposób tworzy się łańcuch polimeru koordynacyjnego typu „zigzag” (Rys. 32).



Rys. 32. Wieloskładnikowy polimer koordynacyjny typu „zigzag” utworzony przez *p*-sulfonowany kaliks[6]aren, *N,N'*-dwutlenek 4,4'-dipirydyny i uwodnione jony europu w kryształach HAHYOF.

Sąsiednie łańcuchy polimeru koordynacyjnego są połączone wiązaniami wodorowymi $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ pomiędzy ligandami H_2O uwodnionych jonów Eu^{3+} a grupami sulfonowymi kaliksarenów. Pomędzy anionami kaliksarenów występują oddziaływania $\pi-\pi$. Cała struktura wykazuje upakowanie dwuwarstwowe. Cząsteczki *N,N'*-dwutlenku 4,4'-dipirydyny, uwodnione jony europu oraz grupy sulfonowe kaliksarenów znajdują się w warstwach hydrofilowych. W skład części hydrofobowej wchodzi szkielety C6S.

W każdej z hydrofobowych luk kaliksarenowych rezyduje jedna cząsteczka wody. Inkluzja ta możliwa jest dzięki oddziaływaniom O–H··· π pomiędzy atomem tlenu cząsteczki wody a pierścieniem aromatycznym kaliksarenu.

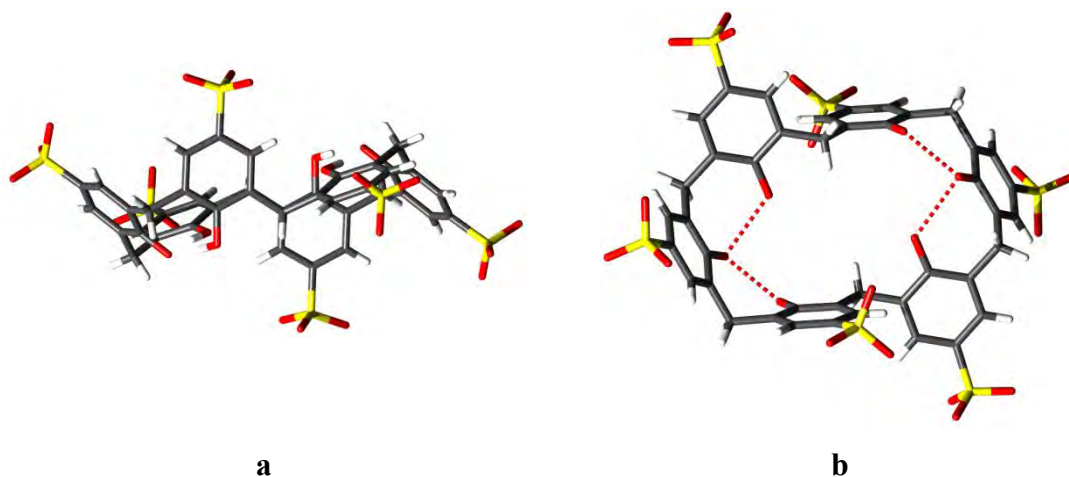
W literaturze opisane są również kompleksy supramolekularne utworzone przez *p*-sulfonowany kaliks[6]aren, 1,10-fenantrolinę oraz jony metali. Jednym z nich jest kompleks $[\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{O}_{24}\text{S}_6]^{6-} \cdot 2[\text{Cu}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})]^{2+} \cdot [\text{Cu}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ [CONTUV],⁹¹ w którym kaliksaren występuje w konformacji spłaszczonego stożka (Rys. 33).



Rys. 33. Supramolekularny kompleks koordynacyjny [CONTUV], w którym kaliksaren występuje w konformacji spłaszczonego stożka. Atomy wodoru zostały pominięte ze względu na czytelność rysunku.

W kryształach tego kompleksu dwie grupy sulfonowe anionu kaliksarenowego dopełniają sferę koordynacyjną wokół jonów miedzi czterech kationów $[\text{Cu}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$. W ciele stałym tworzą się jednowymiarowe łańcuchy koordynacyjne, które dodatkowo oddziałują ze sobą poprzez wiązania wodorowe O–H···O oraz oddziaływania π – π . Aniony kaliksarenowe są ligandami koordynującymi cztery kationy miedzi. Izolowane jony koordynacyjne $[\text{Cu}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ wraz z cząsteczkami rozpuszczalnika zlokalizowane są w przestrzeniach pomiędzy łańcuchami.

W siedmiu innych metaloorganicznych związkach *p*-sulfonowanego kaliks[6]arenu i 1,10-fenantroliny anion **C6S** występuje w konformacji 1,2,3-naprzemiennej (Rys. 34).



Rys. 34. Konformacja 1,2,3-naprzemienna *p*-sulfonowanego kaliks[6]arenu w kryształach CUNZER.

W kompleksie supramolekularnym $[\text{C}_{42}\text{H}_{28}\text{O}_{24}\text{S}_6]^{8-} \cdot 4[\text{Cu}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2]^{2+} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ [CUNZER]⁹² anion **C6S** jest ligandem koordynującym cztery kationy miedzi, jednocześnie każdy kation Cu^{2+} tworzy kompleks koordynacyjny z dwiema cząsteczkami fenantroliny. Jednostki $[\text{C}_{42}\text{H}_{28}\text{O}_{24}\text{S}_6]^{8-} \cdot 4[\text{Cu}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2]^{2+}$ łączą się ze sobą poprzez oddziaływania π - π pomiędzy cząsteczkami **Phen**.

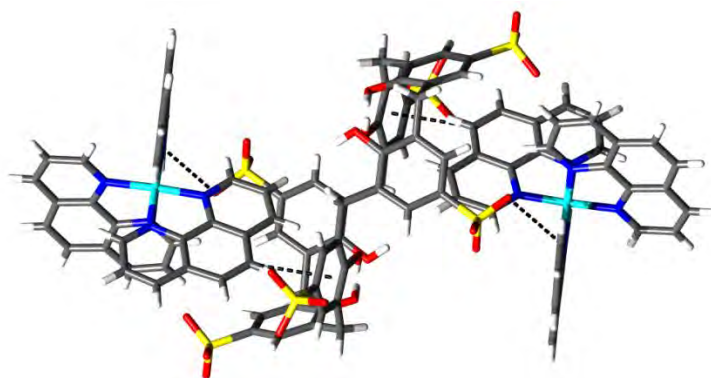
W supramolekularnym kompleksie $[\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{O}_{24}\text{S}_6]^{6-} \cdot 2[\text{Cu}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2]^{2+} \cdot [\text{Cu}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [CUNZOB]⁹² anion **C6S** jest ligandem koordynującym dwa kationy miedzi, każdy kation Cu^{2+} tworzy kompleks koordynacyjny z dwiema cząsteczkami fenantroliny. Jednostki te tworzą dwuwymiarową warstwę dzięki oddziaływaniom π - π pomiędzy aromatycznymi pierścieniami **C6S** a heterocyklicznymi pierścieniami **Phen**. Izolowane jony $[\text{Cu}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ są połączone ze sobą poprzez oddziaływania π - π pomiędzy pierścieniami **Phen** tworząc w ten sposób jednowymiarowe łańcuchy. Dzięki obecności wiązań $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ oraz oddziaływań $\text{C}-\text{H} \cdots \pi$ oraz π - π pomiędzy warstwami i łańcuchami, w kryształach CUNZOB powstaje trójwymiarowa sieć stabilizowana tymi oddziaływaniami.

p-Sulfonowany kaliks[6]aren z 1,10-fenantroliną, imidazolem oraz jonami Cu^{2+} tworzy dwa kompleksy supramolekularne $[\text{C}_{42}\text{H}_{28}\text{O}_{24}\text{S}_6]^{8-} \cdot 4[\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})]^{2+} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ [CUNYIU]⁹² oraz $[\text{C}_{42}\text{H}_{28}\text{O}_{24}\text{S}_6]^{8-} \cdot 2[\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]^{2+} \cdot 2[\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+} \cdot 13,3\text{H}_2\text{O}$ [CUNYOA].⁹² W pierwszym z nich anion **C6S** jest ligandem koordynującym, którego sześć grup sulfonowych tworzy wiązania koordynacyjne z ośmioma kationami miedzi. Jednocześnie każdy kation Cu^{2+} tworzy kompleks koordynacyjny z jedną cząsteczką fenantroliny, jedną cząsteczką imidazolu i jedną cząsteczką wody. Powstałe

w ten sposób kompleksy supramolekularne tworzą dwuwymiarowy polimer koordynacyjny. Polimeryczne warstwy oddziałują ze sobą poprzez wiązania wodorowe O–H···O oraz oddziaływania π – π tworząc trójwymiarową sieć.

W kryształach CUNYOA, anion **C6S** jest ligandem koordynującym sześć sześciokoordynacyjnych kationów miedzi. Jednostki te tworzą jednowymiarowe łańcuchy koordynacyjne, które następnie łączą się ze sobą poprzez wiązania wodorowe O–H···O i N–H···O oraz oddziaływania π – π tworząc trójwymiarową strukturę.

Samoorganizację podobną do obserwowanej w kryształach CUNYOA wykazują supramolekularne kompleksy *p*-sulfonowanego kaliks[6]arenu z 1,10-fenantroliną oraz jonami Zn^{2+} i Co^{2+} : $[C_{42}H_{30}O_{24}S_6]^{6-} \cdot [M(C_{12}H_8N_2)_2(H_2O)]^{2+} \cdot 2[M(C_{12}H_8N_2)_2]^{2+} \cdot nH_2O$ ($M = Zn^{2+}$ i $n = 29,9$) [CUNZAN]⁹² oraz ($M = Co^{2+}$ i $n = 29,6$) [CUNYUG].⁹² W innym związku *p*-sulfonowanego kaliks[6]arenu, 1,10-fenantroliny z jonami Co^{2+} : $[C_{42}H_{30}O_{24}S_6]^{6-} \cdot 2[Co(C_{12}H_8N_2)_3]^{2+} \cdot 2(H_3O)^+ \cdot 10,7H_2O$ [CUNZIV]⁹² anion kaliksarenowy nie tworzy wiązań koordynacyjnych z jonami metalu. Kationy Co^{2+} są koordynowane wyłącznie przez trzy cząsteczki **Phen** tworząc jony $[Co(C_{12}H_8N_2)_3]^{2+}$, które są zlokalizowane w lukach makrocyklicznych **C6S** tworząc kompleks inkluzyjny gość-gospodarz o stechiometrii 2:1 (Rys. 35). Inkluzję tę stabilizują słabe wiązania wodorowe C–H···O pomiędzy atomami węgla cząsteczek fenantroliny a atomami tlenu grup sulfonowych **C6S** i oddziaływania C–H··· π pomiędzy atomami węgla cząsteczek fenantroliny a pierścieniami aromatycznymi kaliksarenu.



Rys. 35. Kompleks inkluzyjny gość-gospodarz o stechiometrii 2:1 obserwowany w kryształach CUNZIV. Linia przerywaną zaznaczono oddziaływania C–H···O i C–H··· π .

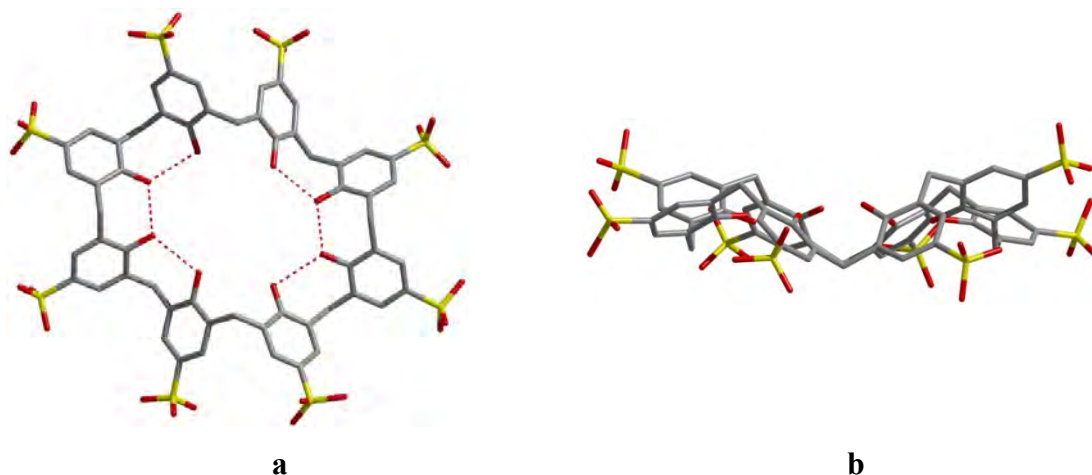
W kryształach CUNZIV występuje warstwowe upakowanie jonów, przy czym aniony **C6S** tworzą jedną warstwę, zaś kationy $[Co(C_{12}H_8N_2)_3]^{2+}$ stanowią drugą warstwę. Cząsteczki wody znajdują się w pobliżu grup sulfonowych **C6S**.

2.4.4 Charakterystyka strukturalna kompleksów *p*-sulfonowanego kaliks[8]arenu

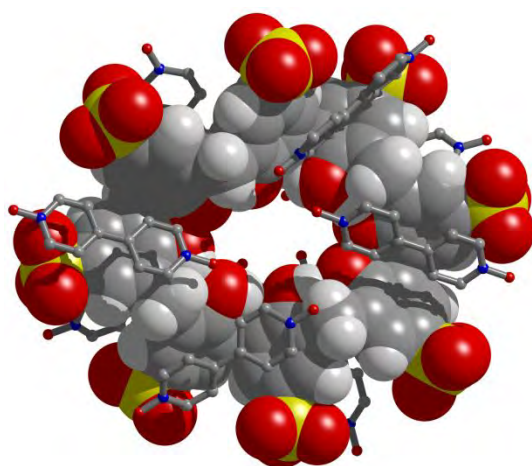
Struktury krystaliczne kompleksów tworzonych przez *p*-sulfonowany kaliks[8]aren są najmniej zbadane w porównaniu do kryształów kompleksów tworzonych przez **C4S** i **C6S**. W bazie CSD zdeponowano jak dotąd tylko 10 struktur, w których jednym ze składników jest **C8S**. Powodem tego są trudności w uzyskiwaniu monokryształów tych kompleksów oraz w przeprowadzaniu ich charakterystyki strukturalnej z zastosowaniem metod dyfrakcyjnych. *p*-Sulfonowany kaliks[8]aren jest znacznie większą i bardziej giętką cząsteczką w porównaniu do cztero- i sześcioczłonowych analogów, co sprawia, że ten związek makrocykliczny może przyjmować konformacje z utworzeniem znacznie większej luki molekularnej i, co za tym idzie, może tworzyć kompleksy molekularne z dużymi kulistymi cząsteczkami takimi jak np. fulereny⁹³ lub kompleksy metali o budowie zbliżonej do sferycznej.⁹⁴ Całkowita deprotonacja grup sulfonowych **C8S** prowadzi do uzyskania jonu o ładunku -8, tj. znacznie bardziej ujemnego w porównaniu z mniejszymi analogami. Różnice te powodują, że **C8S** wykazuje zdolność do tworzenia bardziej złożonych układów w porównaniu z **C4S** i **C6S**. *p*-Sulfonowany kaliks[8]aren ma średnicę około 3 nm lub większą, czyli porównywalną do małych protein i może służyć do konstruowania struktur imitujących układy biologiczne.⁹⁵

Pierwsze oznaczenie metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego struktury kompleksu, w którym jednym ze składników jest *p*-sulfonowany kaliks[8]aren, zostało wykonane w 2005 r. W tym supramolekularnym kompleksie *p*-sulfonowanego kaliks[8]arenu z *N,N'*-dwutlenkiem 4,4'-dipirydyny oraz kationami Eu^{3+} o składzie $\{[\text{C}_{56}\text{H}_{38}\text{O}_{32}\text{S}_8]^{10-} \cdot 0,33[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+} \cdot 2[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+} \cdot [\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \cdot 4,5\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\} \cdot 1,5\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [JAPQIB],⁹⁶ anion **C8S** występuje w konformacji plisowanej pętli, która nie ma zdefiniowanej typowej luki makrocyklicznej (Rys. 36).

W każdej z ośmiu fałd plisowanej pętli, powstałych poprzez skręcenie fragmentów aromatycznych względem głównej płaszczyzny pierścienia makrocyklicznego, z których cztery znajdują się po jednej, a cztery po drugiej stronie **C8S**, jest zlokalizowana cząsteczka *N,N'*-dwutlenku 4,4'-dipirydyny (Rys. 37).

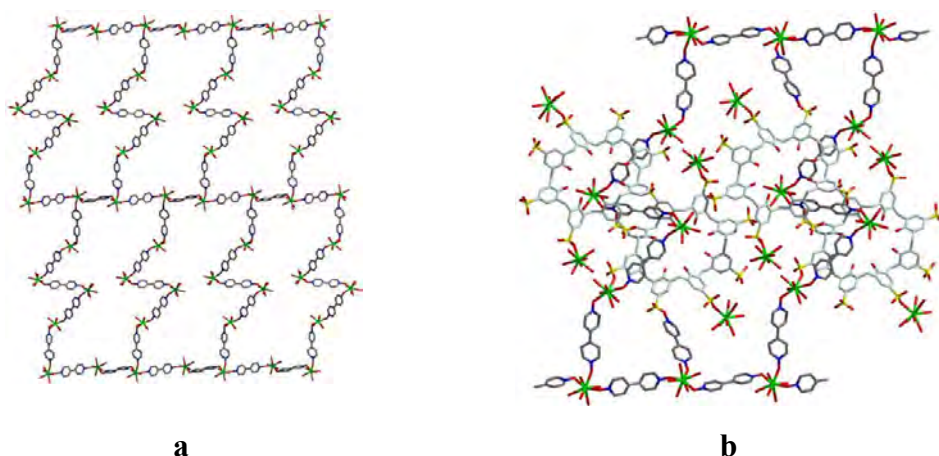


Rys. 36. Konformacja plisowanej pętli *p*-sulfonowanego kaliks[8]arenu; (a) widok z góry; (b) widok z boku. [JAPQIB]



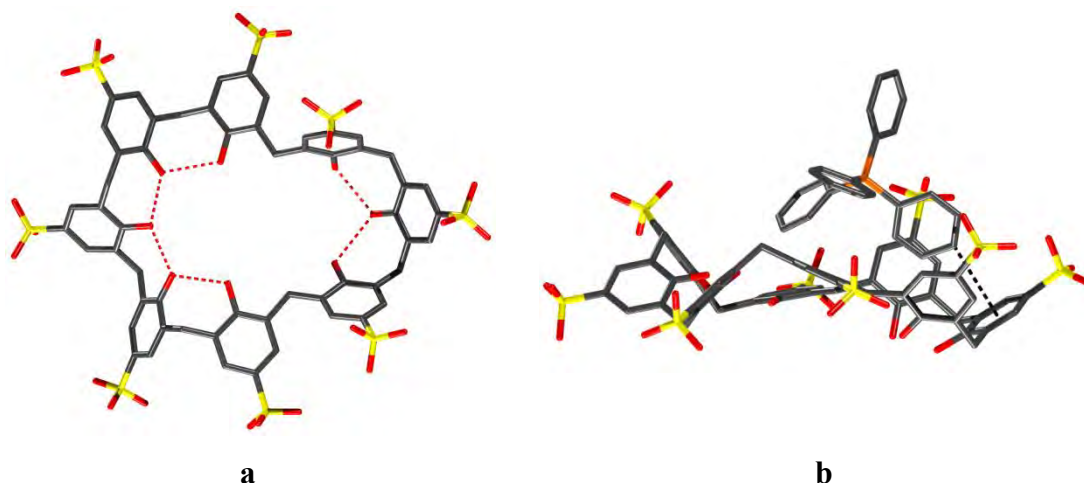
Rys. 37. Supramolekularny kompleks *p*-sulfonowanego kaliks[8]arenu z *N,N'*-dwutlenkiem 4,4'-dipirydyny w kryształach [JAPQIB].

Cząsteczki gościa oddziałują z kaliksarenem poprzez oddziaływania C–H \cdots π oraz π – π , niektóre z nich dodatkowo tworzą wiązania koordynacyjne z kationami Eu³⁺. Sfera koordynacyjna kationów Eu³⁺ jest dopełniona do l.k. = 8 przez atomy tlenu grup sulfonowych kaliksarenu i cząsteczek wody. Omawiany kompleks supramolekularny jest trójwymiarowym polimerem koordynacyjnym o strukturze „pofalowanej ceglanej ściany” („wavy brick wall”) (Rys. 38).



Rys. 38. (a) Motyw pofalowanej ceglanej ściany „wavy brick wall”. (b) Trójwymiarowy polimer koordynacyjny JAPQIB utworzony przez C8S, Eu^{3+} i N,N' -dwutlenek 4,4'-dipirydyny.

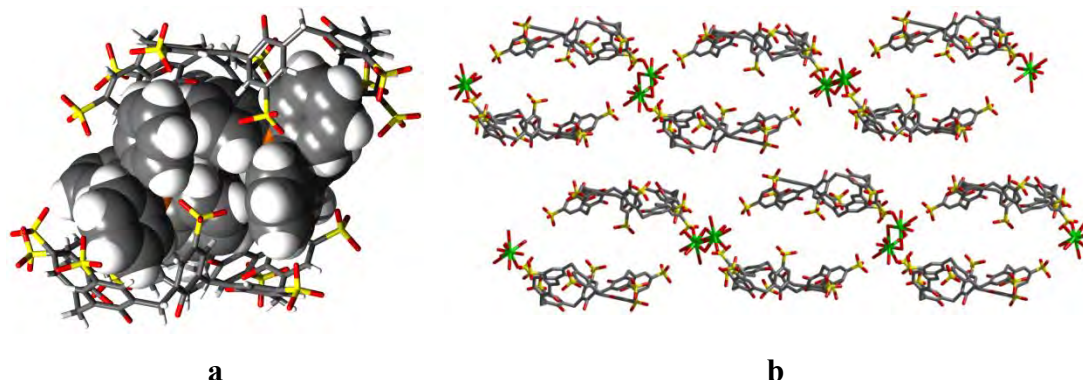
p-Sulfonowany kaliks[8]aren w obecności jonów tetrafenylfosfoniowych oraz Yb^{3+} tworzy związek supramolekularny $2\text{C}_{56}\text{H}_{42,875}\text{O}_{32}\text{S}_8^{5,125-} \cdot 0,75[\text{Yb}(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+} \cdot 9[\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{P}]^+ \cdot \text{Cl}^- \cdot 69\text{H}_2\text{O}$ [UCAZAA],⁵⁰ w którym anion C8S przyjmuje nietypową konformację, przedstawioną na Rys. 39.



Rys. 39. Nietypowa konformacja *p*-sulfonowanego kaliks[8]arenu: (a) widok z góry; (b) widok z boku, kation tetrafenylfosfoniowy jest zainkludowany wewnątrz częściowego stożka C8S.

Trzy sąsiadujące ze sobą pierścienie fenyłowe anionu C8S tworzą częściowy stożek, w którym ulokowany jest pierścień fenyłowy kationu gościa (Rys. 39b). Kompleks inkluzyjny jest stabilizowany oddziaływaniem $\text{C-H} \cdots \pi$. Podstawowym motywem strukturalnym w kryształach UCAZAA jest kapsułka (Rys. 40a) utworzona przez dwa jony kaliksarenu, wewnątrz której znajdują się trzy jony tetrafenylfosfoniowe oddziałujące z anionami C8S poprzez oddziaływania $\text{C-H} \cdots \pi$. Cechą charakterystyczną tego związku jest to, że kaliksareny tworzące kapsułki połączone są ze sobą mostkami

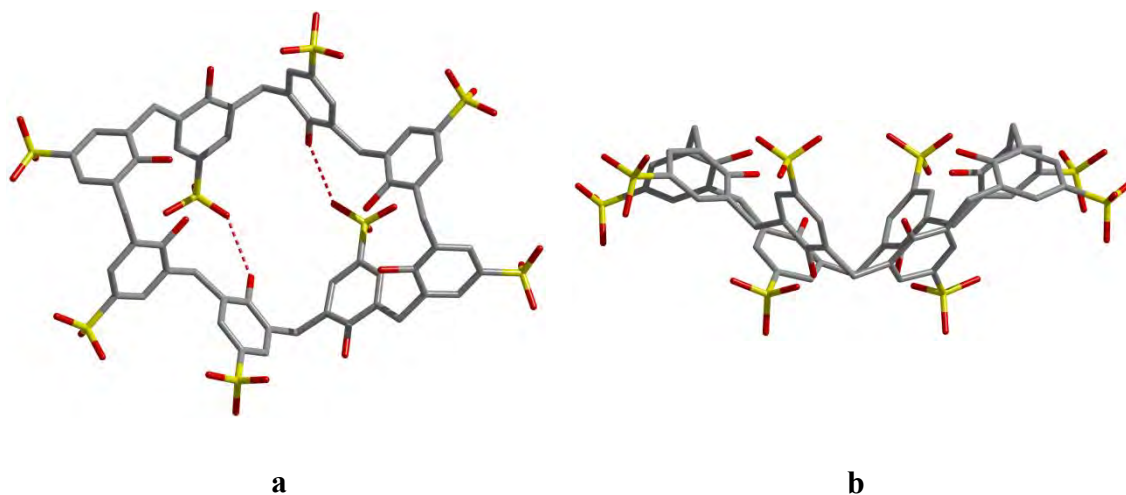
zbudowanymi z nieuporządkowanych uwodnionych jonów Yb^{3+} koordynowanych przez grupy SO_3^- kaliksarenów (Rys. 40b).



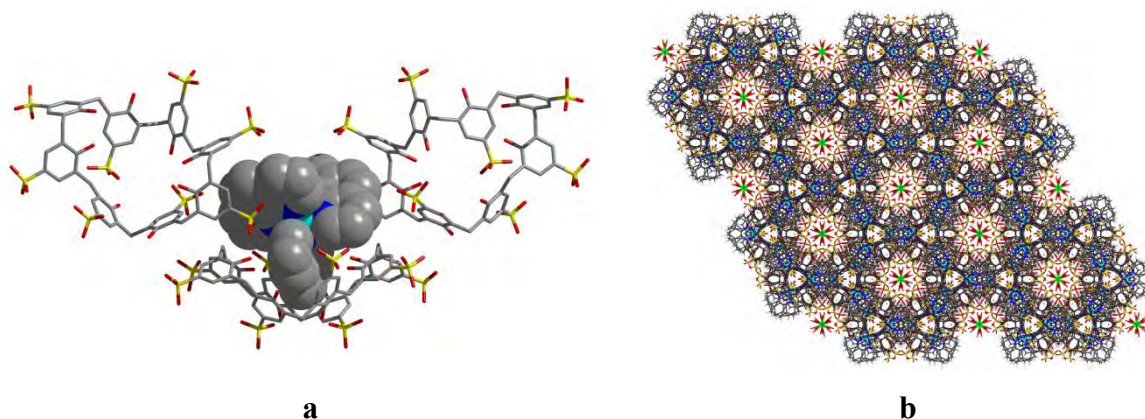
Rys. 40. (a) Kapsułka zbudowana z dwóch jonów *p*-sulfonowanego kaliks[8]arenu z zainkludowanymi trzema jonami tetrafenylfosfoniowymi. (b) Kaliksareny połączone ze sobą mostkami $[\text{Yb}(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$ tworzą kapsułki; jony tetrafenylfosfoniowe oraz cząsteczki wody zostały pominięte z uwagi na czytelność rysunku.

Kryształ UCAZAA wykazuje dwuwarstwowe upakowanie. Jedną warstwę stanowią kapsułki, drugą warstwę tworzą kationy tetrafenylfosfoniowe, które nie wchodzą w skład kompleksu inkluzyjnego. Opiswany kompleks supramolekularny jest dwuwymiarowym materiałem porowatym. W ciele stałym występują dwa krzyżujące się prostopadle kanały: jeden o średnicy 1.5 nm wypełniony cząsteczkami wody i drugi o średnicy 2 nm wypełniony cząsteczkami wody i uwodnionymi jonami Yb^{3+} .

Anion *p*-sulfonowanego kaliks[8]arenu z kationami $[\text{Co}(\text{Phen})_3]^{3+}$, Yb^{3+} i Na^+ tworzy związek supramolekularny $\text{C}_{56}\text{H}_{43}\text{O}_{32}\text{S}_8^{5-} \cdot [\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3]^{3+} \cdot 0,33[\text{Yb}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+} \cdot [\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_5]^+ \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [PEJNUO],⁹⁷ w którym **C8S** przyjmuje nietypową konformację z luką w kształcie szerokiego kielicha o symetrii C_2 („*chalice-like*”) (Rys. 41). Podobna konformacja kaliksarenu obserwowana była wcześniej dla *p-t*-butylo kaliks[8]arenu.⁹⁸ Konformacja kaliksarenu w kryształach PEJNUO stabilizowana jest przez dwa wiązania $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ pomiędzy atomami tlenu grup hydroksylowej i sulfonowej, jest ona także indukowana przez inkluzję kationu $[\text{Co}(\text{Phen})_3]^{3+}$ wewnątrz luki kaliksarenu (Rys. 42a). Giętki anion gospodarza dopasowuje swoją konformację do znacznie bardziej sztywnej cząsteczki gościa. Kation związany jest w luce dzięki oddziaływaniom $\text{O}-\text{H}\cdots\pi$ i $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$. Pomędzy jonami gościa i gospodarza nie występują oddziaływania $\pi-\pi$. Sferyczny kation $[\text{Co}(\text{Phen})_3]^{3+}$ znajduje się w sąsiedztwie trzech anionów kaliksarenowych (Rys. 42).



Rys. 41. Konformacja „chalice-like” *p*-sulfonowanego kaliks[8]arenu; (a) widok z góry, (b) widok z boku.

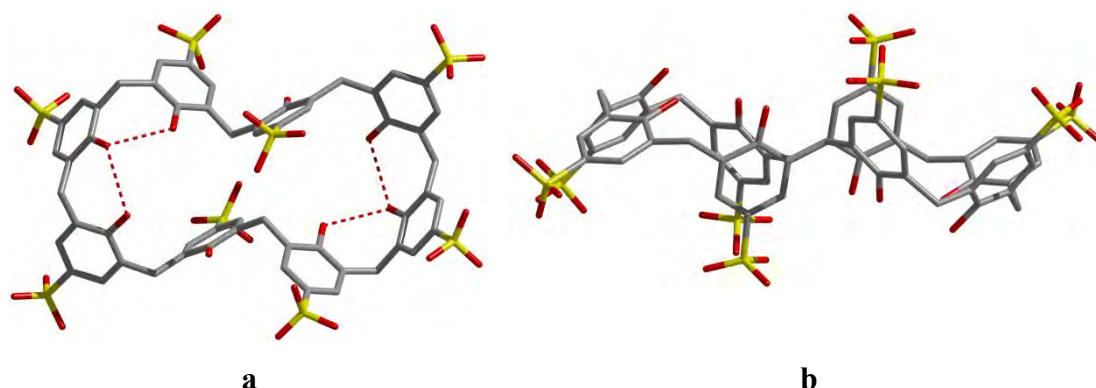


Rys. 42. (a) Inkluzja kationu $[\text{Co}(\text{Phen})_3]^{3+}$ wewnątrz luki *p*-sulfonowanego kaliks[8]arenu. (b) Upakowanie jonów w kryształach PEJNUO, widok wzdłuż osi krystalograficznej [001] przypominające strukturę „plastra miodu”; na rysunku widać kanały obsadzone jonami $[\text{Yb}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ (kolor zielonoczerwony).

Jony w strukturze PEJNUO tworzą trójwymiarową sieć połączonych wzajemnie kanałów. Kanały, które biegną w kierunku krystalograficznym [001] mają średnicę ok. 12 Å, są w dużym stopniu hydrofilowe i posiadają ładunek ujemny, gdyż ich ściany tworzą grupy sulfonowe. Wewnątrz kanałów znajdują się uwodnione jony iterbu. Kanały rozwidlają się, w wyniku czego tworzą się luki o wymiarach ok. 24×23 Å wewnątrz których zlokalizowane są uwodnione jony sodu oraz cząsteczki wody. Struktura oglądana wzdłuż osi krystalograficznej [001] przypomina strukturę „plastra miodu” (Rys. 42b).

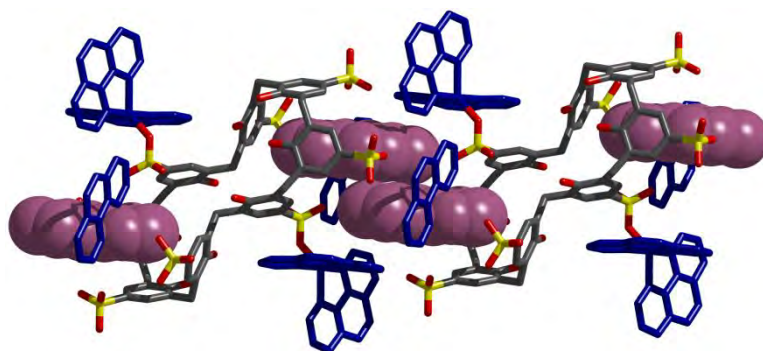
Dwa inne związki supramolekularne utworzone przez *p*-sulfonowany kaliks[8]aren, 1,10-fenantrolinę oraz jony metali Cu^{2+} i Zn^{2+} to $\text{C}_{56}\text{H}_{40}\text{O}_{32}\text{S}_8^{8-}$

$\cdot 2[M(C_{12}H_8N_2)_2]^{2+} \cdot 2[M(C_{12}H_8N_2)_2(H_2O)]^{2+} \cdot 2H_2O$ ($M = Cu$) [QULJUD]⁹⁹ oraz ($M = Zn$) [QULKAK].⁹⁹ W obu kryształach kaliksaren przyjmuje centrosymetryczną konformację odwróconego podwójnego stożka (Rys. 43).



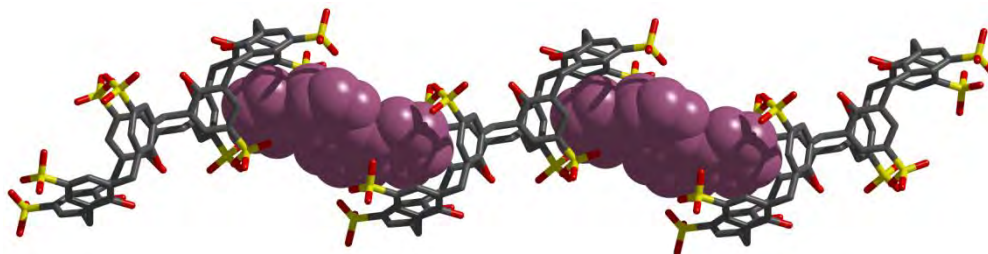
Rys. 43. Konformacja odwróconego podwójnego stożka *p*-sulfonowanego kaliks[8]arenu; (a) widok z góry; (b) widok z boku.

W strukturach QULJUD i QULKAK, kąty dwusienne pomiędzy płaszczyznami przeciwległych pierścieni aromatycznych centrosymetrycznych stożków **C8S** są bardzo podobne i wynoszą 38,2 i 88,4° oraz 35,6 i 88,5°, co oznacza, że stożki są spłaszczone. Anion **C8S** tworzy wiązania koordynacyjne z czterema kationami miedzi/cynku poprzez atomy tlenu czterech grup sulfonowych. W dwóch kationach metalu, dla których l.k. = 5 sferę koordynacyjną uzupełniają dwie cząsteczki fenantroliny, a w dwóch pozostałych o l.k. = 6 sferę koordynacyjną, oprócz dwóch cząsteczek fenantroliny, uzupełnia cząsteczka wody. Jedna z cząsteczek **Phen** związana z metalem o l.k. = 6 jest zainkludowana wewnątrz jednego ze stożków kaliksarenu (Rys. 44) na głębokość 3,907 Å [QULJUD] i 3,847 Å [QULKAK].



Rys. 44. Jednowymiarowy łańcuch utworzony przez *p*-sulfonowane kaliks[8]areny oraz kationy $[M(C_{12}H_8N_2)_2(H_2O)]^{2+}$ i $M(C_{12}H_8N_2)_2]^{2+}$. Cząsteczki fenantroliny tworzące kompleks inkluzyjny kaliksarenów przedstawione są kolorem fioletowym, cząsteczki Phen, które nie wchodzą w skład kompleksu inkluzyjnego z C8S przedstawione są kolorem niebieskim.

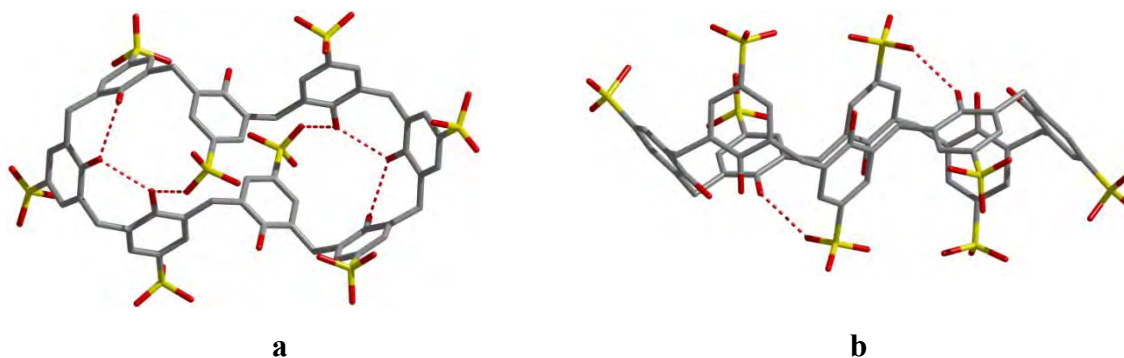
Inkluzję cząsteczki **Phen** wewnątrz luki **C8S** stabilizują oddziaływania C–H··· π oraz π – π pomiędzy cząsteczką gościa i anionem gospodarza. W kryształach QULJUD i QULKAK aniony **C8S** tworzą jednowymiarowe polimeryczne łańcuchy inkluzyjne. (Rys. 45).



Rys. 45. Jednowymiarowy łańcuch inkluzyjny.

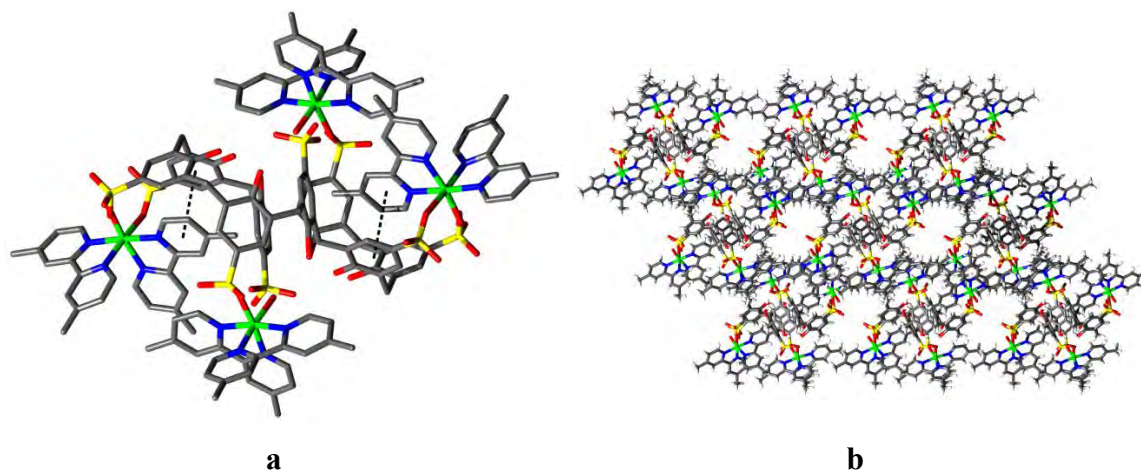
Łańcuchy stabilizowane są oddziaływaniami π – π występującymi pomiędzy powiązаныmi przez krystalograficzne centrum symetrii zainkludowanymi cząsteczkami fenantroliny oraz wiązaniami wodorowymi C–H···O pomiędzy atomami węgla cząsteczek fenantroliny a atomami tlenu grup sulfonowych sąsiednich kaliksarenów. Łańcuchy łączą się w dwuwymiarowe warstwy a następnie dwuwymiarowe warstwy tworzą trójwymiarową sieć. Samoorganizacja jonów i cząsteczek w omawianych kryształach następuje w wyniku utworzenia wiązań wodorowych O–H···O pomiędzy grupami sulfonowymi i hydroksylowymi sąsiednich anionów **C8S** oraz oddziaływań π – π między pierścieniami niezainkludowanych cząsteczek fenantroliny.

p-Sulfonowany kaliks[8]aren z 4,4'-dimetylo-2,2'-bipirydyną i jonami niklu Ni^{2+} tworzą kompleks supramolekularny $\text{C}_{56}\text{H}_{40}\text{O}_{32}\text{S}_8^{8-} \cdot 4[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+} \cdot 17,6\text{H}_2\text{O}$ [LUKBUP].¹⁰⁰ Anion **C8S** tworzy wiązania koordynacyjne z czterema kationami Ni^{2+} , sferę koordynacyjną niklu (l.k. = 6) uzupełniają dwie cząsteczki 4,4'-dimetylo-2,2'-bipirydyny oraz jedna cząsteczka wody. Anion kaliksarenowy w strukturze LUKBUP przyjmuje centrosymetryczną konformację odwróconego podwójnego częściowego stożka (Rys. 46). Podobny konformer *p*-sulfonowanego kaliks[8]arenu zaobserwowano w soli organicznej z 1,2-*cis*-cykloheksanodiaminą.¹⁰¹



Rys. 46. Konformacja odwróconego podwójnego częściowego stożka *p*-sulfonowanego kaliks[8]arenu; (a) widok z góry; (b) widok z boku.

W kryształach LUKBUP zachodzi inkluzja cząsteczek 4,4'-dimetylo-2,2'-bipirydyny do wnętrza częściowego stożka *p*-sulfonowanego kaliks[8]arenu (Rys. 47a), stabilizowana zarówno za pomocą wiązania koordynacyjnego występującego pomiędzy atomami azotu cząsteczki gościa a jonem metalu oraz jonem metalu a atomem tlenu grupy sulfonowej C8S, jak i poprzez oddziaływanie π - π pomiędzy heterocyklicznym pierścieniem cząsteczki gościa a aromatycznym pierścieniem anionu gospodarza. Cząsteczki gościa wnikają do wnętrza luki na głębokość ok. 4,00 Å. Kompleksy $C_{56}H_{40}O_{32}S_8^{8-} \cdot 4[Ni(C_{12}H_{12}N_2)_2(H_2O)]^{2+}$ poprzez oddziaływania C-H \cdots O, C-H \cdots π oraz π - π tworzą dwuwarstwowe upakowanie z jednowymiarowymi kanałami wypełnionymi wodą położonymi wzdłuż krystalograficznego kierunku [010] (Rys. 47b).



Rys. 47. (a) Kompleks $C_{56}H_{40}O_{32}S_8^{8-} \cdot 4[Ni(C_{12}H_{12}N_2)_2(H_2O)]^{2+}$, linią przerywaną zaznaczono oddziaływanie π - π . (b) Upakowanie jonów i cząsteczek w kryształach LUKBUP, widok wzdłuż kierunku krystalograficznego [010], cząsteczki wody zostały pominięte ze względu na czytelność rysunku.

3 CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA - ZASTOSOWANE PROCEDURY

W niniejszym rozdziale zostały opisane procedury dotyczące zbierania i przetwarzania danych pomiarowych, rozwiązywania, udokładniania oraz analizowania struktur krystalicznych.

Opisane związki były syntezowane oraz częściowo krystalizowane w grupie Dr. Anthony'ego W. Colemana w Institute of Biology and Chemistry of Proteins w Lionie. Krysztaly zostały otrzymane metodami powolnej dyfuzji roztworów w fazie ciekłej oraz powolnego odparowania rozpuszczalnika.

Na jakość danych dyfrakcyjnych ma wpływ, między innymi, jakość kryształu wybranego do pomiaru. Wymiary kryształu związku organicznego, składającego się z lekkich atomów, powinny wynosić od 0,2 do 0,3 mm, zaś kryształ powinien posiadać regularny kształt, nie powinien być popękany ani zbliźniaczony. W praktyce nie zawsze takie wymagania mogą być spełnione. Związki kaliksarenów często krystalizują w postaci płytek lub igieł.

Wybrane do analizy kryształy umieszczane były w nylonowej pętelce z niewielką ilością oleju silikonowego. Pomiar rentgenowski był prowadzony w niskiej temperaturze (100 K) w celu uniknięcia rozkładu niestabilnych kryształów, minimalizacji drgań termicznych atomów, wzmocnienia stosunku sygnału do szumu oraz zmniejszenia nieporządku dynamicznego atomów i cząsteczek w kryształach.

Większość pomiarów dyfrakcyjnych prowadzona była z użyciem dyfraktometru czterokołowego KappaAPEXII firmy Nonius wyposażonym w lampę rentgenowską z promieniowaniem Mo i detektor dwuwymiarowy CCD. W przypadku struktur **C4S-Phen3**, **C8S-Phen2** i **C8S-Phen3**, pomiary dyfrakcyjne wykonane były na dyfraktometrze SuperNova Dual Source firmy Agilent z czterokołowym goniometrem kappa, wyposażonym w mikroźródło rentgenowskie z promieniowaniem Cu i Mo oraz detektor dwuwymiarowy CCD Eos.

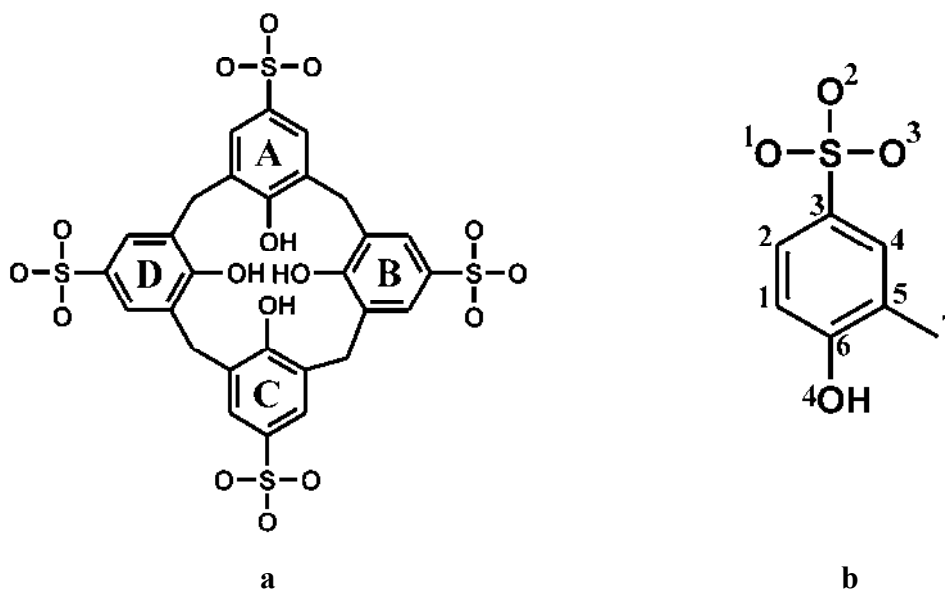
W wyniku ekspozycji kryształu na działanie wiązki promieniowania rentgenowskiego uzyskiwany jest obraz dyfrakcyjny, z którego na podstawie położeń oraz względnych intensywności refleksów wyznaczany jest rozkład gęstości elektronowej w komórce elementarnej, tzn. w najmniejszej powtarzalnej części kryształu. Pierwszym etapem pomiaru jest określenie parametrów komórki elementarnej na podstawie dziesięciu ramek wykonywanych podczas obrotu kryształu co jeden

stopień. Na podstawie parametrów komórki elementarnej oraz grupy punktowej wyznaczana jest strategia pomiaru, czyli liczba ramek pogrupowanych w odpowiednie zbiory danych wraz z czasem ekspozycji kryształu na promieniowanie rentgenowskie przypadającym na pojedynczą ramkę. Otrzymane w wyniku pomiaru dane poddawane są integracji i skalowaniu w celu otrzymania zbioru czynników struktury oraz udokładnionych parametrów komórki elementarnej, następnie określana jest symetria cząsteczki oraz kryształu, rodzaj i przestrzenne rozmieszczenie atomów w komórce elementarnej, a także konfiguracja absolutna.

Pomiary dyfrakcyjne oraz przetwarzanie danych pomiarowych były wykonywane głównie przy użyciu oprogramowania: Collect¹⁰² i HKL2000,¹⁰³ natomiast dla trzech pomiarów prowadzonych na dyfraktometrze SuperNova zastosowano w tym celu program CrysAlisPro.¹⁰⁴ Zebrane dane pomiarowe poddawane były następnie procedurom rozwiązywania i udokładniania struktury przy użyciu programów SHELXS-97.¹⁰⁵ Rozwiązane struktury udokładniano pełnomacierzową metodą najmniejszych kwadratów przy użyciu programu SHELXL-97.¹⁰⁵ Prawie wszystkie niewodorowe atomy obecne w strukturach były udokładnione anizotropowo. Wyjątek stanowią atomy nieuporządkowanych cząsteczek rozpuszczalników w kryształach: **C4S-BP2**, **C4S-BPE2**, **C4S-BPP2**, **C4S-Phen4**, **C4S-Phen5**, **C8S-BPE1**, **C8S-BPP1**. Atomy wodoru wprowadzane były do modelu struktury w pozycjach spełniających wymagane kryteria geometryczne a następnie udokładniane jako grupa sztywne (*riding refinement*). Atomy wodoru grup metylowych oraz hydroksylowych były udokładnione w położeniach geometrycznych, dla których obliczona suma gęstości elektronowej jest największa - tzw. "obracająca się" grupa atomów (*rotating group refinement*). Tam gdzie było to możliwe, położenia atomów wodoru zostały zlokalizowane na mapie różnicowej Fouriera. Wszystkie atomy wodoru były udokładnione izotropowo z czynnikami temperaturowymi równymi 120% równoważnego izotropowego czynnika temperaturowego atomu, przy którym dany atom wodoru występuje lub 150% w przypadku atomów wodoru grup metylowych lub hydroksylowych. Obliczenia były przeprowadzane przy użyciu pakietu WINGIX¹⁰⁶, który umożliwia zarządzanie programami krystalograficznymi, generowanie plików wejścia/wyjścia, oraz wizualizację wyników obliczeń. Geometria struktur (płaszczyzny, proste oraz wartości kątów) były obliczone przy użyciu programu PARST.¹⁰⁷ Analiza oddziaływań międzycząsteczkowych była wykonana za pomocą programu PLATON.¹⁰⁸ Do sporządzenia rysunków wykorzystane zostały programy: DIAMOND,¹⁰⁹

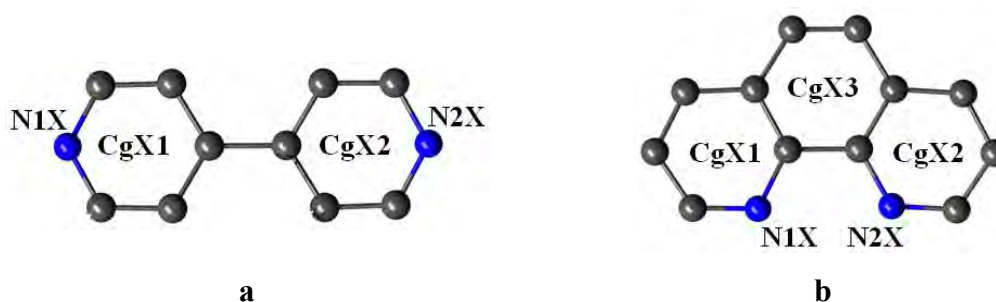
USCF Chimera¹¹⁰ oraz Mercury CSD 2.0.^{111,112} W celu zachowania przejrzystości rysunków nieuporządkowane cząsteczki lub grupy atomów zostały przedstawione tylko w tych pozycjach, dla których współczynnik obsadzenia był największy.

Dla wszystkich struktur zastosowany został jednolity system numeracji atomów oraz sulfonowanych grup fenolowych Rys. 48.



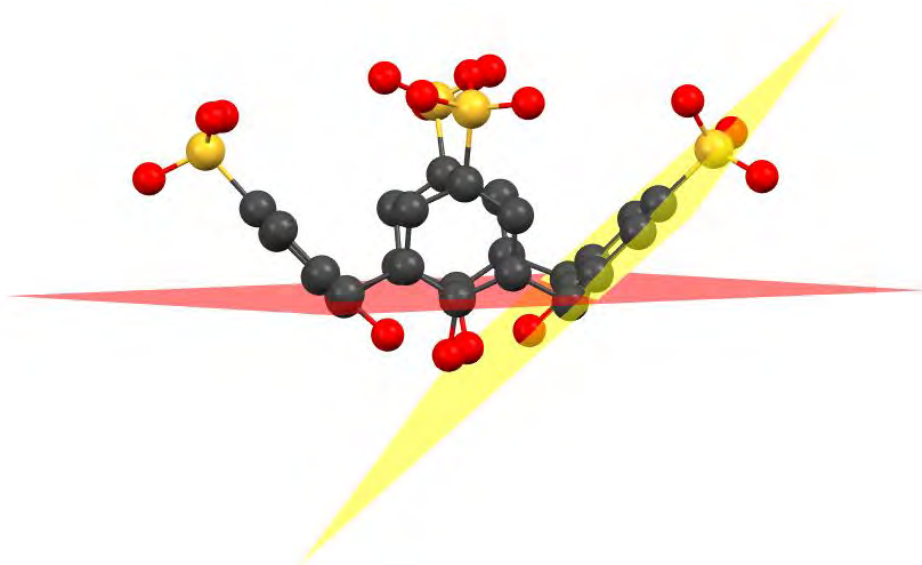
Rys. 48. System numeracji: (a) pierścieni fenolowych w anionie *p*-sulfonowanego kaliks[4]arenu; (b) atomów węgla i tlenu w sulfonowanej grupie fenolowej.

Gdy w jednostce asymetrycznej występują dwa aniony *p*-sulfonowanego kaliks[4]arenu, a także w przypadku kaliksarenów sześć- i ośmioczłonowych, wprowadzone zostały kolejne litery alfabetu do oznaczania sulfonowanych grup fenolowych. Atomy cząsteczek gościa oznaczone są symbolami X, Y, Z, V, W, U, T, R, Q, P, O, N, M, L, K, J. System oznaczania centroidów pierścieni aromatycznych kationów **BP** i **Phen** przedstawia Rys. 49. Centroidy kationów **BPE**, **BPP** oznaczane są analogicznie do **BP**. Atomy tlenu cząsteczek wody oznaczone są symbolem W, natomiast dla innych rozpuszczalników zastosowano wskaźnik S.



Rys. 49. System nazewnictwa centroidów pierścieni aromatycznych kationów (a) **BP** i (b) **Phen**.

W celu określenia konformacji gospodarza oraz głębokości inkluzji cząsteczek gościa, zdefiniowane zostały określone płaszczyzny jonów kaliksarenowych (Rys. 50).



Rys. 50. Płaszczyzny w anionie *p*-sulfonowanego kaliks[4]arenu; kolorem czerwonym oznaczona jest płaszczyzna odniesienia zdefiniowana przez cztery atomy węgla grup metylenowych; kolorem żółtym płaszczyzna pierścienia sulfonowanej grupy fenolowej.

W przypadku kaliksarenów czteroczłonowych płaszczyzną odniesienia w cząsteczce jest płaszczyzna zdefiniowana przez cztery atomy węgla grup metylenowych (Rys. 50). Płaszczyzny odniesienia kaliksarenów sześć- i ośmioczłonowych zdefiniowane są przez atomy węgla wszystkich grup (-CH₂-) lub grup (-CH₂-) należących do tej części anionu, która tworzy stożek lub częściowy stożek makrocykliczny. Płaszczyzny poszczególnych pierścieni grup fenolowych zdefiniowane są przez sześć atomów węgla wchodzących w ich skład (Rys. 50). Konformację czteroczłonowego receptora kaliksarenowego określają kąty dwuścienne pomiędzy przeciwległymi płaszczyznami pierścieni grup fenolowych. Głębokość inkluzji mierzona jest jako odległość centroidu zainkludowanego pierścienia do płaszczyzny odniesienia. Płaszczyzny i osie definiowane przez grupy atomów oraz kąty pomiędzy nimi zostały wyznaczone metodą najmniejszych kwadratów (program PARST).

W większości struktur opisywanych w niniejszej pracy obserwuje się obecność nieuporządkowanych grup atomów lub całych cząsteczek. W strukturach krystalicznych istnieją trzy typy nieporządków: podstawieniowy, położenia oraz tzw. „mess”.¹¹³ Nieporządek podstawieniowy („*substitutional disorder*”) charakteryzuje się tym, że ta sama pozycja w dwóch komórkach elementarnych kryształu jest zajmowana przez różne rodzaje atomów. O nieporządku położenia („*positional disorder*”) mówi się, gdy

jeden atom lub grupa atomów występuje w dwóch (lub więcej) położeniach o niepełnym obsadzeniu (s.o.f.), przy czym suma obsadzeń wynosi 1. Jeśli taka sytuacja związana jest z rzeczywistym ruchem atomów, wówczas mamy do czynienia z nieporządkiem dynamicznym. Natomiast, gdy atomy nie przemieszczają się ale zajmują różne pozycje w różnych komórkach elementarnych, mamy do czynienia z nieporządkiem statycznym. Trzeci rodzaj nieporządku, określany jako „mess”, obserwowany jest dla nieuporządkowanych cząsteczek rozpuszczalnika, gdy znajdują się one wewnątrz kanałów lub wypełniają inne duże puste przestrzenie sieci krystalicznej. Takie cząsteczki rozpuszczalnika mogą być interpretowane jako ciecz, która amorficznie zamarza w trakcie zbierania danych dyfrakcyjnych (przy założeniu, że dane zbierane są w niskich temperaturach). Wszystkie trzy rodzaje nieporządków występują w strukturach opisywanych w niniejszej pracy.

W udokładnianiu większości struktur, a w szczególności tych, których dane pomiarowe były słabej jakości (**C8S–BPE**, **C8S–BPP**, **C8S–Phen1**, **C8S–Phen2**, **C8S–Phen3**), zastosowano ograniczenia takie jak: SADI, SAME, DFIX oraz DANG dla uzyskania prawidłowej geometrii cząsteczek. Dla zachowania prawidłowej geometrii sześciocłonowych pierścieni aromatycznych stosowana była instrukcja AFIX 66, natomiast komendę FLAT stosowano do modelowania koplarności atomów w płaskich cząsteczkach. Czynniki temperaturowe ograniczane były za pomocą instrukcji ISOR w przypadku cząsteczek rozpuszczalników oraz SIMU i DELU w przypadku płaskich cząsteczek gościa. Kryształy o słabej jakości, rozpraszają promieniowanie rentgenowskie przy stosunkowo niskich kątach Θ co w konsekwencji daje małą ilość zebranych danych oraz niską rozdzielczość pomiaru. Struktury tych kryształów charakteryzują się dużą liczbą atomów w jednostce asymetrycznej oraz dużym stopniem nieuporządkowania.

W następnym rozdziale przedstawione są dane krystalograficzne wraz z interpretacją wyników dla dwudziestu struktur soli organicznych utworzonych przez *p*-sulfonowane kaliks[*n*]areny (*n*= 4, 6, 8) i cząsteczki gościa: 4,4'-bipyrydynę, 1,2-bis (4-pirydylo)-etan, 1,3-bis (4-pirydylo)-propan lub 1,10-fenantrolinę oraz dodatkowo jony glinu (w przypadku struktur **C4S–BPE1**, **C4S–BPE1** i **C4S–Phen5**) oraz cząsteczki rozpuszczalnika takie jak woda, metanol, etanol, aceton lub tetrahydrofuran. Wszystkie struktury przedstawione w dalszej części pracy zostały wyznaczone zgodnie z opisanymi wyżej procedurami, chyba że w opisie zaznaczono inaczej.

4 BADANIA WŁASNE I Dyskusja Wyników

4.1 Kompleksy *p*-sulfonowanych kaliks[4]arenów

4.1.1 Struktura krystaliczna *p*-sulfonowanego kaliks[4]arenu z 4,4'-bipirydyną - C4S–BP1

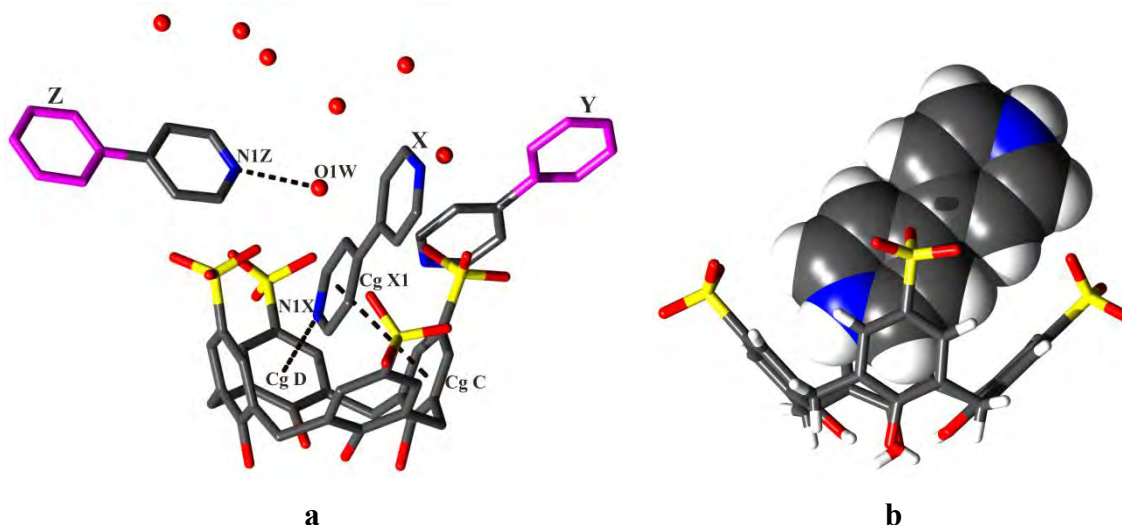
Kryształy kompleksu C4S–BP1 otrzymano z mieszaniny rozpuszczalników metanol/woda. Podstawowe dane krystalograficzne omawianej struktury zamieszczone są w Tabeli 3.

Tabela 3. Podstawowe dane krystalograficzne i eksperymentalne oraz końcowe parametry udokładnienia struktury C4S–BP1.

Wzór chemiczny	$C_{28}H_{20}O_{16}S_4^{4-} \cdot 2C_{10}H_{10}N_2^{2+} \cdot 7H_2O$	
Masa cząsteczkowa	1183,2	
Temperatura	100(2) K	
Długość fali	0,71073 Å	
Układ krystalograficzny	trójskośny	
Grupa przestrzenna	$P\bar{1}$	
Parametry komórki elementarnej	$a = 9,8777(3)$ Å	$\alpha = 106,506(1)^\circ$
	$b = 12,9265(4)$ Å	$\beta = 99,693(2)^\circ$
	$c = 20,7204(6)$ Å	$\gamma = 93,004(1)^\circ$
Objętość komórki elementarnej V	2486,3(1) Å ³	
Liczba cząstek w komórce elementarnej Z	2	
Gęstość obliczona	1,581 Mg·m ⁻³	
Współczynnik absorpcji	0,258 mm ⁻¹	
$F(000)$	1236	
Wielkość kryształu	0,45 × 0,15 × 0,1 mm	
Zakres kąta θ	2,81 do 24,31°	
Zakres wskaźników hkl	$-11 \leq h \leq 10, -14 \leq k \leq 14, -23 \leq l \leq 23$	
Liczba refleksów zmierzonych	14824	
Liczba refleksów niezależnych	7994 [$R_{int} = 0,032$]	
Kompletność do kąta $\theta = 22,02^\circ$	100 %	
Poprawka na absorpcję	brak	
Metoda udokładniania parametrów	pełnomacierzowa na F^2	
Liczba danych / ograniczeń / parametrów	7994 / 0 / 779	
Wskaźnik dopasowania ($GOOF$)	1,036	
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R = 0,041, wR = 0,084$	
R (wszystkie refleksy)	$R = 0,053, wR = 0,088$	
Współczynnik ekstynkcji	0,0016(2)	
Maksimum i minimum gęstości elektronowej na końcowej mapie różnicowej	0,41 i -0,40 e·Å ⁻³	

W części asymetrycznej komórki elementarnej struktury C4S–BP1 znajduje się jeden niezależny tetraanion C4S, jeden kation BP położony w luce makrocyclicznej

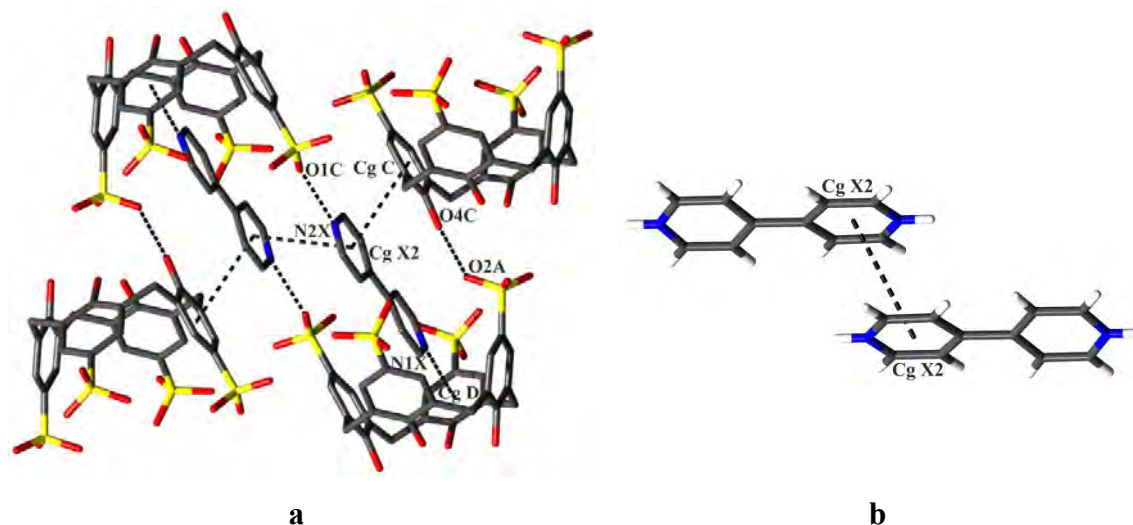
kaliksarenu, dwa kationy **BP** z połówkowym obsadzeniem leżące na centrach inwersji i siedem cząsteczek wody (Rys. 51a).



Rys. 51. (a) Część asymetryczna komórki elementarnej w kryształcie C4S–BP1. Kolorem fukcji zaznaczone są fragmenty cząsteczek nienależące do części niezależnej komórki elementarnej; **(b)** kompleks inkluzyjny utworzony przez anion C4S i kation BP(X).

Oba atomy azotu w kationach **BP** są protonowane, co powoduje zrównoważenie ładunków w kryształcie. Kąty dwusienne pomiędzy przeciwległymi pierścieniami fenolowymi **C4S** wynoszą $36,20(7)$ i $88,87(7)^\circ$, co oznacza, że kaliks[4]aren przyjmuje konformację rozszczepionego ściśniętego stożka („*cleft-shaped pinched cone*”), o symetrii zbliżonej do C_{2v} . Jest to symetria, obserwowana najczęściej w kompleksach inkluzyjnych płaskich aromatycznych cząsteczek gościa z kaliks[4]arenami.⁸¹ Kation gościa **BP(X)** jest umieszczony skośnie wewnątrz luki kaliksarenu, tworząc kompleks inkluzyjny (Rys. 51b). Kąt pomiędzy płaszczyzną zainkludowanego pierścienia pirydynowego a płaszczyzną odniesienia kaliksarenu wynosi $74,29(5)^\circ$. Głębokość inkluzji pierścienia pirydynowego mierzona jako odległość od centroidu CgX1 do płaszczyzny odniesienia wynosi $3,882(5)$ Å. Za inkluzję kationu gościa odpowiedzialne jest silne oddziaływanie $N1X-H1X \cdots CgD$ (Tabela 4) pomiędzy protonowanym atomem azotu pierścienia pirydynowego znajdującego się w luce a jednym z pierścieni kaliksarenu. Kompleks inkluzyjny jest dodatkowo stabilizowany przez dwa oddziaływania $\pi \cdots \pi$ pomiędzy CgC i CgX1. W ciele stałym obserwuje się oddziaływanie kompleksu inkluzyjnego z symetrycznie położonym kompleksem (poprzez centrum inwersji) i powstawanie dimerycznego układu o stechiometrii 2:2, w którym atom azotu w pierścieniu pirydynowym wystającym na zewnątrz luki

oddziałuje z grupą sulfonową symetrycznie zależnego kaliksarenu poprzez wiązanie wodorowe N2X–H2X···O1C (Rys. 52a).



Rys. 52. (a) Dimeryczny układ jonów C4S and BP w C4S–BP1; (b) dimer BP.

Dwa kaliks[4]areny tworzące dimer są położone względem siebie w taki sposób, że luka jednego kaliksarenu znajduje się nad krawędzią centrosymetrycznie położonego anionu C4S. Takiego układu nie można nazwać kapsułką ani nawet przesuniętą kapsułką. Dimer tworzony przez jony BP(X) (Rys. 52b) jest stabilizowany przez oddziaływanie π – π typu „face-to-face”, pomiędzy dwoma centrosymetrycznie położonymi pierścieniami aromatycznymi, odległość międzypłaszczyznowa pierścieni pirydynowych wynosi 3,319(2) Å, a odległość pomiędzy ich centroidami 3,834(2) Å. Pomiedzy dimerem BP(X) a dwoma sąsiednimi jonami C4S występują oddziaływania π – π (CgC···CgX2) (Rys. 52a). Takie oddziaływania pomiędzy cząsteczkami gościa i gospodarza prowadzą do samoorganizowania się anionów C4S wzdłuż krystalograficznego kierunku [100] w łańcuchy o układzie typu „głowa do ogona”. W łańcuchach tych kaliksareny oddziałują poprzez silne wiązania wodorowe O4C–H4CC···O2A między atomem tlenu z grupy hydroksylowej jednego kaliksarenu, a atomem tlenu grupy sulfonowej sąsiedniego anionu C4S. Zestawienie wybranych oddziaływań występujących w strukturze C4S–BP1 prezentuje Tabela 4.

Tabela 4. Wybrane oddziaływania w kryształach C4S–BP1. (Pełny wykaz oddziaływań znajduje się w Aneksie w Tabeli 1).

Wiązania wodorowe (Å i °)				
D–H···A	d(D–H)	d(H···A)	d(D···A)	<(D–H···A)
N1Z–H1Z···O1W	0,88	1,76	2,636(3)	173
N2X–H2X···O1C ¹	0,88	1,80	2,633(3)	158
O4C–H4CC···O2A ²	0,78(3)	2,05(3)	2,799(3)	161(3)

Operacje symetrii: (1) 2–x,2–y,1–z; (2) –1+x,y,z.

Oddziaływania X–H··· π (Å i °)

C–H···CgJ	$d(\text{H}\cdots\text{Cg})$	$\perp d(\text{H}\cdots\pi)$	γ	$\angle \text{C–H}\cdots\text{Cg}$	$d(\text{C}\cdots\text{Cg})$	$\angle \text{C–H}, \pi$
N1X–H1X···CgD ¹	2,18	2,16	8,62	165	3,038(2)	83

Operacje symetrii: (1) x,1+y,z.

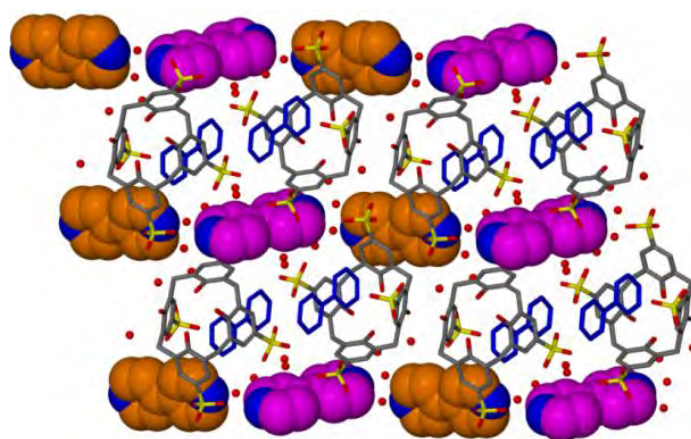
Oddziaływania $\pi\cdots\pi$ (Å i °)

CgI···CgJ	$d(\text{CgI}\cdots\text{CgJ})$	α	β	γ	CgI perp.	CgJ perp.
CgA···CgA ¹	3,745(1)	0	18,95	18,95	-3,542(1)	-3,542(1)
CgB···CgY1 ²	3,807(2)	5,50(1)	29,27	26,44	-3,409(1)	3,321(1)
CgC···CgX1 ³	3,823(2)	3,80(1)	23,87	26,84	3,412(1)	3,497(1)
CgC···CgX2	3,887(2)	9,10(1)	27,94	37,04	-3,103(1)	-3,434(1)
CgD···CgZ1	3,995(2)	1,30(1)	30,88	29,88	3,464(1)	-3,429(1)
CgX2···CgX2 ⁴	3,834(2)	0	30,04	30,04	3,319(1)	3,319(1)
CgD···CgZ1 ⁵	4,143(2)	1,28(2)	32,98	33,72	-3,446(1)	-3,476(1)
CgC···CgX1 ³	4,238(2)	33,2(1)	20,85	53,95	-2,494(1)	3,960(1)

Operacje symetrii: (1) 2-x,2-y,-z; (2) x,1+y,z; (3) 1+x,y,z; (4) 1-x,2-y,1-z; (5) 1-x,1-y,-z.

CgI – środek ciężkości pierścienia I; α – kąt dwuścienny pomiędzy płaszczyznami pierścieni I i J (°); β – kąt pomiędzy wektorem CgI···CgJ i normalną do płaszczyzny pierścienia I (°); γ – kąt pomiędzy wektorem CgI···CgJ i normalną do płaszczyzny pierścienia J (°); Cg···Cg – odległość pomiędzy centroidami pierścieni (Å); CgI perp. – odległość pomiędzy CgI a płaszczyzną pierścienia J (Å); CgJ perp. – odległość pomiędzy CgJ a płaszczyzną pierścienia I (Å); $\perp d(\text{H}\cdots\pi)$ – odległość pomiędzy atomem H a płaszczyzną pierścienia.

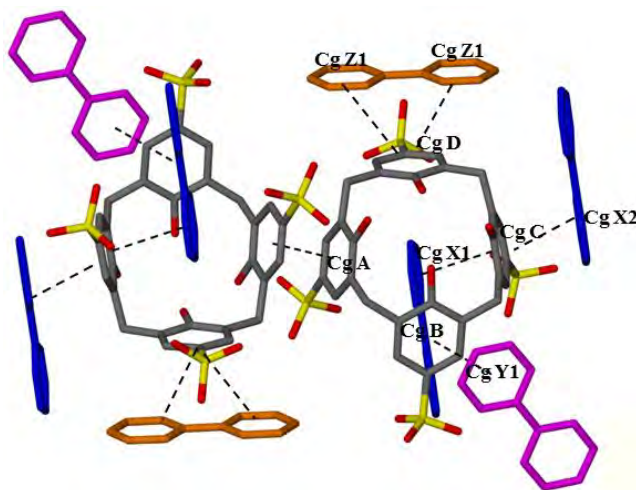
Upakowanie jonów w kryształach **C4S–BP1** różni się zdecydowanie od typowego układu dwuwarstwowego. W dwóch sąsiadujących łańcuchach dimery skierowane są przeciwnie. Łańcuchy dimerów łączą się poprzez oddziaływania π – π między jonami **C4S**. W ten sposób tworzą się warstwy, które zawierają zarówno aniony kaliks[4]arenów jak i zainkludowane kationy **BP**. Poprzez oddziaływania π – π pomiędzy pierścieniami pirydynowymi niezainkludowanych cząsteczek **BP** a pierścieniami aromatycznymi anionów **C4S** (CgY1···CgB, CgX2···CgC, CgZ1···CgD) (Tabela 4) powstaje trójwymiarowa struktura (Rys. 53).



Rys. 53. Upakowanie cząsteczek w kryształach **C4S–BP1**. Widok wzdłuż krystalograficznej osi [100].

Dwa kationy **BP** położone *egzo* w stosunku do kompleksu oddziałują, poprzez wiązania wodorowe z cząsteczkami wody, tworząc w ten sposób warstwę hydrofilową.

W kryształach **C4S–BP1** każdy anion **C4S** sąsiaduje z trzema kationami **BP** (X, Y, Z) oraz antyrównoległym anionem **C4S** (Rys. 54) tworząc z tymi jonami oddziaływania π - π : CgA \cdots CgA, CgB \cdots CgY1, CgC \cdots CgX2, CgD \cdots CgZ1 (Tabela 4).



Rys. 54. Bezpośrednie sąsiedztwo jonu C4S.

W kryształach **C4S–BP1** nie ma wyraźnie wyodrębnionych obszarów hydrofobowych ze względu na penetrację otoczonych cząsteczkami wody kationów **BP** pomiędzy tetraanionami **C4S**. Cząsteczki wody są zaangażowane w dużą ilość wiązań wodorowych pomiędzy sobą oraz z grupami sulfonowymi **C4S** i kationami **BP**. Taka rozbudowana sieć wiązań wodorowych stabilizuje strukturę **C4S–BP1**.

4.1.2 Struktura krystaliczna *p*-sulfonowanego kaliks[4]arenu z 4,4'-bipirydyną - **C4S–BP2**

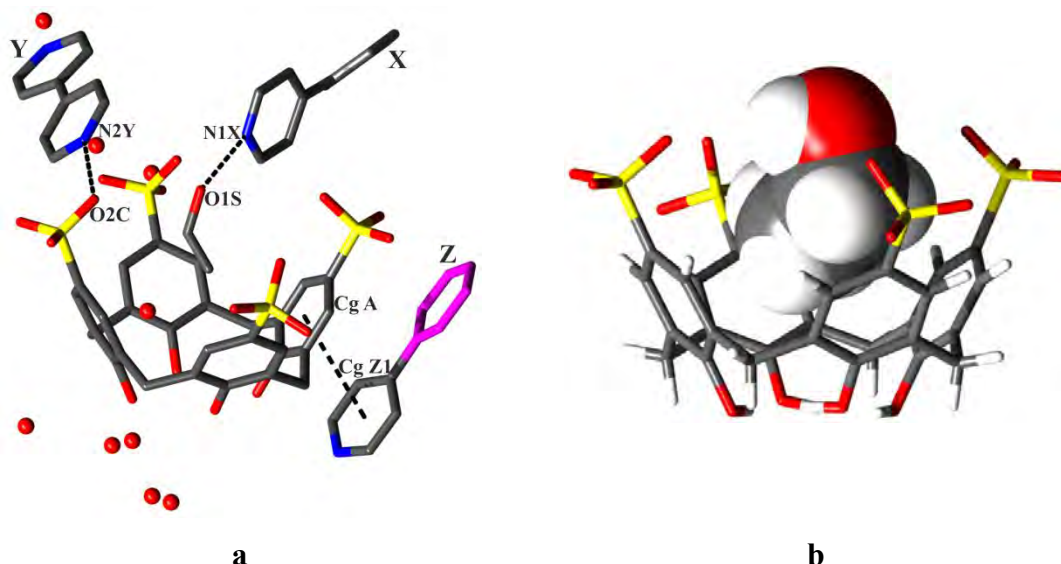
Kryształy kompleksu **C4S–BP2** otrzymano z mieszaniny rozpuszczalników etanol/woda. Podstawowe dane krystalograficzne omawianej struktury znajdują się w Tabeli 5.

Tabela 5. Podstawowe dane krystalograficzne i eksperymentalne oraz końcowe parametry ułożenia struktury **C4S–BP2**.

Wzór chemiczny	$C_{28}H_{20}O_{16}S_4^{4-} \cdot 2C_{10}H_{10}N_2^{2+} \cdot C_2H_5OH \cdot 8,7H_2O$	
Masa cząsteczkowa	1263,9	
Temperatura	100(2) K	
Długość fali	0,71073 Å	
Układ krystalograficzny	jednoskośny	
Grupa przestrzenna	C2/c	
Parametry komórki elementarnej	$a = 21,5239(4)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 18,0942(6)$ Å	$\beta = 91,716(2)^\circ$
	$c = 28,9528(8)$ Å	$\gamma = 90^\circ$

Objętość komórki elementarnej V	11270,8(5) Å ³
Liczba cząstek w komórce elementarnej Z	8
Gęstość obliczona	1,490 Mg·m ⁻³
Współczynnik absorpcji	0,259 mm ⁻¹
$F(000)$	5303,7
Wielkość kryształu	0,3 × 0,2 × 0,2 mm
Zakres kąta θ	3,09 do 24,73°
Zakres wskaźników hkl	-25 ≤ h ≤ 25, -21 ≤ k ≤ 9, -34 ≤ l ≤ 34
Liczba refleksów zmierzonych	12165
Liczba refleksów niezależnych	9225 [$R_{\text{int}} = 0,0279$]
Kompletność do kąta $\theta = 22,02^\circ$	96%
Poprawka na absorpcję	brak
Metoda udokładniania parametrów	pełnomacierzowa na F^2
Liczba danych / ograniczeń / parametrów	9225 / 146 / 983
Wskaźnik dopasowania ($GOOF$)	1,092
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R = 0,080$, $wR = 0,165$
R (wszystkie refleksy)	$R = 0,103$, $wR = 0,176$
Współczynnik ekstynkcji	brak
Maksimum i minimum gęstości elektronowej na końcowej mapie różnicowej	0,77 i -0,45 e·Å ⁻³

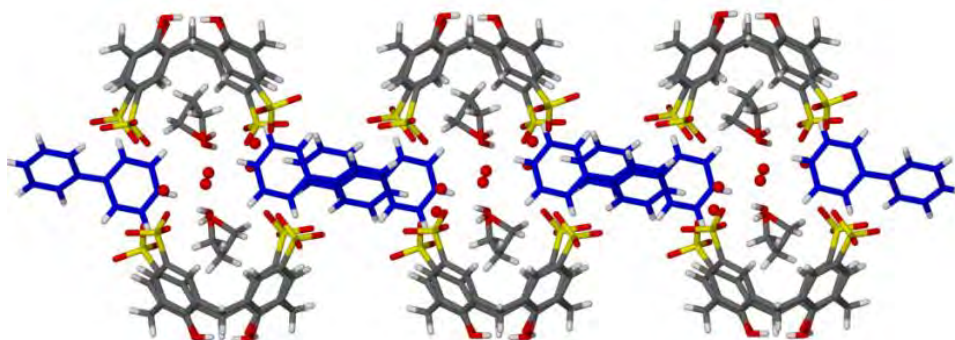
W części asymetrycznej komórki elementarnej (Rys. 55a) znajduje się jeden tetraanion **C4S**, jeden kation **BP(Y)** o całkowitym obsadzeniu, dwa kationy **BP** o obsadzeniu 0,5 (kation oznaczony jako Z leży na osi dwukrotnej, a kation oznaczony symbolem X znajduje się w pobliżu centrum inwersji i jest nieuporządkowany). Dodatkowo część niezależna komórki elementarnej zawiera jedną nieuporządkowaną cząsteczkę etanolu oraz 8,7 cząsteczek wody krystalizacyjnej, których część jest nieuporządkowana. W trzech z czterech grup sulfonowych również obserwuje się nieporządek. Anion **C4S** oraz cząsteczka etanolu tworzą kompleks inkluzyjny (Rys. 55b).



Rys. 55. (a) Część asymetryczna komórki elementarnej w kryształ C4S–BP2. Kolorem fuksji zaznaczony jest fragment cząsteczki nienależący do części niezależnej komórki elementarnej; (b) kompleks inkluzyjny utworzony przez anion C4S i cząsteczkę etanolu.

Anion kaliksarenu występuje w konformacji stożkowej. Kąty dwuścienne pomiędzy przeciwległymi pierścieniami fenolowymi w anionie kaliks[4]arenu mają wartości 58,00(1) i 77,80(1)°. Wszystkie atomy azotu w cząsteczkach **BP** są protonowane, co powoduje zrównoważenie ładunków w kryształ.

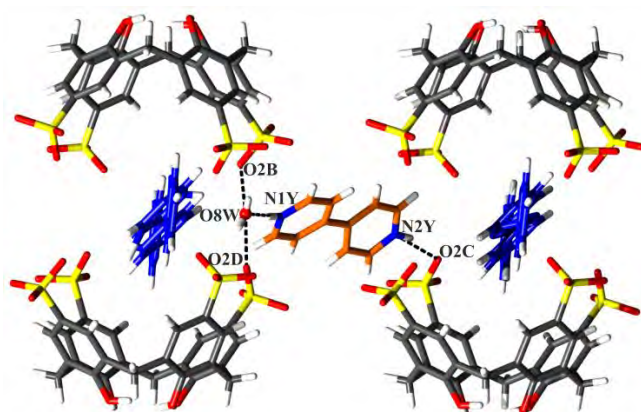
W strukturze kryształu **C4S–BP2** można wyróżnić łańcuchy wieloskładnikowych kapsulek molekularnych (Rys. 56), utworzonych poprzez centrosymetrycznie położone aniony **C4S** i kationy **BP(X)**.



Rys. 56. Polimeryczny łańcuch wieloskładnikowych kapsulek w strukturze C4S–BP2.

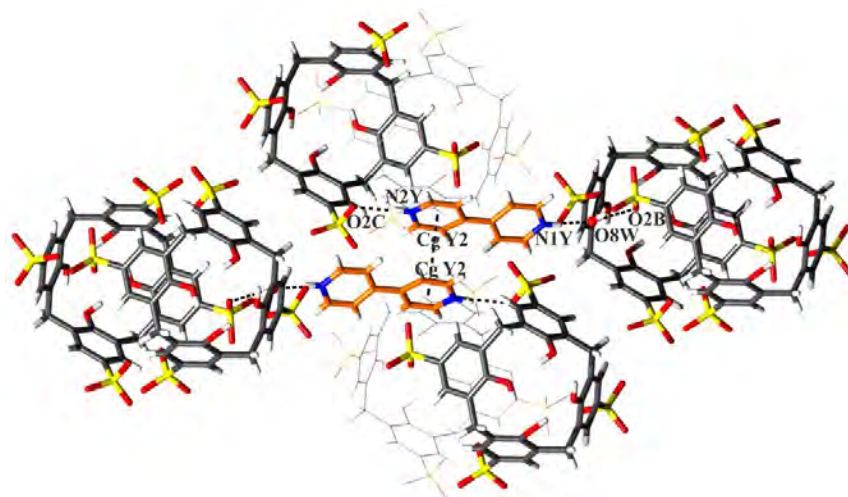
Wysokość powstałego w ten sposób dimerycznego układu wynosi około 15,9 Å (odległość pomiędzy górną i dolną płaszczyzną zdefiniowaną przez cztery fenolowe atomy tlenu anionów **C4S**). Protonowane atomy azotu kationów 4,4'-bipirydyny (**X**) są donorami wiązań wodorowych dla atomów tlenu cząsteczek etanolu obecnych wewnątrz kapsulek i tym samym odgrywają rolę łączników pomiędzy sąsiednimi

kapsułkami wzdłuż orientacji ekwatorialnej. Dimeryczny układ jest dodatkowo stabilizowany przez cząsteczki wody tworzące mostki pomiędzy grupami sulfonowymi anionów kaliksarenów tworzących kapsułkę. Podobne jednowymiarowe łańcuchy polimerycznych kapsulek były obserwowane w kompleksie **C4S** z pochodną benzyłową 4,4'-bipirydyli,¹¹⁴ w którym kation gościa pełni funkcję zarówno podjednostki, dzięki której powstają kapsułki, jak i łącznika utrzymującego kapsułki w formie łańcucha bez udziału trzeciego składnika, takiego jak np. jon metalu.^{50,115,116} Różnica polega na tym, że kapsułki opisywane w niniejszej pracy są wieloskładnikowe. Kationy **BP(Y)** łączą równoległe polimeryczne łańcuchy kapsulek w dwuwymiarowy układ. Jeden z protonowanych atomów azotu należący do **BP(Y)** jest donorem wiązania wodorowego tworzonego z atomem tlenu grupy sulfonowej anionu **C4S** z jednego łańcucha, podczas gdy drugi atom azotu **BP(Y)** łączy się wiązaniami wodorowymi (poprzez cząsteczkę wody służącą jako mostek) z anionami **C4S** położonymi w sąsiednim równoległym łańcuchu kapsulek (Rys. 57).



Rys. 57. Dwie kapsułki należące do sąsiednich łańcuchów połączone przez kation **BP(Y)**. Cząsteczki etanolu oraz większość cząsteczek wody pominięto ze względu na czytelność rysunku.

Kationy **BP(Y)** tworzą dimery zlokalizowane między dwoma łańcuchami kapsulek (Rys. 58). Wybrane oddziaływania obserwowane w strukturze **C4S–BP2** zebrano w Tabeli 6.



Rys. 58. Dimery BP(Y) zlokalizowane między dwoma łańcuchami wieloskładnikowych kapsulek. Jony BP(X) oraz cząsteczki rozpuszczalnika pominięto ze względu na czytelność rysunku.

Tabela 6. Wybrane oddziaływania w kryształach C4S–BP2. (Pełny wykaz oddziaływań znajduje się w Aneksie w Tabeli 2).

Wiązania wodorowe (Å i °)				
<i>D</i> —H··· <i>A</i>	<i>d</i> (<i>D</i> —H)	<i>d</i> (H··· <i>A</i>)	<i>d</i> (<i>D</i> ··· <i>A</i>)	∠(<i>D</i> —H··· <i>A</i>)
N1X—H1X···O1S	0,88	2,03	2,870(2)	159,4
N1Y—H1Y1···O8W ¹	0,83(7)	1,78(7)	2,602(9)	171(7)
N1Z—H1Z···O7W	0,95(6)	1,81(6)	2,721(5)	160(5)
N2Y—H2Y1···O2C ²	0,88	2,08	2,935(8)	162
O7W—H7W1···O1B ²	0,82(4)	1,94(4)	2,755(5)	176(5)
O7W—H7W2···O3D ³	0,82(5)	2,05(4)	2,856(7)	166(5)
O2W—H2W2···O1A ³	0,83(4)	2,09(4)	2,916(5)	177(5)
O9W—H9W1···O1D ³	0,82(3)	1,96(3)	2,755(6)	165(9)
O9W—H9W2···O3A ⁴	0,82(4)	1,94(4)	2,755(6)	173(1)
O8W—H8W1···O2D ⁵	0,84(7)	2,01(6)	2,770(1)	150(7)
O8W—H8W2···O2B ²	0,83(6)	1,91(6)	2,703(7)	161(7)
O3W—H3W1···O3C ⁶	0,83(5)	2,34(1)	2,760(8)	112(9)
O3W—H3W2···O1B ²	0,83(3)	1,93(3)	2,754(6)	178(1)
O1W—H1W1···O3D ³	0,82(3)	2,18(3)	2,992(8)	173(9)
O1W—H1W2···O1C ⁶	0,83(6)	1,89(8)	2,702(9)	166(8)
O1S1—H1S4···O2A	0,84	2,04	2,730(3)	139,1
C4Z—H4Z···O5W	0,95	2,21	3,141(7)	167
C5Z—H5Z···O1D ³	0,95	2,36	3,262(6)	158
C1Z—H1Z1···O3B ²	0,95	2,29	3,005(6)	132

Operacje symetrii: (1) 1/2-*x*, 1/2-*y*, -*z*; (2) 1/2-*x*, -1/2+*y*, 1/2-*z*; (3) 1/2-*x*, 1/2+*y*, 1/2-*z*; (4) 1-*x*, *y*, 1/2-*z*; (5) *x*, -*y*, -1/2+*z*; (6) -*x*, *y*, 1/2-*z*.

Oddziaływania X–H···π (Å i °)						
C–H···CgJ	<i>d</i> (H···Cg)	⊥ <i>d</i> (H···π)	γ	∠C–H···Cg	<i>d</i> (C···Cg)	∠C–H, π
O8W—H8W1···CgX1 ¹	2,93(7)	-2,88	10,72	103(6)	3,228(8)	19
C1S—H1S2···CgA	2,84	-2,78	11,44	139	3,635(9)	60
C1S—H1S3···CgC	2,93	2,85	13,32	143	3,755(9)	66
C2S—H2S2···CgB	2,89	-2,80	14,21	137	3,680(2)	58

Operacje symetrii: (1) *x*, -*y*, -1/2+*z*.

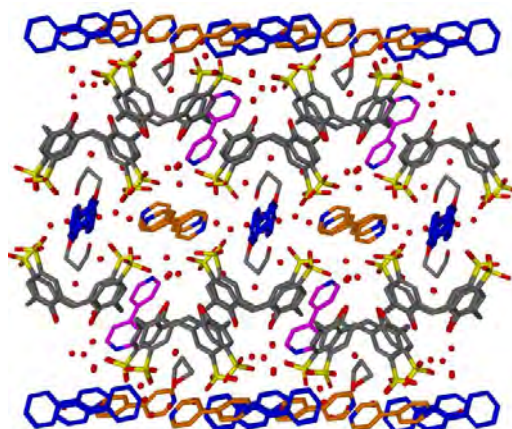
Oddziaływania $\pi \cdots \pi$ (Å i °)

CgI...CgJ	$d(\text{CgI} \cdots \text{CgJ})$	α	β	γ	CgI perp.	CgJ perp.
CgA...CgZ1	3,792(2)	12,0(2)	28,64	27,02	3,379(2)	3,328(2)
CgY2...CgY2 ¹	3,958(3)	0	29,40	29,40	3,449(2)	3,449(2)
CgA...CgZ1 ²	4,417(2)	11,0(2)	34,15	39,86	3,390(2)	3,655(2)
CgB...CgD ³	4,255(2)	6,6(2)	33,34	37,35	3,382(2)	3,555(2)
CgC...CgC ⁴	4,140(3)	2	33,05	33,05	3,471(2)	-3,471(2)

Operacje symetrii: (1) 1-x,-y,-z; (2) 1-x,y,1/2-z; (3) 1/2-x,1/2+y,1/2-z; (4) -x,y,1/2-z.

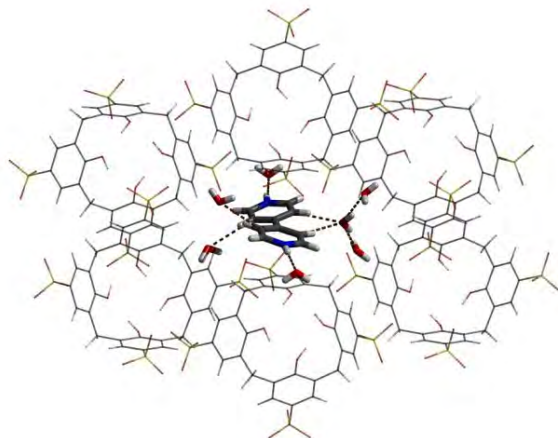
CgI – środek ciężkości pierścienia I; α – kąt dwuścienny pomiędzy płaszczyznami pierścieni I i J (°); β – kąt pomiędzy wektorem CgI...CgJ i normalną do płaszczyzny pierścienia I (°); γ – kąt pomiędzy wektorem CgI...CgJ i normalną do płaszczyzny pierścienia J (°); Cg...Cg – odległość pomiędzy centroidami pierścieni (Å); CgI perp. – odległość pomiędzy CgI a płaszczyzną pierścienia J (Å); CgJ perp. – odległość pomiędzy CgJ a płaszczyzną pierścienia I (Å); $\perp d(\text{H} \cdots \pi)$ – odległość pomiędzy atomem H a płaszczyzną pierścienia.

W kryształe **C4S–BP2** kaliksareny samoorganizują się w dwuwarstwy (Rys. 59).



Rys. 59. Dwuwarstwy w kryształe **C4S–BP2**, widok wzdłuż kierunku krystalograficznego [110]. Polimeryczne łańcuchy kapsulek biegą prostopadle do płaszczyzny rysunku.

Jeden anion **C4S** sąsiaduje z trzema anionami kaliks[4]arenu oraz jednym kationem **BP(Z)**. Natomiast kationy **BP(Z)** są interkalowane między otaczającymi je sześcioma anionami **C4S**, w taki sposób, że główne płaszczyzny **C4S** są prostopadle do głównej osi **BP(Z)** (Rys. 60).



Rys. 60. Kation **BP(Z)** interkalowany pomiędzy anionami kaliksarenów.

Takie dwuwarstwowe układy wieloskładnikowe zawierające oprócz kaliksarenów również inne cząsteczki, w tym dodatnio naładowane cząsteczki gościa były opisane już wcześniej.^{50,83,117,118,119,120,121,122,123,124} W kryształach **C4S–BP2** występują oddziaływania pomiędzy pierścieniami aromatycznymi sąsiednich anionów **C4S** (odległości pomiędzy centroidami sąsiadujących pierścieni grup fenolowych znajdują się w zakresie: 4,140(3) – 4,255(2) Å). Kation **BP(Z)** interkalowany między kaliksarenami oddziałuje z dwoma anionami **C4S** poprzez oddziaływania π – π : CgA \cdots CgZ1, tworząc z nimi sandwiczowy kompleks *egzo*. Protonowane atomy azotu kationu **BP(Z)** „wystają” z warstwy hydrofobowej i są połączone wiązaniami wodorowymi N1Z–H1Z \cdots O7W z cząsteczkami wody w warstwie hydrofilowej.

Większość cząsteczek wody jest zlokalizowana w pobliżu grup sulfonowych kaliksarenu tworząc wiązania wodorowe z atomami tlenu grup sulfonowych oraz z protonowanymi atomami azotu cząsteczek **BP** (Tabela 6). Niektóre cząsteczki wody występują głęboko w hydrofobowej części dwuwarstwy. Są one usytuowane w bezpośrednim sąsiedztwie interkalowanego kationu **BP(Z)** w przestrzeni pomiędzy jonem **BP** i sześcioma sąsiednimi anionami **C4S**. Te cząsteczki wody są akceptorami stosunkowo silnych wiązań wodorowych C4Z–H4Z \cdots O5W (Tabela 6), w których donorami są aromatyczne atomy węgla jonu **BP(Z)**. Obecność cząsteczek wody powoduje, że warstwa tworzona przez kaliksareny i jony **BP(Z)** staje się mniej ścisła i mniej hydrofobowa.

4.1.3 Struktura krystaliczna *p*-sulfonowanego kaliks[4]arenu z 4,4'-bipirydyną - **C4S–BP3**

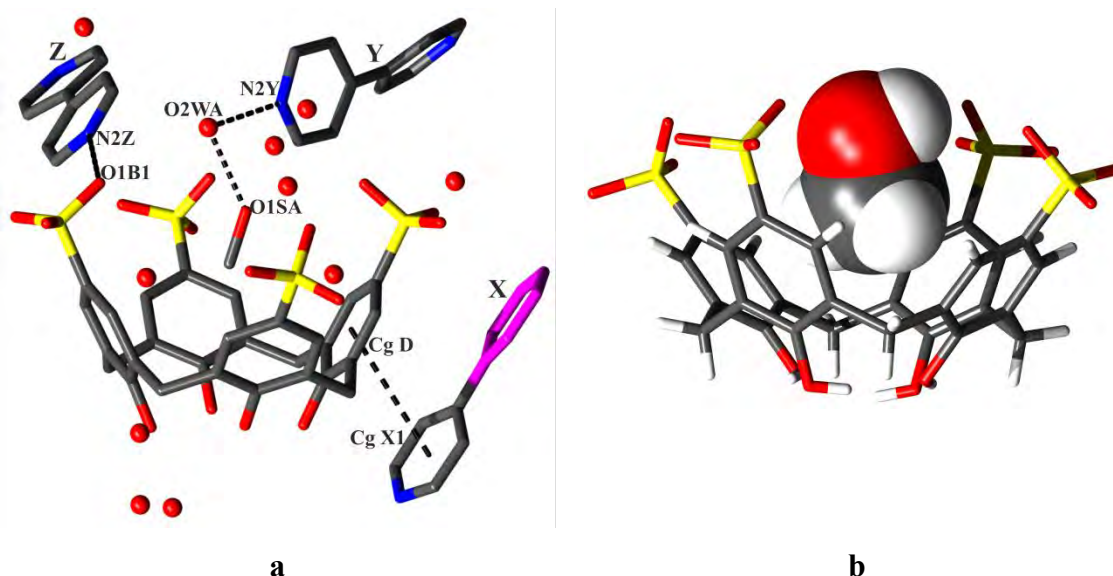
Kompleks **C4S–BP3** krystalizuje z mieszaniny rozpuszczalników metanol/woda równoległe z krystalizacją kompleksu **C4S–BP1**, w tym samym naczyniu krystalizacyjnym. Kinetyka wzrostu kryształów nie została jeszcze określona. Podstawowe dane krystalograficzne omawianej struktury znajdują się w Tabeli 7.

Tabela 7. Podstawowe dane krystalograficzne i eksperymentalne oraz końcowe parametry udokładnienia struktury **C4S–BP3.**

Wzór chemiczny	$C_{28}H_{20}O_{16}S_4^{4-} \cdot 2C_{10}H_{10}N_2^{2+} \cdot CH_3OH \cdot 8,7H_2O$
Masa cząsteczkowa	1244,69
Temperatura	100(2) K
Długość fali	0,71073 Å
Układ krystalograficzny	jednoskośny
Grupa przestrzenna	<i>C2/c</i>
Parametry komórki elementarnej	$a = 21,361(1) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$

	$b = 18,186(1) \text{ \AA}$	$\beta = 91,363(4)^\circ$
	$c = 28,865(3) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Objętość komórki elementarnej V	11210(1) \AA^3	
Liczba cząstek w komórce elementarnej Z	8	
Gęstość obliczona	1,475 $\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	
Współczynnik absorpcji	0,260 mm^{-1}	
$F(000)$	5218,8	
Wielkość kryształu	0,35 × 0,28 × 0,23 mm	
Zakres kąta θ	3,02 do 23,53°	
Zakres wskaźników hkl	$0 \leq h \leq 23, 0 \leq k \leq 20, -32 \leq l \leq 32$	
Liczba refleksów zmierzonych	41419	
Liczba refleksów niezależnych	8270 [$R_{\text{int}} = 0,057$]	
Kompletność do kąta $\theta = 22,02^\circ$	100 %	
Poprawka na absorpcję	brak	
Metoda udokładniania parametrów	pełnomacierzowa na F^2	
Liczba danych / ograniczeń / parametrów	8270 / 115 / 938	
Wskaźnik dopasowania ($GOOF$)	0,921	
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R = 0,053, wR = 0,131$	
R (wszystkie refleksy)	$R = 0,064, wR = 0,139$	
Współczynnik ekstynkcji	brak	
Maksimum i minimum gęstości elektronowej na końcowej mapie różnicowej	0,88 i -0,34 $\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	

W części asymetrycznej komórki elementarnej (Rys. 61a) znajduje się tetraanion **C4S**, jeden kation **BP(Z)** o całkowitym obsadzeniu, dwa kationy **BP** z obsadzeniem połówkowym (kation oznaczony jako X leży na osi dwukrotnej, a kation oznaczony symbolem Y znajduje się na centrum inwersji i jest nieuporządkowany). Dodatkowo część niezależna komórki elementarnej zawiera jedną nieuporządkowaną cząsteczkę metanolu oraz 8,7 cząsteczek wody krystalizacyjnej, z których część jest nieuporządkowana. W jednej z czterech grup sulfonowych również obserwuje się nieporządek.



Rys. 61. (a) Część asymetryczna komórki elementarnej kryształu C4S–BP3. Kolorem fuksji zaznaczony jest fragment cząsteczki nienależący do części niezależnej komórki elementarnej; (b) kompleks inkluzyjny utworzony przez anion C4S i cząsteczkę metanolu.

Kryształy C4S–BP2 i C4S–BP3 są izostrukuralne, różnią się tym, że w luce kaliksarenu w strukturze C4S–BP2 znajduje się cząsteczka etanolu natomiast w luce kaliksarenu w strukturze C4S–BP3 znajduje się cząsteczka metanolu (Rys. 61b). Istnieje również niewielka różnica w położeniu niektórych nieuporządkowanych cząsteczek wody. Położenie i sposób oddziaływania tetraanionu C4S i kationów BP są takie same w obu kryształach. Wybrane oddziaływania obserwowane w strukturze C4S–BP3 zebrano w Tabeli 8.

Tabela 8. Wybrane oddziaływania w kryształce C4S–BP3. (Pełny wykaz oddziaływań znajduje się w Aneksie w Tabeli 3).

Wiązania wodorowe (Å i °)				
<i>D</i> —H··· <i>A</i>	<i>d</i> (<i>D</i> —H)	<i>d</i> (H··· <i>A</i>)	<i>d</i> (<i>D</i> ··· <i>A</i>)	<(D—H··· <i>A</i>)
O6W—H1W···O1A ¹	0,87(4)	1,90(4)	2,769(3)	173(3)
O6W—H2W···O3C ²	0,81(4)	2,00(4)	2,806(3)	172(4)
O7W—H3W···O1D ²	0,91(4)	2,07(4)	2,965(4)	167(4)
O8W—H5W···O3C ²	0,83(4)	2,11(4)	2,930(4)	167(4)
O8W—H6W···O3B1 ³	0,84	1,92(5)	2,724(5)	159(5)
O9W—H7W···O2C ⁴	0,83(5)	1,97(5)	2,793(4)	173(4)
O9W—H8W···O2A ¹	0,83(5)	1,91(4)	2,714(4)	162(4)
O11W—H11W···O1C ²	0,80(6)	1,97(6)	2,765(4)	180(8)
O11W—H12W···O2D ⁵	0,89(5)	1,85(5)	2,739(4)	180(7)
O1SA—H4SA···O2WA	0,84	1,78	2,420(1)	130,9
N1X—H1XN···O6W	0,88	1,93	2,736(3)	152
N2Y—H12Y···O2WA	0,88	1,84	2,710(1)	168,2
C1X—H1X···O1C ²	0,95	2,38	3,287(4)	159
C2X—H2X···O12W	0,95	2,24	3,172(4)	167
C5X—H5X···O3A ¹	0,95	2,30	3,003(4)	131

Operacje symetrii: (1) $1/2-x, -1/2+y, 1/2-z$; (2) $1/2-x, 1/2+y, 1/2-z$; (3) $-x, y, 1/2-z$; (4) $x, -y, -1/2+z$; (5) $1-x, y, 1/2-z$.

Oddziaływania X–H... π (Å i °)

C–H...CgJ	$d(\text{H}\cdots\text{Cg})$	$\perp d(\text{H}\cdots\pi)$	γ	$\langle \text{C–H}\cdots\text{Cg}$	$d(\text{C}\cdots\text{Cg})$	$\langle \text{C–H}, \pi$
O8W–H8W1...CgX1 ¹	2,93(7)	-2,88	10,72	103(6)	3,228(8)	19
C1S–H3SA...CgA	2,91	2,85	11,77	156	3,830(7)	69
C1S–H1SB...CgB	2,91	2,87	10,19	137	3,672(6)	57

Oddziaływania $\pi\cdots\pi$ (Å i °)

CgI...CgJ	$d(\text{CgI}\cdots\text{CgJ})$	α	β	γ	CgI perp.	CgJ perp.
CgA...CgC ¹	4,199(2)	5,9(1)	32,43	36,36	-3,381(1)	3,544(1)
CgB...CgB ²	4,219(2)	1	34,60	34,60	-3,473(1)	-3,473(1)
CgD...CgX1	3,884(2)	13,3(1)	30,79	28,43	-3,416(1)	3,337(1)
CgD...CgX1 ³	4,356(2)	10,6(1)	31,89	38,41	3,413(1)	3,698(1)
CgZ2...CgZ2 ⁴	3,874(2)	0	27,85	27,85	3,425(1)	3,425(1)

Operacje symetrii: (1) 1/2-x, 1/2+y, 1/2-z; (2) -x, y, 1/2-z; (3) 1-x, y, 1/2-z; (4) 1-x, -y, -z.

CgI – środek ciężkości pierścienia I; α – kat dwuścienny pomiędzy płaszczyznami pierścieni I i J (°); β – kat pomiędzy wektorem CgI...CgJ i normalną do płaszczyzny pierścienia I (°); γ – kat pomiędzy wektorem CgI...CgJ i normalną do płaszczyzny pierścienia J (°); Cg...Cg – odległość pomiędzy centroidami pierścieni (Å); CgI perp. – odległość pomiędzy CgI a płaszczyzną pierścienia J (Å); CgJ perp. – odległość pomiędzy CgJ a płaszczyzną pierścienia I (Å); $\perp d(\text{H}\cdots\pi)$ – odległość pomiędzy atomem H a płaszczyzną pierścienia.

4.1.4 Struktura krystaliczna *p*-sulfonowanego kaliks[4]arenu z 4,4'-bipirydyną - C4S–BP4

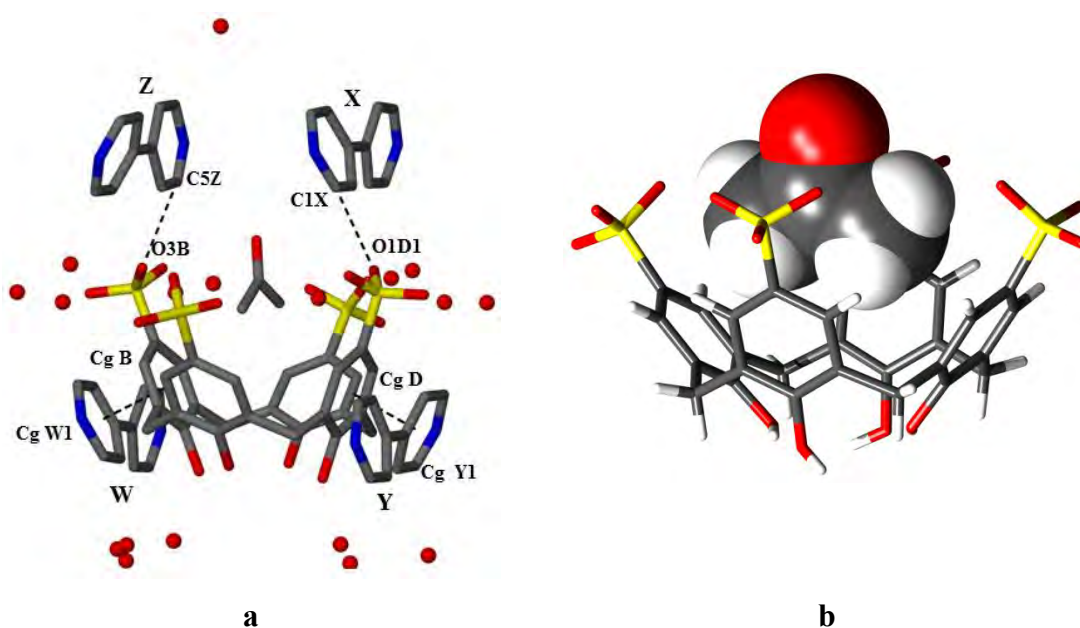
Kryształy kompleksu C4S–BP4 zostały wykrystalizowane z mieszaniny rozpuszczalników aceton/woda. Podstawowe dane krystalograficzne omawianej struktury znajdują się w Tabeli 9.

Tabela 9. Podstawowe dane krystalograficzne i eksperymentalne oraz końcowe parametry ułożenia struktury C4S–BP4.

Wzór chemiczny	$\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}_{16}\text{S}_4^{4-} \cdot 4\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_2^+ \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot 12,5\text{H}_2\text{O}$	
Masa cząsteczkowa	1652,22	
Temperatura	100(2) K	
Długość fali	0,71073 Å	
Układ krystalograficzny	rombowy	
Grupa przestrzenna	<i>Pbca</i>	
Parametry komórki elementarnej	$a = 16,8539(3)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 19,4252(4)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 46,020(1)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Objętość komórki elementarnej <i>V</i>	15066,5(5) Å ³	
Liczba cząstek w komórce elementarnej <i>Z</i>	8	
Gęstość obliczona	1,463 Mg·m ⁻³	
Współczynnik absorpcji	0,218 mm ⁻¹	
<i>F</i> (000)	6949,8	
Wielkość kryształu	0,25 × 0,23 × 0,13 mm	
Zakres kąta θ	2,75 do 20,82°	
Zakres wskaźników <i>hkl</i>	$0 \leq h \leq 16, 0 \leq k \leq 19, 0 \leq l \leq 45$	
Liczba refleksów zmierzonych	7891	
Liczba refleksów niezależnych	7805 [$R_{\text{int}} = 0,167$]	

Kompletność do kąta $\theta = 22,02^\circ$	100 %
Poprawka na absorpcję	brak
Metoda udokładniania parametrów	pełnomacierzowa na F^2
Liczba danych / ograniczeń / parametrów	7805/ 352 / 1205
Wskaźnik dopasowania (<i>GOOF</i>)	1,108
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R = 0,099, wR = 0,202$
R (wszystkie refleksy)	$R = 0,145, wR = 0,218$
Współczynnik ekstynkcji	0,00
Maksimum i minimum gęstości elektronowej na końcowej mapie różnicowej	0,70 i -0,38 $e \cdot \text{Å}^{-3}$

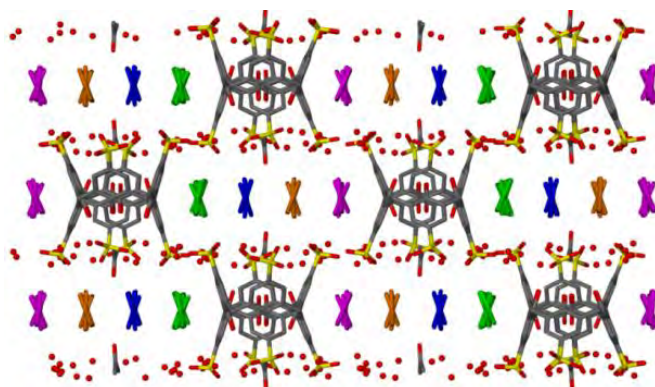
Część asymetryczna komórki elementarnej kryształu **C4S–BP4** składa się z jednego tetraanionu **C4S** z jedną nieuporządkowaną grupą sulfonową, czterech pojedynczo protonowanych kationów **BP** oznaczonych symbolami X, Y, Z (o współczynnikach obsadzenia s.o.f = 1) oraz V (o współczynniku obsadzenia s.o.f = 0.52), i W (s.o.f = 0.48). Dodatkowo w części niezależnej komórki elementarnej znajduje się jedna cząsteczka acetonu i 12,5 cząsteczek wody krystalizacyjnej (Rys. 62a).



Rys. 62. (a) Część asymetryczna komórki elementarnej w kryształach **C4S–BP4**; (b) kompleks inkluzyjny utworzony przez anion **C4S** i cząsteczkę acetonu.

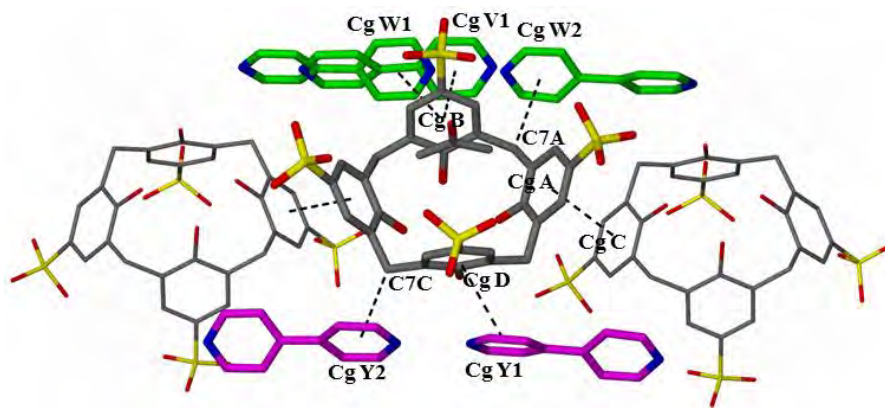
Anion *p*-sulfonowanego kaliks[4]arenu przyjmuje konformację spłaszczonego stożka. Kąty dwuścienne pomiędzy przeciwległymi pierścieniami fenolowymi przyjmują wartości 39,0(2) i 77,2(2)°. W luce kaliksarenu znajduje się cząsteczka acetonu (Rys. 62b). Inkluzja acetonu jest stabilizowana przez jedno słabe oddziaływanie C3S–H3S3···O3C (Tabela 10) oraz oddziaływania van der Waalsa. Wszystkie kationy

BP pozostają na zewnątrz luki **C4S**, tworząc cztery nieskończone łańcuchy, z których każdy składa się z jednego rodzaju krystalograficznie niezależnych kationów **BP**. Łańcuchy te umieszczone są pomiędzy jonami kaliksarenów i zamiast typowej dwuwarstwy tworzą układ pojedynczych jednowymiarowych taśm równoległych do krystalograficznej osi [010] (Rys. 63).



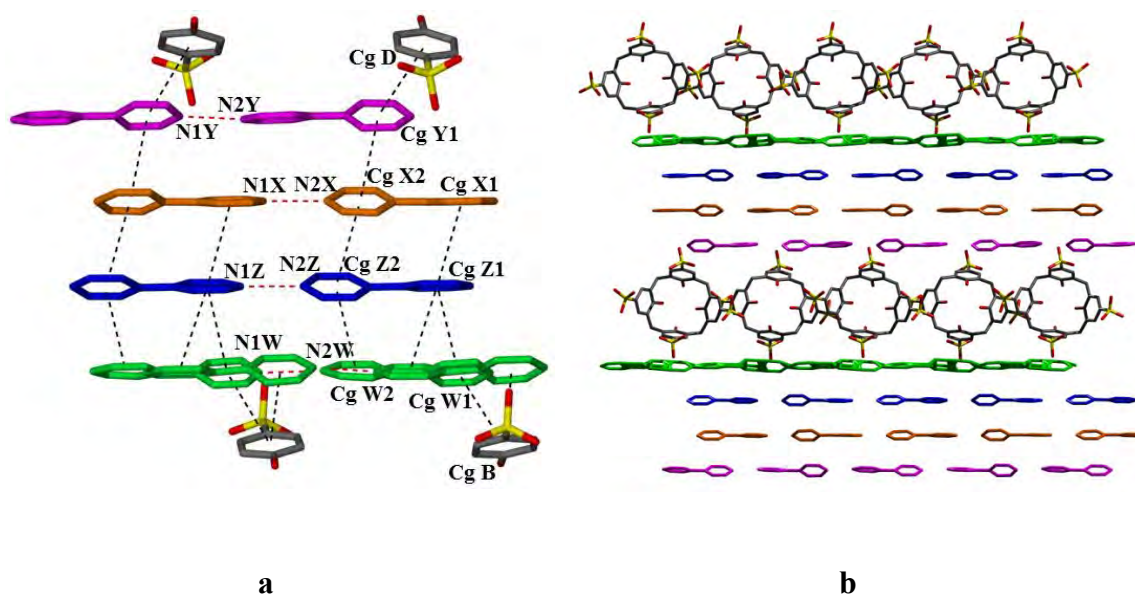
Rys. 63. Upakowanie jonów i cząsteczek w kryształce **C4S-BP4**, widok wzdłuż krystalograficznej osi [010]. Łańcuchy **C4S** oraz poczwórne taśmy **BP** położone są prostopadle do płaszczyzny rysunku (Rys. 65b).

Podobne łamanie dwuwarstwy na skutek interkalacji taśm utworzonych przez jony gościa obserwowano w kompleksie **C4S** z 6-metoksychinoliną,⁸⁵ jednak w opisywanym tutaj kompleksie kationy **BP** powodują znacznie większą separację łańcuchów **C4S**. Kaliksareny w obrębie jednej taśmy leżą w układzie "góra-dół", dwa przeciwległe pierścienie aromatyczne każdego **C4S** oddziałują z pierścieniami sąsiednich kaliksarenów poprzez oddziaływania $\pi \cdots \pi$ między centroidami CgA i CgC (Tabela 10), podczas gdy dwa pozostałe pierścienie grup fenolowych są zaangażowane w słabe oddziaływania $\pi \cdots \pi$ z kationami **BP**(Y) (kolor fioletowy) CgD \cdots CgY1 z jednej strony i z nieuporządkowanym kationem W lub V (kolor zielony): CgB \cdots CgW1 lub CgB \cdots CgV1 z drugiej strony (Rys. 64), (Tabela 10). Aniony kaliksarenów dodatkowo oddziałują z łańcuchami **BP** tworząc słabe wiązania wodorowe C-H \cdots π pomiędzy atomami węgla grup metylenowych **C4S** a pierścieniami aromatycznymi kationów **BP**.



Rys. 64. Bezpośrednie otoczenie anionu gospodarza.

Kationy 4,4'-bipirydyli w obrębie taśmy tworzą silne wiązania wodorowe N–H···N między protonowanym atomem azotu jednego kationu **BP** a „wolnym” atomem azotu drugiego, (długości wiązań N–H···N leżą w zakresie od 2,680(1) do 2,72(3) Å (Tabela 10)). Niezależne łańcuchy **BP** oddziałują między sobą oraz z pierścieniami grup fenolowych kaliksarenów za pomocą oddziaływań π – π (odległości między centroidami bipirydyli leżą w zakresie od 3,636(1) do 4,958(5) Å (Tabela 10)) (Rys. 65a). Pomędzy protonowanymi i nieprotonowanymi pierścieniami aromatycznymi kationów **BP** z sąsiednich łańcuchów obserwuje się π -stacking. Wybrane oddziaływania obserwowane w kryształach **C4S–BP4** zebrano w Tabeli 10.



Rys. 65. (a) Oddziaływania pomiędzy kationami BP w taśmach oraz między sąsiednimi taśmami. (b) Warstwowe upakowanie poczwórnych taśm BP oraz łańcuchów kaliksarenów, widok wzdłuż kryystalograficznej osi [100].

Upakowanie jonów i cząsteczek w kryształach **C4S–BP4** wykazuje niektóre cechy układu warstwowego, jednak różni się od tradycyjnej dwuwarstwy (Rys. 63 i Rys. 65b). Charakterystyczną cechą struktury jest niezwykle duże rozseparowanie łańcuchów kaliksarenów, w wyniku kokrystalizacji cząsteczek 4,4'-bipirydyli w jednej warstwie. Cząsteczki wody zlokalizowane są w cienkich warstwach hydrofilowych, gdzie połączone są wiązaniami wodorowymi między sobą oraz z atomami tlenu grup sulfonowych anionów **C4S**.

Tabela 10. Wybrane oddziaływania w kryształach C4S–BP4. (Pełny wykaz oddziaływań znajduje się w Aneksie w Tabeli 4).

Wiązania wodorowe (Å i °)				
$D-H\cdots A$	$d(D-H)$	$d(H\cdots A)$	$d(D\cdots A)$	$\angle(D-H\cdots A)$
N1X—H1X \cdots N2X ¹	0,88	1,82	2,699(1)	173
N1Y—H1Y \cdots N2Y ¹	0,88	1,83	2,718(1)	178
N2Z—H2Z \cdots N1Z ²	0,88	1,81	2,680(1)	175
N1W—H1WN \cdots N2W ¹	0,88	1,84	2,72(3)	172
N1V—H1VN \cdots N2V ⁴	0,88	1,84	2,702(3)	168
C5Z—H5Z \cdots O3B ³	0,95	2,57	3,21(2)	125
C1X—H1X1 \cdots O1D1 ³	0,95	2,28	3,02(2)	134
C3S—H3S3 \cdots O3C	0,98	2,72	3,620(1)	153

Operacje symetrii: (1) 1/2-x, 1/2+y, z; (2) 1/2-x, -1/2+y, z; (3) -1+x, y, z; (4) -x+5/2, y+1/2, z.

Oddziaływania X–H$\cdots$$\pi$ (Å i °)						
$C-H\cdots CgJ$	$d(H\cdots Cg)$	$\perp d(H\cdots \pi)$	γ	$\angle C-H\cdots Cg$	$d(C\cdots Cg)$	$\angle C-H, \pi$
C7C—H7C2 \cdots CgY2 ⁵	2,66	-2,63	8,33	151	3,557(9)	53
C7A—H7A2 \cdots CgW2 ³	2,60	2,56	10,02	150	3,494(1)	50

Oddziaływania $\pi\cdots\pi$ (Å i °)						
$CgI\cdots CgJ$	$d(CgI\cdots CgJ)$	α	β	γ	CgI perp.	CgJ perp.
CgA \cdots CgC ¹	3,549(5)	1,6(4)	17,77	19,30	-3,349(3)	3,380(4)
CgB \cdots CgW1 ²	3,760(9)	6,9(8)	25,25	30,36	3,244(4)	3,401(8)
CgB \cdots CgW2 ³	4,890(1)	8,3(1)	51,50	46,81	3,342(4)	3,040(1)
CgB \cdots CgV1 ²	3,399(1)	7,0(1)	11,12	8,39	3,363(4)	3,335(1)
CgD \cdots CgY1 ⁴	3,759(5)	7,3(4)	24,95	31,99	-3,187(4)	-3,408(4)
CgD \cdots CgY2 ⁵	4,833(5)	17,7(4)	52,59	46,28	-3,340(4)	-2,936(4)
CgW1 \cdots CgZ1	3,758(9)	16,1(8)	20,64	12,59	3,668(8)	-3,517(4)
CgW2 \cdots CgZ1	4,947(1)	17,0(1)	45,21	44,45	3,533(1)	-3,486(4)
CgW2 \cdots CgZ2	3,636(1)	9,0(1)	18,87	26,27	3,261(1)	-3,441(4)
CgX1 \cdots CgY2	4,006(5)	7,8(4)	29,56	31,60	3,412(4)	-3,485(4)
CgX1 \cdots CgZ1	3,713(5)	4,2(5)	18,27	20,27	-3,482(4)	3,525(4)
CgX2 \cdots CgY1 ⁶	3,683(5)	3,0(4)	22,20	25,01	3,338(4)	-3,410(4)
CgX2 \cdots CgY2 ⁶	4,958(5)	27,0(4)	48,61	42,76	3,641(4)	-3,278(4)
CgX2 \cdots CgZ1	4,823(6)	26,9(5)	45,02	42,58	-3,551(4)	3,409(4)
CgX2 \cdots CgZ2	3,724(5)	2,4(4)	25,97	23,86	-3,406(4)	3,348(4)
CgZ1 \cdots CgV1	4,686(1)	17,3(1)	40,82	42,80	-3,439(4)	3,547(1)
CgZ1 \cdots CgV2	3,794(1)	13,1(9)	18,84	21,22	-3,534(4)	3,591(1)
CgZ2 \cdots CgV1 ⁶	4,173(1)	4,1(1)	36,92	40,77	-3,160(4)	3,337(1)
CgZ2 \cdots CgV2	4,725(1)	13,0(9)	46,85	41,33	-3,546(4)	3,231(1)

Operacje symetrii: (1) 3/2-x, 1/2+y, z; (2) 1/2+x, y, 1/2-z; (3) 1-x, 1/2+y, 1/2-z; (4) 1-x, 1-y, -z; (5) 1/2+x, 1/2-y, -z; (6) 1/2-x, -1/2+y, z.

CgI – środek ciężkości pierścienia I; α – kąt dwuścienny pomiędzy płaszczyznami pierścieni I i J ($^\circ$); β – kąt pomiędzy wektorem CgI...CgJ i normalną do płaszczyzny pierścienia I ($^\circ$); γ – kąt pomiędzy wektorem CgI...CgJ i normalną do płaszczyzny pierścienia J ($^\circ$); Cg...Cg – odległość pomiędzy centroidami pierścieni (Å); CgI perp. – odległość pomiędzy CgI a płaszczyzną pierścienia J (Å); CgJ perp. – odległość pomiędzy CgJ a płaszczyzną pierścienia I (Å); $\perp d(H... \pi)$ – odległość pomiędzy atomem H a płaszczyzną pierścienia.

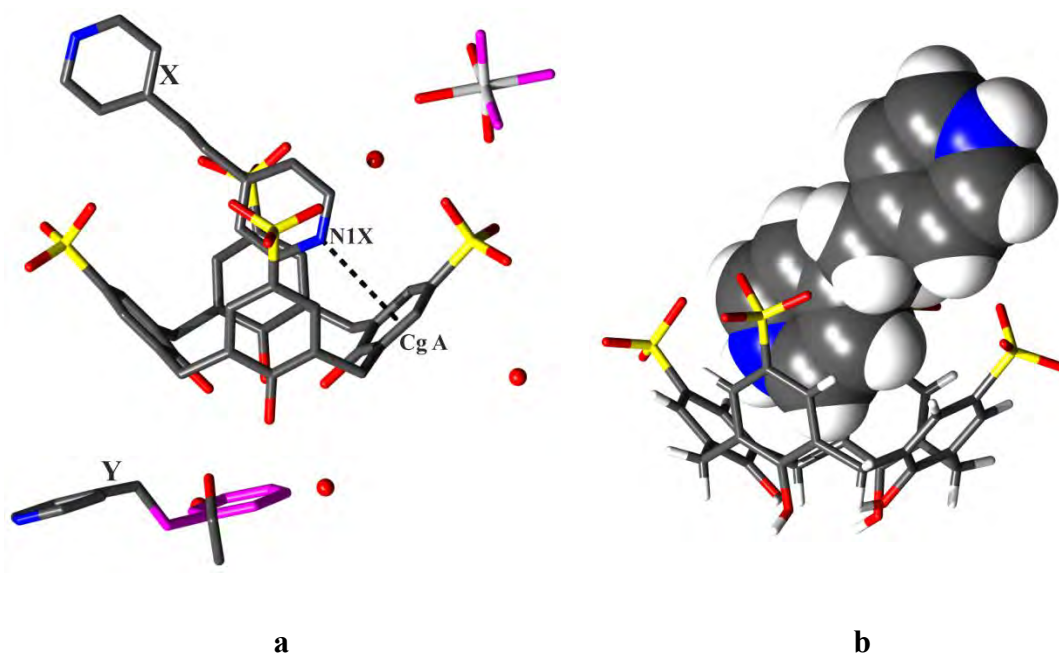
4.1.5 Struktura krystaliczna *p*-sulfonowanego kaliks[4]arenu z 1,2-bis(4-pirydylo)-etanem - C4S–BPE1

Kryształy kompleksu C4S–BPE1 otrzymano z mieszaniny rozpuszczalników etanol/woda. Podstawowe dane krystalograficzne omawianej struktury zebrane są w Tabeli 11.

Tabela 11. Podstawowe dane krystalograficzne i eksperymentalne oraz końcowe parametry udokładnienia struktury C4S–BPE1.

Wzór chemiczny	$C_{28}H_{20}O_{16}S_4^{4-} \cdot 1,25C_{12}H_{14}N_2^{2+} \cdot 0,5C_2H_6O \cdot 3,3H_2O \cdot 0,5Al(6H_2O)^{3+}$	
Masa cząsteczkowa	1126,8	
Temperatura	100(2) K	
Długość fali	0,71073 Å	
Układ krystalograficzny	trójskośny	
Grupa przestrzenna	$P\bar{1}$	
Parametry komórki elementarnej	$a = 11,5852(3)$ Å	$a = 102,754(6)^\circ$
	$b = 12,3474(3)$ Å	$\beta = 95,059(7)^\circ$
	$c = 17,3879(3)$ Å	$\gamma = 93,755(1)^\circ$
Objętość komórki elementarnej V	2407,2(1) Å ³	
Liczba cząstek w komórce elementarnej Z	2	
Gęstość obliczona	1,554 Mg·m ⁻³	
Współczynnik absorpcji	0,297 mm ⁻¹	
$F(000)$	1178,2	
Wielkość kryształu	0,43 × 0,3 × 0,25 mm	
Zakres kąta θ	2,8 do 26,4°	
Zakres wskaźników hkl	$-10 \leq h \leq 14, -10 \leq k \leq 15, -21 \leq l \leq 21$	
Liczba refleksów zmierzonych	9897	
Liczba refleksów niezależnych	9816 [$R_{int} = 0,029$]	
Kompletność do kąta $\theta = 22,02^\circ$	99 %	
Poprawka na absorpcję	brak	
Metoda udokładniania parametrów	pełnomacierzowa na F^2	
Liczba danych / ograniczeń / parametrów	9816 / 107 / 879	
Wskaźnik dopasowania ($GOOF$)	0,955	
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R = 0,039, wR = 0,094$	
R (wszystkie refleksy)	$R = 0,043, wR = 0,096$	
Współczynnik ekstynkcji	0,00	
Maksimum i minimum gęstości elektronowej na końcowej różnicowej mapie	0,69 i -0,51 e·Å ⁻³	

Część asymetryczna komórki elementarnej kryształu **C4S–BPE1** (Rys. 66a) zawiera jeden krystalograficznie niezależny anion **C4S** z jedną nieuporządkowaną grupą sulfonową, jeden kation 1,2-bis(4-pirydylo)-etanu (**BPE**) częściowo zainkludowany wewnątrz luki kaliksarenu (Rys. 66b), kation **BPE** o współczynniku obsadzenia $s.o.f = 0.25$ umieszczony wewnątrz kanałów sieci krystalicznej, będący w nieporządku zamiennie z cząsteczkami etanolu i wody: kanały w połowie zajęte są przez kationy **BPE** i w połowie przez cząsteczki rozpuszczalników. Nieuporządkowany kation **BPE** znajduje się w pobliżu centrum symetrii. W części niezależnej komórki elementarnej znajduje się również kation glinu o obsadzeniu połówkowym położony na centrum symetrii, cząsteczka etanolu o obsadzeniu połówkowym oraz 6,3 cząsteczek wody krystalizacyjnej, która jest częściowo nieuporządkowana.



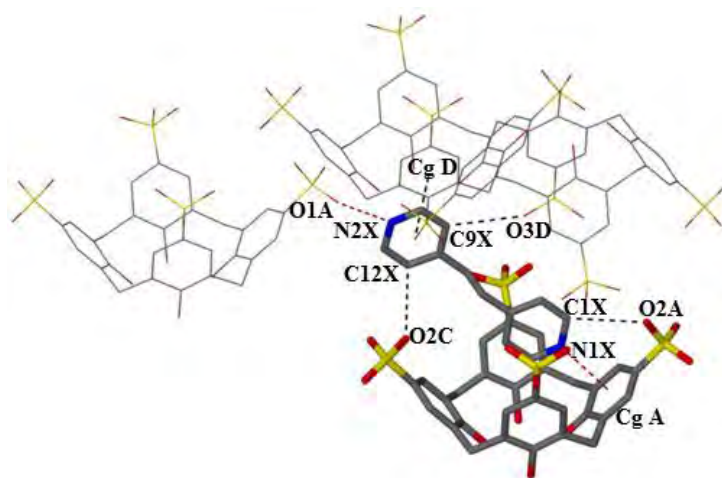
Rys. 66. (a) Część asymetryczna komórki elementarnej w kryształach **C4S–BPE1**. Kolorem fukcji zaznaczony jest fragment cząsteczki nienależący do części niezależnej komórki elementarnej; **(b)** kompleks inkluzyjny utworzony przez anion **C4S** i kation **BPE**.

Bilans ładunków elektrycznych jonów jest osiągnięty poprzez protonowanie wszystkich atomów azotu w cząsteczkach **BPE** oraz przez obecność kationu glinu. Jon Al^{3+} jest koordynowany oktaedrycznie przez sześć cząsteczek wody, odległości pomiędzy glinem i atomami tlenu mieszczą się w zakresie od 1,879(2) do 1,897(2) Å. Glin jako przeciwjon dla *p*-sulfonowanego kaliks[4]arenu w obecności eteru 18-korona-6, scharakteryzowany jako jon Keggina, był obserwowany już wcześniej.¹²⁵ Do trzech kompleksów opisywanych w niniejszej pracy (**C4S–BPE1**, **C4S–BPE2**, **C4S–Phen4**)

kationy glinu wprowadzone zostały na skutek reakcji pomiędzy dwoma ciałami stałymi. Reakcja zaszła w ciągu 24 godzin między **C4S** i folią aluminiową używaną do odważania kaliksarenu. Reakcja ta jest całkowicie powtarzalna i jest interesująca ze względu na możliwość wprowadzania w ten sposób innych metali do kompleksów silnie kwasowych kaliksarenów.

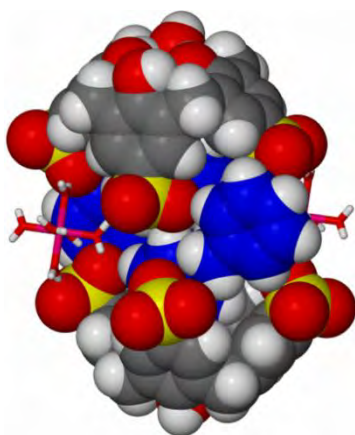
Anion **C4S** przyjmuje konformację spłaszczzonego stożka. Kąty dwuścienne pomiędzy przeciwległymi pierścieniami grup fenolowych kaliksarenu przyjmują wartości 33,28(5) i 88,09(5)°. Kąt pomiędzy płaszczyzną pierścienia pirydynowego kationu **BPE** znajdującego się w luce kaliksarenu, a płaszczyzną odniesienia **C4S** wynosi 88,14(4)°. Protonowany atom azotu kationu **BPE** zainkludowanego w luce **C4S** jest donorem wiązania wodorowego N1X–H1X⋯CgA, akceptorem jest pierścień fenolowy kaliksarenu, odległość pomiędzy atomem N a centroidem pierścienia fenolowego wynosi 3,158(2) Å. Wiązanie N–H⋯π jest tutaj słabsze niż to, które było obserwowane w strukturze **C4S–BP1**, pomiędzy **C4S** a **BP** (N1X–H1X⋯CgD: 3,038(2) Å) w związku z tym głębokość penetracji kationu **BPE** wynosi 4,135(5) Å i jest mniejsza niż w **C4S–BP1** (3,882(5) Å). Taki sposób inkluzji skutkuje słabymi oddziaływaniami CgD⋯CgX1 i CgB⋯CgX1 pomiędzy zainkludowanym kationem **BPE** a anionem gospodarza (Tabela 12).

Jak pokazano na (Rys. 67), istnieją dwa oddziaływania C–H⋯O pomiędzy aromatycznymi atomami węgla obu pierścieni pirydynowych kationu gościa i atomami tlenu grup sulfonowych gospodarza: C1X–H1X1⋯O2A dla zainkludowanego pierścienia i C12X–H12X⋯O2C dla pierścienia znajdującego się na zewnątrz luki (Tabela 12).



Rys. 67. Oddziaływania pomiędzy **BPE** i **C4S** w kryształce **C4S–BPE1**.

Ponadto, pierścienie pirydynowe niezainkludowanych cząsteczek **BPE** są donorami wiązań wodorowych C–H···O do atomów tlenu grup sulfonowych **C4S** z sąsiedniej warstwy, prowadząc do powstania dimerycznego układu „gość-gospodarz” o stechiometrii 2:2, który może być opisany jako przesunięta kapsułka (Rys. 68). Sześciouwodniony kation glinu znajdujący się w pobliżu górnego obrzeża kaliksarenu łączy ze sobą dwa aniony **C4S** tworzące jedną kapsułkę i, co więcej, poprzez wiązania wodorowe AlOH₂···OS (długości wiązań znajdują się w zakresie 2.592(2)–2.666(2) Å) sąsiadujące ze sobą kapsułki połączone są w łańcuchy biegnące wzdłuż krystalograficznej osi [010]. Podobne kapsułki obserwowane były w kompleksie *p*-sulfonowanego kaliks[4]arenu z *N*-tlenkiem pirydyny w obecności kationów Nd³⁺.¹²⁶



Rys. 68. Dimeryczna kapsułka w kryształach C4S–BPE1.

Pierścień pirydynowy kationu **BPE**, który „wystaje” na zewnątrz kapsułki jest zaangażowany w złożone oddziaływania z dwoma anionami **C4S** należącymi do sąsiedniej warstwy (Rys. 67): jest to wiązanie π – π CgD···CgX2 utworzone z pierścieniem grupy fenolowej jednego **C4S** oraz wiązanie wodorowe N2X–H2X···O1A, którego akceptorem jest tlen grupy sulfonowej drugiego anionu **C4S**. Każdy kation **BPE** oddziałuje z czterema anionami **C4S**. Wybrane oddziaływania obserwowane w kryształach **C4S–BPE1** prezentuje Tabela 12.

Tabela 12. Wybrane oddziaływania w kryształach C4S–BPE1. (Pełny wykaz oddziaływań znajduje się w Aneksie w Tabeli 5).

Wiązania wodorowe (Å i °)				
<i>D</i> –H··· <i>A</i>	<i>d</i> (<i>D</i> –H)	<i>d</i> (H··· <i>A</i>)	<i>d</i> (<i>D</i> ··· <i>A</i>)	\angle (<i>D</i> –H··· <i>A</i>)
N2X–H2X···O1A ¹	0,88	1,85	2,704(2)	164
O1W–H2W···O2A ²	0,86(4)	1,84(4)	2,663(2)	162
O2W–H4W···O2D	0,90(4)	1,76(4)	2,662(2)	176(3)
O3W–H5W···O3A ³	0,84(4)	1,82(3)	2,666(2)	176(4)
O3W–H6W···O2C ⁴	0,88(3)	1,72(3)	2,592(2)	173(4)
O4B–H4BH···O2B2 ⁵	0,84	1,81	2,627(4)	166
O4D–H4DH···O3B1 ⁶	0,81(3)	2,20(4)	2,91(2)	146(3)

C9X—H9X...O3D ²	0,95	2,36	3,275(2)	160
C1X—H1X1...O2A ⁴	0,95	2,47	3,308(2)	147
C12X—H12X...O2C	0,95	2,64	3,171(2)	116
C9Y—H9Y...O1C	0,95	2,76	3,205(2)	110
C12Y—H12Y...O3B1	0,95	2,26	2,991(2)	134
C11Y—H11Y...O2B1	0,95	2,27	3,144(2)	153
C1Y—H1Y...O2B1	0,95	2,23	3,091(2)	150
C1Y—H1Y...O3B1	0,95	2,46	3,119(2)	126
C4Y—H4Y...O1C	0,95	2,67	3,184(2)	114

Operacje symetrii: (1) 1-x,2-y,1-z; (2) x,-1+y,z; (3) -x,2-y,1-z; (4) -x,1-y,1-z; (5) -x,2-y,-z; (6) 1+x,y,z.

Oddziaływania X—H... π (Å i °)

C—H...CgJ	$d(\text{H}\cdots\text{Cg})$	$\perp d(\text{H}\cdots\pi)$	γ	$\angle \text{C—H}\cdots\text{Cg}$	$d(\text{C}\cdots\text{Cg})$	$\angle \text{C—H}, \pi$
N1X—H1X...CgA ¹	2,29	-2,29	4,3	168	3,158(2)	81

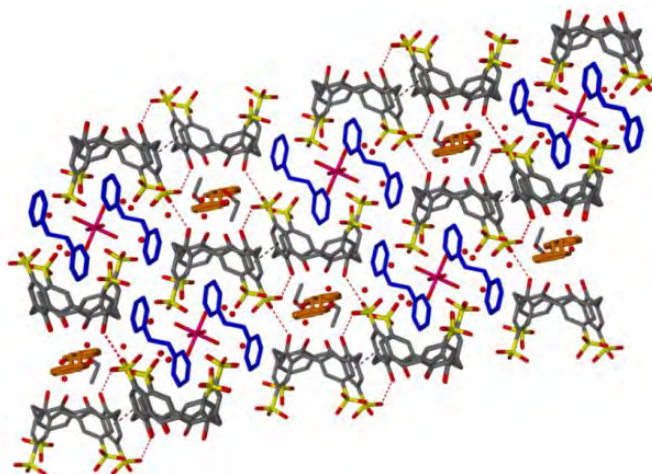
Oddziaływania $\pi\cdots\pi$ (Å i °)

CgI...CgJ	$d(\text{CgI}\cdots\text{CgJ})$	α	β	γ	CgI perp.	CgJ perp.
CgB...CgB ²	3,643(1)	0	18,11	18,11	-3,463(7)	-3,463(7)
CgD...CgX2	3,557(1)	7,3(4)	11,03	9,86	3,190(5)	3,350(5)
CgD...CgX1	4,123(1)	13,5(3)	25,63	41,12	3,530(5)	2,949(5)
CgB...CgX1	4,213(1)	19,7(3)	20,27	36,88	3,890(5)	3,143(5)

Operacje symetrii: (1) -x,1-y,1-z;(2) -x,2-y,-z.

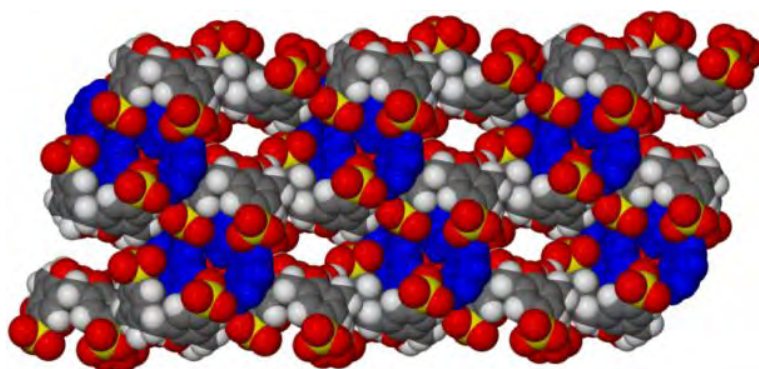
CgI – środek ciężkości pierścienia I; α – kąt dwuścienny pomiędzy płaszczyznami pierścieni I i J (°); β – kąt pomiędzy wektorem CgI...CgJ i normalną do płaszczyzny pierścienia I (°); γ – kąt pomiędzy wektorem CgI...CgJ i normalną do płaszczyzny pierścienia J (°); Cg...Cg – odległość pomiędzy centroidami pierścieni (Å); CgI perp. – odległość pomiędzy CgI a płaszczyzną pierścienia J (Å); CgJ perp. – odległość pomiędzy CgJ a płaszczyzną pierścienia I (Å); $\perp d(\text{H}\cdots\pi)$ – odległość pomiędzy atomem H a płaszczyzną pierścienia.

Upakowanie jonów i cząsteczek w kryształ **C4S–BPE1** można opisać jako „stopniowaną” dwuwarstwę (Rys. 69). Podobny motyw strukturalny tworzony przez *p*-sulfonowany kaliks[4]aren obserwowany był już w kompleksie **C4S** z trójetyloaminą.¹²⁷ Nie zaobserwowano tam oddziaływań pomiędzy sąsiednimi anionami **C4S**.



Rys. 69. Upakowanie jonów i cząsteczek w kryształ **C4S–BPE1** przypominające motyw „stopniowanej” dwuwarstwy; widok wzdłuż osi [010].

W kryształach **C4S–BPE1**, jak pokazano na (Rys. 69), dwa antyrównoległe położone aniony **C4S**, tworzące jeden „stopień” są związane oddziaływaniem π – π CgB...CgB oraz wiązaniem wodorowym O4B–H4BH...O2B2 między atomami tlenu grupy hydroksylowej i sulfonowej sąsiednich **C4S** (Tabela 12). Motyw „stopniowanej” dwuwarstwy jest tutaj prawdopodobnie indukowany oddziaływaniami π – π między pierścieniami pirydynowymi zainkludowanych kationów **BPE** „wystających” na zewnątrz kapsulek, a pierścieniami aromatycznymi „ścian” sąsiednich kapsulek, co zapobiega tworzeniu się oddziaływań π – π pomiędzy kaliksarenami tej samej warstwy. Pomiedzy sąsiednimi „stopniami” w tej samej warstwie nie ma oddziaływań, natomiast występuje wiązanie wodorowe O4D–H4DH...O3B1 pomiędzy atomem tlenu grupy hydroksylowej **C4S** z jednej warstwy, a tlenem grupy sulfonowej kaliksarenu z sąsiedniej warstwy. W wyniku samoorganizacji łańcuchów kapsulek molekularnych w sieci krystalicznej wzdłuż osi [010] tworzą się kanały (Rys. 70) o średnicy około 8,3 Å, znajdujące się pomiędzy dwoma „stopniami” sąsiednich warstw, które są wypełnione nieuporządkowanymi kationami **BPE** i/lub cząsteczkami etanolu oraz nieuporządkowanymi cząsteczkami wody.



Rys. 70. Kanały w kryształach **C4S–BPE1**; widok wzdłuż krystalograficznej osi [010]. (Wypełniające kanały kationy **BPE** oraz cząsteczki rozpuszczalników zostały pominięte w celu uzyskania przejrzystości rysunku).

Wnętrze kanału utworzone jest przez grupy hydroksylowe kaliksarenów leżących w sąsiednich warstwach, oraz grupy sulfonowe kaliksarenów z tej samej warstwy. Dzięki temu wnętrza kanałów są ujemnie naładowane i silnie hydrofilowe, podobnie, jak to było obserwowane wcześniej w strukturach *p*-sulfonowanego kaliks[8]arenu^{97,101} oraz w kompleksie *p*-sulfonowanego kaliks[4]arenu z 4’-(pirydyl)terpirydyną.¹²⁸

4.1.6 Struktura krystaliczna *p*-sulfonowanego kaliks[4]arenu z 1,2-bis(4-pirydylo)-etanem - C4S–BPE2

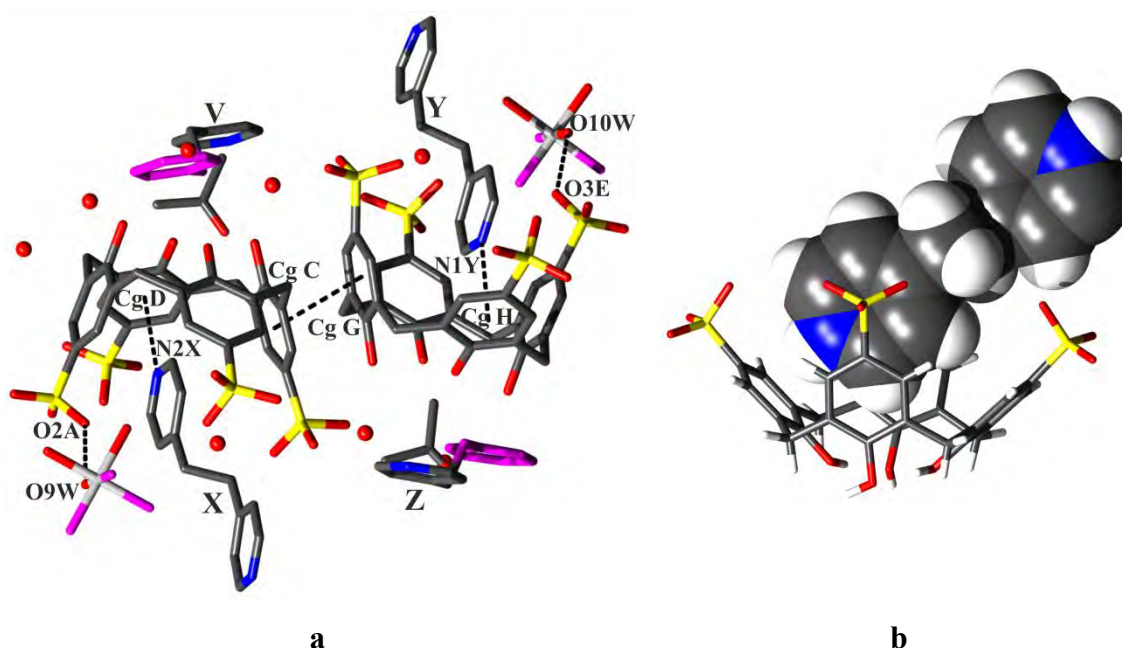
Kryształy kompleksu **C4S–BPE2** otrzymano z mieszaniny rozpuszczalników aceton/woda. Podstawowe dane krystalograficzne omawianej struktury zamieszczone są w Tabeli 13.

Tabela 13. Podstawowe dane krystalograficzne i eksperymentalne oraz końcowe parametry udokładnienia struktury C4S–BPE2.

Wzór chemiczny	$C_{28}H_{20}O_{16}S_4^{4-} \cdot 1,25C_{12}H_{14}N_2^{2+} \cdot 0,5C_3H_6O \cdot 3,8H_2O \cdot 0,5Al(6H_2O)^{3+}$	
Masa cząsteczkowa	1139,1	
Temperatura	100(2) K	
Długość fali	0,71073 Å	
Układ krystalograficzny	trójskośny	
Grupa przestrzenna	$P\bar{1}$	
Parametry komórki elementarnej	$a = 12,2990(2)$ Å	$\alpha = 67,339(1)^\circ$
	$b = 20,1641(6)$ Å	$\beta = 82,253(1)^\circ$
	$c = 21,9327(6)$ Å	$\gamma = 76,335(1)^\circ$
Objętość komórki elementarnej V	4871,5(2) Å ³	
Liczba cząstek w komórce elementarnej Z	4	
Gęstość obliczona	1,553 Mg·m ⁻³	
Współczynnik absorpcji	0,295 mm ⁻¹	
$F(000)$	2381,6	
Wielkość kryształu	0,3 × 0,25 × 0,25 mm	
Zakres kąta θ	2,6 do 24,7°	
Zakres wskaźników hkl	$-14 \leq h \leq 14, -23 \leq k \leq 23, -25 \leq l \leq 25$	
Liczba refleksów zmierzonych	31225	
Liczba refleksów niezależnych	16466 [$R_{int} = 0,096$]	
Kompletność do kąta $\theta = 22,02^\circ$	99 %	
Poprawka na absorpcję	brak	
Metoda udokładniania parametrów	pełnomacierzowa na F^2	
Liczba danych / ograniczeń / parametrów	16466 / 157 / 1593	
Wskaźnik dopasowania ($GOOF$)	1,037	
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R = 0,078, wR = 0,150$	
R (wszystkie refleksy)	$R = 0,128, wR = 0,169$	
Współczynnik ekstynkcji	0,0	
Maksimum i minimum gęstości elektronowej na końcowej różnicowej mapie	0,49 i -0,57 e·Å ⁻³	

Część asymetryczna komórki elementarnej kryształu **C4S–BPE2** (Rys. 71a) zawiera dwa krystalograficznie niezależne aniony **C4S** z jedną nieuporządkowaną grupą sulfonową każdy, dwa kationy 1,2-bis(4-pirydylo)-etanu (**BPE**) ze współczynnikami obsadzenia (s.o.f = 1), których jeden pierścień heterocykliczny umieszczony jest w luce

kaliksarenu, dwa „wolne” kationy **BPE**, zlokalizowane w kanałach utworzonych pomiędzy anionami kaliksarenowymi, będące w nieporządku zamiennie z cząsteczkami acetonu i wody: co drugi kanał jest zajęty przez kationy **BPE** a co drugi przez cząsteczki rozpuszczalników. Nieuporządkowane kationy **BPE** położone są w pobliżu centrum symetrii, ich współczynniki obsadzenia mają wartości 0,50 (kation Z) i 0,54 (kation V). W części niezależnej komórki elementarnej znajdują się również dwa kationy glinu położone na centrach symetrii (co wymusza ich obsadzenie połówkowe), dwie cząsteczki acetonu (s.o.f = 0,50 oraz s.o.f = 0,46) oraz 13,6 cząsteczek wody krystalizacyjnej, która jest częściowo nieuporządkowana.



Rys. 71. (a) Część asymetryczna komórki elementarnej kryształu **C4S–BPE2**. Kolorem fukcji zaznaczony jest fragment cząsteczki nienależący do części niezależnej komórki elementarnej. **(b)** Kompleks inkluzyjny utworzony przez anion **C4S** i kation **BPE**.

W części asymetrycznej kryształu **C4S–BPE2** znajdują się dwa krystalograficznie niezależne kompleksy inkluzyjne (Rys. 71b) kaliksarenu z kationem **BPE**, różniące się nieco między sobą oddziaływaniami pomiędzy gospodarzem a gościem. Bilans ładunków elektrycznych jonów jest osiągnięty poprzez protonowanie wszystkich atomów azotu w cząsteczkach **BPE** oraz przez kokrystalizację kationu glinu. Jon Al^{3+} występuje jako jon kompleksowy i jest koordynowany oktaedrycznie przez sześć cząsteczek wody, odległości pomiędzy jonem glinu i atomami tlenu mieszczą się w zakresie od 1,867(2) do 1,898(2) Å. Aniony **C4S** przyjmują konformację spłaszczonego stożka. Kąty dwuścienne pomiędzy przeciwległymi pierścieniami fenolowymi dwóch niezależnych kaliksarenów przyjmują wartości

35,1(2) i 88,1(1)° oraz 33,3(2) i 89,2(1)°. Kąty pomiędzy płaszczyznami pierścieni pirydynowych kationów **BPE** znajdujących się wewnątrz luk kaliksarenów, a płaszczyznami odniesienia **C4S** wynoszą odpowiednio 86,6(1) i 89,2(1)°. Protonowane atomy azotu kationów **BPE** znajdujące się wewnątrz luk **C4S** są donorami w oddziaływaniach N1Y–H1Y···CgH oraz N2X–H2X1···CgD (Tabela 14), akceptorami są pierścienie grup fenolowych kaliksarenów (podobnie jak w strukturze **C4S–BPE1**). Głębokość penetracji kationów **BPE** do wnętrza kaliksarenów wynosi 4,141(5) i 4,116(5) Å. Zarówno długości wiązań N–H···π jak i głębokość inkluzji są podobne w strukturach **C4S–BPE1** i **C4S–BPE2**. Głębokość inkluzji obserwowana w kryształach **C4S–BPE2** pozwala na istnienie jedynie słabych oddziaływań π–π: CgA···CgX2, CgC···CgX2, CgE···CgY1, CgG···CgY1 (Tabela 14) pomiędzy centroidami zainkludowanych pierścieni pirydynowych kationów **BPE** a pierścieniami grup fenolowych anionów gospodarza. W kryształach **C4S–BPE2** oddziaływania gość-gospodarz są analogiczne do tych, jakie zostały opisane dla kryształu **C4S–BPE1**. Zostały one zebrane w Tabeli 14.

Tabela 14. Wybrane oddziaływania w kryształach C4S–BPE2. (Pełny wykaz oddziaływań znajduje się w Aneksie w Tabeli 6).

Wiązania wodorowe (Å i °)				
D–H···A	d(D–H)	d(H···A)	d(D···A)	<(D–H···A)
N1X–H1X···O3H ¹	0,88	1,87	2,712(6)	159
N2Y–H2Y···O3D ²	0,88	1,85	2,705(5)	162
O8W–H8W1···O2B ⁵	0,83(4)	1,78(4)	2,593(6)	167(6)
O8W–H8W2···O1D	0,82(3)	1,83(3)	2,648(5)	175(4)
O9W–H9W2···O2A ⁶	0,81(4)	1,87(4)	2,654(5)	163(5)
O5W–H5W1···O3A ⁶	0,81(6)	1,97(6)	2,775(5)	170(7)
O10W–H10W···O3E ⁸	0,83(5)	1,87(5)	2,678(5)	165(6)
O11W–H11W···O2H ⁷	0,82(4)	1,89(5)	2,700(5)	170(6)
O12W–H12···O1H ⁷	0,82(3)	1,88(3)	2,698(5)	175(6)
O12W–H12W···O2F ⁹	0,84(4)	1,78(4)	2,611(6)	175(5)
O6W–H6W1···O1E ³	0,82(6)	1,93(6)	2,746(6)	177(8)
O2W–H2W2···O1B ⁵	0,82(1)	1,90(1)	2,706(7)	171(9)
C2X–H2X···O1A ⁶	0,95	2,33	3,227(7)	157
C4X–H4X···O2B	0,95	2,52	3,214(7)	130
C4Z–H4Z···O3B ⁵	0,95	2,49	3,06(1)	118
C5Y–H5Y···O2H ⁴	0,95	2,39	3,248(7)	150
C9Y–H9Y···O2F ⁴	0,95	2,59	3,168(7)	119
C10X–H10X···O2D	0,95	2,45	3,310(7)	150
C11Y–H11Y···O3A	0,95	2,50	3,335(7)	146
C12Y–H12Y···O2E ³	0,95	2,33	3,245(7)	163
C1X–H1X1···O1E ⁷	0,95	2,34	3,262(7)	163

Operacje symetrii: (1) 2-x,-y,1-z; (2) 1+x,y,z; (3) x,1+y,z; (4) 1-x,1-y,-z; (5) -1+x,y,z; (6) 1-x,1-y,1-z; (7) 1-x,-y,1-z; (8) x,y,1+z; (9) -x,-y,1-z.

Oddziaływania X–H⋯π (Å i °)

C–H⋯CgJ	d(H⋯Cg)	⊥d(H⋯π)	γ	<C–H⋯Cg	d(C⋯Cg)	<C–H, π
N1Y–H1Y⋯CgH ¹	2,30	2,29	4,97	169	3,168(6)	83
N2X–H2X1⋯CgD	2,28	2,28	2,79	171	3,155(5)	83

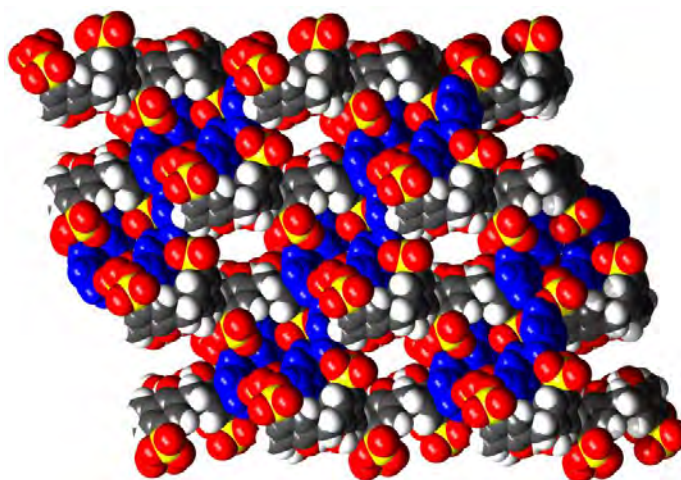
Oddziaływania π⋯π (Å i °)

CgI⋯CgJ	d(CgI⋯CgJ)	α	β	γ	CgI perp.	CgJ perp.
CgE⋯CgX1 ²	3,796(3)	19,3(3)	15,01	32,20	-3,213(2)	-3,667(2)
CgE⋯CgY1 ¹	4,071(3)	11,7(3)	30,75	42,32	3,010(2)	3,498(3)
CgG⋯CgC	3,739(3)	4,7(3)	22,66	19,43	-3,526(2)	3,450(3)
CgG⋯CgY1 ¹	4,233(4)	21,6(3)	22,18	43,34	-3,079(2)	-3,920(3)
CgA⋯CgX2	4,158(3)	16,8(3)	29,72	46,09	2,884(2)	-3,611(2)
CgA⋯CgY2	3,525(3)	4,2(3)	21,40	24,85	-3,198(2)	3,282(2)
CgC⋯CgX2	4,220(4)	18,4(3)	21,87	39,84	-3,241(3)	3,917(2)

Operacje symetrii: (1) 1-x,1-y,-z; (2) 1-x,-y,1-z.

CgI – środek ciężkości pierścienia I; α – kat dwuścienny pomiędzy płaszczyznami pierścieni I i J (°); β – kat pomiędzy wektorem CgI⋯CgJ i normalną do płaszczyzny pierścienia I (°); γ – kat pomiędzy wektorem CgI⋯CgJ i normalną do płaszczyzny pierścienia J (°); Cg⋯Cg – odległość pomiędzy centroidami pierścieni (Å); CgI perp. – odległość pomiędzy CgI a płaszczyzną pierścienia J (Å); CgJ perp. – odległość pomiędzy CgJ a płaszczyzną pierścienia I (Å); ⊥d(H⋯π) – odległość pomiędzy atomem H a płaszczyzną pierścienia.

W kryształach **C4S–BPE2** występują, podobnie jak w **C4S–BPE1**, motywy dimerycznych kapsulek. „Cegielki” supramolekularne samoorganizują się również w „stopniowaną” dwuwarstwę. Każdy „stopień” składa się z dwóch krystalograficznie niezależnych tetraanionów **C4S**. W strukturze **C4S–BPE2** występują dwa różne hydrofilowe kanały biegnące wzdłuż kierunku krystalograficznego [100] (Rys. 72). Znajdują się w nich nieuporządkowane kationy **BPE** i/lub cząsteczki acetonu oraz nieuporządkowane cząsteczki wody. Różnica między kanałami polega na innej orientacji zlokalizowanych w nich cząsteczek acetonu i jonów **BPE**.



Rys. 72. Kanały w kryształach **C4S–BPE2**; widok wzdłuż krystalograficznej osi [100]. (Wypełniające kanały kationy **BPE** oraz cząsteczki rozpuszczalników zostały pominięte w celu uzyskania przejrzystości rysunku).

Kanały w **C4S–BPE2** mają podobną średnicę oraz wewnątrz do kanałów występujących w **C4S–BPE1**. Ze względu na podobieństwo upakowania w kryształach **C4S–BPE1** oraz **C4S–BPE2**, struktura **C4S–BPE2** może być traktowana jako nadstruktura **C4S–BPE1**, jej komórka elementarna jest około dwa razy większa.

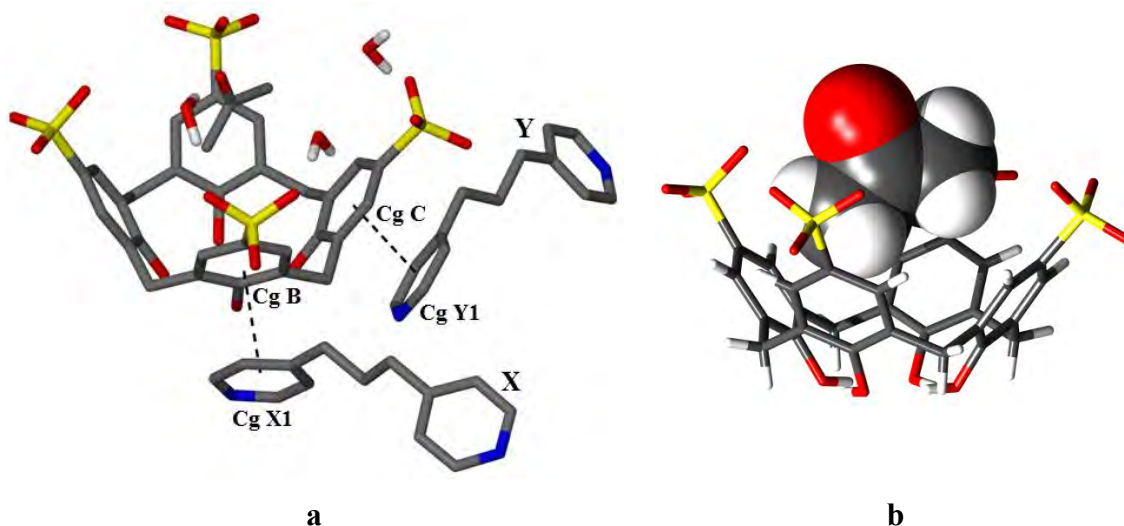
4.1.7 Struktura krystaliczna *p*-sulfonowanego kaliks[4]arenu z 1,3-bis(4-pirydylo)-propanem - C4S–BPP1

Kryształy kompleksu **C4S–BPP1** otrzymano z mieszaniny rozpuszczalników aceton/woda. Podstawowe dane krystalograficzne omawianej struktury znajdują się w Tabeli 15.

Tabela 15. Podstawowe dane krystalograficzne i eksperymentalne oraz końcowe parametry udokładnienia struktury C4S–BPP1.

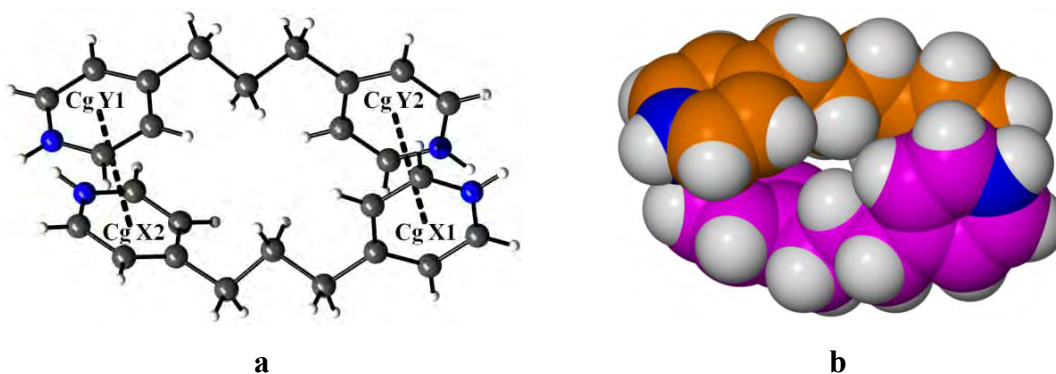
Wzór chemiczny	$C_{28}H_{20}O_{16}S_4^{4-} \cdot 2C_{13}H_{16}N_2^{2+} \cdot C_3H_6O \cdot 3H_2O$	
Masa cząsteczkowa	1253,4	
Temperatura	100(2) K	
Długość fali	0,71073 Å	
Układ krystalograficzny	jednoskośny	
Grupa przestrzenna	$P2_1/c$	
Parametry komórki elementarnej	$a = 17,5697(4)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 17,2493(4)$ Å	$\beta = 92,368(1)^\circ$
	$c = 18,6606(3)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Objętość komórki elementarnej V	5650,6(2) Å ³	
Liczba cząstek w komórce elementarnej Z	4	
Gęstość obliczona	1,473 Mg·m ⁻³	
Współczynnik absorpcji	0,251 mm ⁻¹	
$F(000)$	2632	
Wielkość kryształu	0,7 × 0,4 × 0,4 mm	
Zakres kąta θ	3,12 do 24,7°	
Zakres wskaźników hkl	$-20 \leq h \leq 20, -20 \leq k \leq 20, -21 \leq l \leq 21$	
Liczba refleksów zmierzonych	22436	
Liczba refleksów niezależnych	11469 [$R_{int} = 0,0328$]	
Kompletność do kąta $\theta = 22,02^\circ$	100 %	
Poprawka na absorpcję	brak	
Metoda udokładniania parametrów	pełnomacierzowa na F^2	
Liczba danych / ograniczeń / parametrów	11469 / 0 / 790	
Wskaźnik dopasowania ($GOOF$)	0,876	
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R = 0,053, wR = 0,137$	
R (wszystkie refleksy)	$R = 0,071, wR = 0,148$	
Współczynnik ekstynkcji	0	
Maksimum i minimum gęstości elektronowej na końcowej mapie różnicowej	0,65 i -0,86 e·Å ⁻³	

Część asymetryczna komórki elementarnej kryształu **C4S-BPP1** (Rys. 73a) zawiera jeden krystalograficznie niezależny tetraanion **C4S**, dwa niezależne podwójnie protonowane kationy 1,3-bis(4-pirydylo)-propanu (**BPP**), jedną cząsteczkę acetonu oraz trzy cząsteczki wody, z których jedna posiada nieuporządkowane atomy wodoru. Anion kaliksarenu występuje w konformacji stożkowej. Kąty dwusienne między naprzeciwległymi pierścieniami grup fenolowych w **C4S** przyjmują wartość 67,9(1) i 72,7(1)°. Anion gospodarza tworzy kompleks inkluzyjny z acetonem (Rys. 73b).



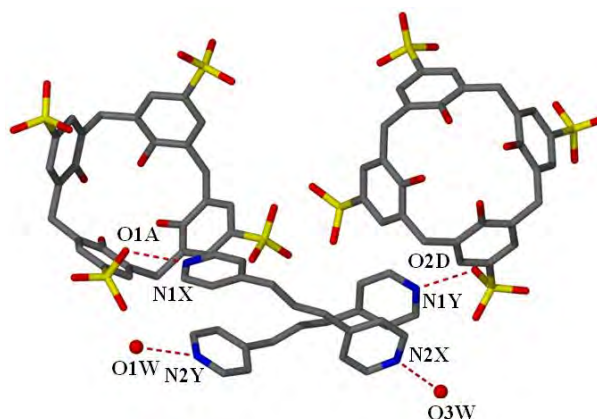
Rys. 73. (a) Część asymetryczna komórki elementarnej kryształu **C4S-BPP1**; (b) kompleks inkluzyjny utworzony przez anion **C4S** i cząsteczkę acetonu.

Dwa krystalograficznie niezależne kationy 1,3-bis(4-pirydylo)-propanu tworzą dimer (Rys. 74) w wyniku tzw. „arylowego uścisku” (*bimolecular aryl embracing*).¹²⁹ Wprowadzony przez Iana Dance’a, motyw supramolekularny nazywany „fenylo uściskiem” (*phenyl embrace*), powstaje w wyniku kombinacji istniejących jednocześnie oddziaływań π - π typu „offset face-to-face” oraz C-H \cdots π pomiędzy grupami fenyłowymi.¹³⁰ Ponieważ w pierścieniu **BPP** znajduje się heteroatom azotu, który odpycha elektrony, a jego protonowanie dodatkowo wpływa na zmniejszenie gęstości elektronów π w pierścieniu, maleje odpychanie się elektronów π , a oddziaływania tworzące "arylo uścisk" są oddziaływaniami przyciągającymi.¹⁹ Obecność ładunków dodatnich na pierścieniach arylowych razem z ograniczeniami geometrycznymi przeciwdziałają tworzeniu się idealnych oddziaływań π - π typu "face-to-face", prowadząc do przesuniętego układu pierścieni pirydynowych i jedynie częściowego nakładania się pierścieni (kąty między płaszczyznami pierścieni wynoszą 16,65(1)° i 28,16(1)°, a najkrótsze odległości pomiędzy atomami N \cdots C są równe 3,324(3) Å i 3,353(3) Å.



Rys. 74. (a) "Arylo uścisk" dwóch kationów 1,3-bis(4-pirydylo)-propanu; (b) model czaszowy dimeru.

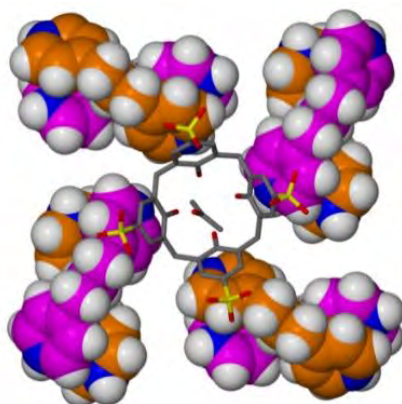
Zewnętrzne powierzchnie pierścieni pirydynowych dimerów **BPP** są zaangażowane w oddziaływania π - π z pierścieniami aromatycznymi zewnętrznych ścian tetraanionów **C4S**. Jeden dimer **BPP** oddziałuje z czterema sąsiednimi anionami **C4S** poprzez oddziaływania π - π i z dwoma anionami **C4S** poprzez wiązania wodorowe między protonowanymi atomami azotu, po jednym z każdego kationu **BPP**, a atomami tlenu grup sulfonowych kaliksarenów. Atomy azotu pozostałych dwóch pierścieni pirydynowych są donorami wiązań wodorowych tworzonych z cząsteczkami wody obecnymi w kryształach (Rys. 75). Hydrofobowy rdzeń każdego tetraanionu **C4S** jest otoczony przez cztery dimery **BPP** (Rys. 76). Wybrane oddziaływania występujące w strukturze **C4S-BPP1** zebrane są w Tabeli 16.



Rys. 75. Wiązania wodorowe z udziałem dimeru **BPP**.

Trzy z czterech oddziaływań aromatycznych występujących pomiędzy **C4S** i **BPP** są dość silne, odległości pomiędzy centroidami odpowiednich pierścieni wynoszą 3,423(2); 3,508(2) i 3,678(2) Å. Natomiast jedno oddziaływanie π - π jest słabsze z odległością pomiędzy centroidami równą 4,044(2) Å, a płaszczyzny pierścieni arylowych nie są równoległe, kąt dwuścienny między nimi przyjmuje wartość 22,6(1)°.

Anionowe górne obrzeże kaliksarenu oddziałuje z sąsiednią warstwą dimerów **BPP** dwoma wiązaniami wodorowymi N1X–H1X1⋯O1A i N1Y–H1Y1⋯O2D oraz poprzez liczne oddziaływania C–H⋯O (Tabela 16).



Rys. 76. Anion *p*-sulfonowanego kaliks[4]arenu pomiędzy czterema dimerami 1,3-bis(4-pirydylo)-propanu.

Tabela 16. Wybrane oddziaływania w kryształach C4S–BPP1. (Pełny wykaz oddziaływań znajduje się w Aneksie w Tabeli 7).

Wiązania wodorowe (Å i °)				
<i>D</i> –H⋯ <i>A</i>	<i>d</i> (<i>D</i> –H)	<i>d</i> (H⋯ <i>A</i>)	<i>d</i> (<i>D</i> ⋯ <i>A</i>)	∠(<i>D</i> –H⋯ <i>A</i>)
N1X–H1X1⋯O1A ¹	0,88	1,83	2,705(3)	173
N2X–H2X1⋯O3W ²	0,88	2,03	2,806(4)	146
N1Y–H1Y1⋯O2D ³	0,88	1,91	2,769(3)	165
N2Y–H2Y1⋯O1W ⁴	0,88	1,80	2,675(3)	174
C7A–H7A1⋯O2B ⁶	0,99	2,35	3,329(3)	168
C1X–H1X⋯O1B ⁷	0,95	2,25	3,080(4)	145
C1Y–H1Y⋯O3C ³	0,95	2,44	3,052(4)	122
C7B–H7B2⋯O2C ¹	0,99	2,46	3,376(3)	154
C4X–H4X⋯O3D ¹	0,95	2,49	3,146(3)	126
C7C–H7C1⋯O3W	0,99	2,40	3,283(3)	148
C5Y–H5Y⋯O1C1 ¹	0,95	2,21	3,074(3)	151
C7C–H7C2⋯O1D ⁵	0,99	2,58	3,252(3)	125
C9X–H9X⋯O1D ³	0,95	2,23	3,162(4)	166
C9Y–H9Y⋯O2A ⁵	0,95	2,22	3,139(3)	161
C13Y–H13Y⋯O1A ⁷	0,95	2,47	3,372(4)	159
C13Y–H13Y⋯O3A ⁷	0,95	2,42	3,145(3)	133
C8Y–H8Y1⋯O2B ⁷	0,99	2,52	3,394(3)	148

Operacje symetrii: (1) 1-x,-y,-z; (2) 1-x,-1/2+y,1/2-z; (3) x,1/2-y,1/2+z; (4) -x,-1/2+y,1/2-z; (5) 1-x,1-y,-z; (6) 2-x,-y,-z; (7) -1+x,1/2-y,1/2+z.

Oddziaływania X–H⋯π (Å i °)

C–H⋯CgJ	<i>d</i> (H⋯Cg)	⊥ <i>d</i> (H⋯π)	γ	∠C–H⋯Cg	<i>d</i> (C⋯Cg)	∠C–H, π
C2S–H2S2⋯CgB ¹	2,75	2,73	7,5	150	3,629(5)	55

Oddziaływania π⋯π (Å i °)

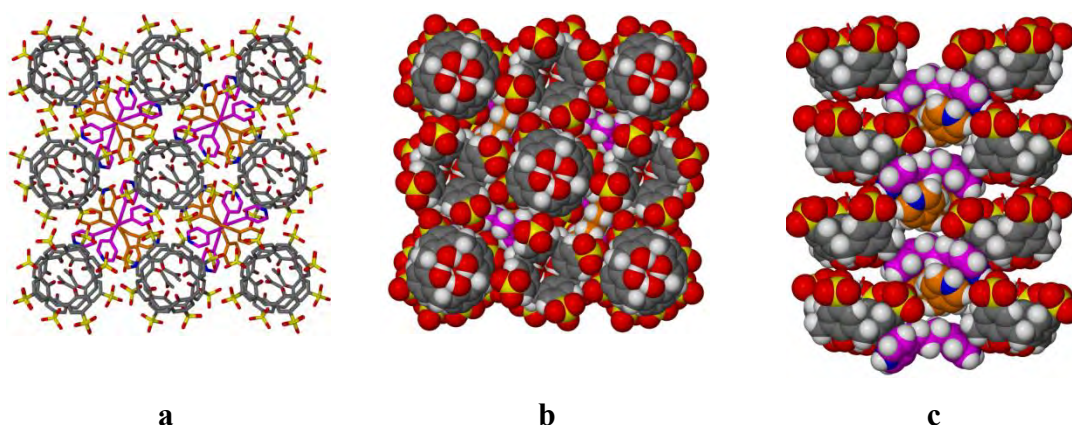
CgI⋯CgJ	<i>d</i> (CgI⋯CgJ)	α	β	γ	CgI perp.	CgJ perp.
CgA⋯CgY2 ²	3,678(2)	13,4(1)	25,53	24,90	-3,336(1)	3,318(1)
CgB⋯CgX1 ³	3,423(2)	4,2(1)	18,61	18,88	3,239(1)	-3,244(1)
CgC⋯CgY1	3,508(2)	10,4(1)	16,11	24,44	3,193(1)	-3,370(1)

$CgD \cdots CgX2^4$	4,044(2)	22,6(1)	29,83	16,65	3,874(1)	3,508(1)
$CgX1 \cdots CgY2$	3,702(2)	16,7(1)	4,64	20,77	3,461(1)	-3,690(1)
$CgX2 \cdots CgY1$	3,939(2)	28,1(1)	29,48	1,77	-3,937(1)	-3,429(1)

Operacje symetrii: (1) $1-x, 1-y, -z$; (2) $1+x, y, z$; (3) $1-x, -1/2+y, 1/2-z$; (4) $1-x, 1/2+y, 1/2-z$.

CgI – środek ciężkości pierścienia I; α – kąt dwuścienny pomiędzy płaszczyznami pierścieni I i J ($^\circ$); β – kąt pomiędzy wektorem $CgI \cdots CgJ$ i normalną do płaszczyzny pierścienia I ($^\circ$); γ – kąt pomiędzy wektorem $CgI \cdots CgJ$ i normalną do płaszczyzny pierścienia J ($^\circ$); $Cg \cdots Cg$ – odległość pomiędzy centroidami pierścieni (\AA); CgI perp. – odległość pomiędzy CgI a płaszczyzną pierścienia J (\AA); CgJ perp. – odległość pomiędzy CgJ a płaszczyzną pierścienia I (\AA); $\perp d(H \cdots \pi)$ – odległość pomiędzy atomem H a płaszczyzną pierścienia.

Taki sposób oddziaływania między anionami gospodarza a dimerami **BPP** prowadzi do organizacji kaliksarenów w kolumny w porządku "głowa do ogona". Kolumny zorientowane są wzdłuż kierunku krystalograficznego [001] i składają się z powtarzających się kompleksów **C4S**-aceton. Pomiędzy nimi znajdują się kolumny złożone z dimerów **BPP** (Rys. 77).



Rys. 77. Kolumnowe upakowanie jonów i cząsteczek w kryształach **C4S-BPP1**; (a) model patyczkowy, widok wzdłuż osi [001]; (b) model cząsteczkowy, widok wzdłuż osi [001]; (c) kolumna cząsteczek **BPP** znajdująca się pomiędzy dwiema kolumnami **C4S**, widok wzdłuż osi [100].

Sąsiadujące ze sobą kolumny **C4S** są zorientowane antyrównolegle i oddziałują między sobą poprzez słabe oddziaływania $C-H \cdots O$. Kolumny złożone z cząsteczek **BBP** stabilizują strukturę poprzez wiązania wodorowe i rozległe oddziaływania $\pi-\pi$. Cała struktura jest dodatkowo stabilizowana przez cząsteczki wody biorące udział w wiązaniach wodorowych z atomami tlenu grup sulfonowych **C4S**, kationami **BPP** i cząsteczkami acetonu.

4.1.8 Struktura krystaliczna *p*-sulfonowanego kaliks[4]arenu z 1,3-bis(4-pirydylo)-propanem - C4S–BPP2

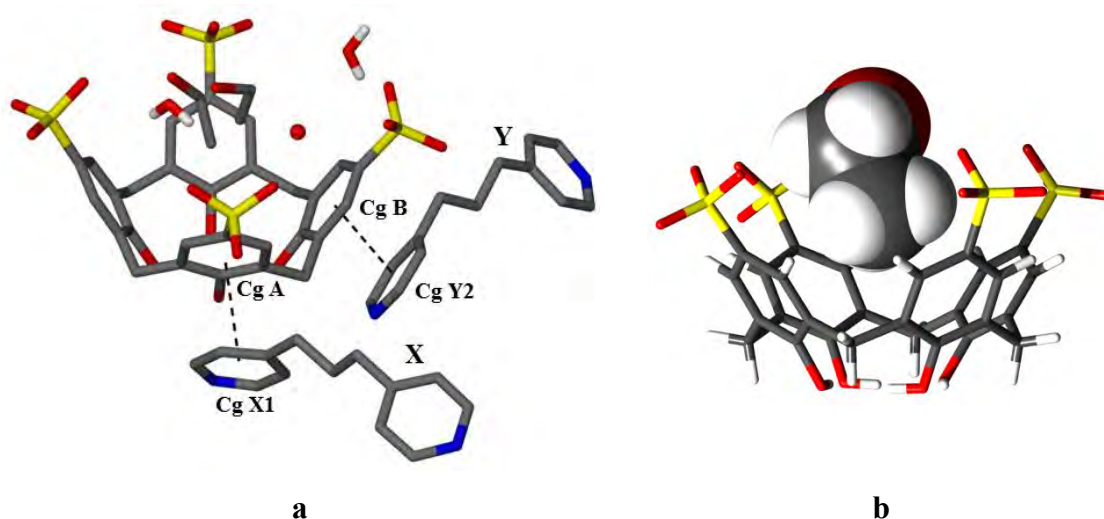
Kryształy kompleksu **C4S–BPP2** otrzymano z mieszaniny rozpuszczalników etanol/woda. Podstawowe dane krystalograficzne omawianej struktury znajdują się w Tabeli 17.

Tabela 17. Podstawowe dane krystalograficzne i eksperymentalne oraz końcowe parametry udokładnienia struktury C4S–BPP2.

Wzór chemiczny	$C_{28}H_{20}O_{16}S_4^{4-} \cdot 2C_{13}H_{16}N_2^{2+} \cdot C_2H_6O \cdot 3H_2O$	
Masa cząsteczkowa	1241,4	
Temperatura	100(2) K	
Długość fali	0,71073 Å	
Układ krystalograficzny	jednoskośny	
Grupa przestrzenna	$P2_1/c$	
Parametry komórki elementarnej	$a = 17,2796(5)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 17,4250(5)$ Å	$\beta = 93,019(2)^\circ$
	$c = 18,7121(4)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Objętość komórki elementarnej V	5626,4(3) Å ³	
Liczba cząstek w komórce elementarnej Z	4	
Gęstość obliczona	1,465 Mg·m ⁻³	
Współczynnik absorpcji	0,252 mm ⁻¹	
$F(000)$	2608	
Wielkość kryształu	0,35 × 0,13 × 0,06 mm	
Zakres kąta θ	3,13 do 20,8°	
Zakres wskaźników hkl	$-17 \leq h \leq 17, -17 \leq k \leq 17, -18 \leq l \leq 18$	
Liczba refleksów zmierzonych	22383	
Liczba refleksów niezależnych	5875 [$R_{int} = 0,1602$]	
Kompletność do kąta $\theta = 22,02^\circ$	99%	
Poprawka na absorpcję	brak	
Metoda udokładniania parametrów	pełnomacierzowa na F^2	
Liczba danych / ograniczeń / parametrów	5875 / 64 / 774	
Wskaźnik dopasowania ($GOOF$)	1,155	
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R = 0,107, wR = 0,168$	
R (wszystkie refleksy)	$R = 0,133, wR = 0,182$	
Współczynnik ekstynkcji	0	
Maksimum i minimum gęstości elektronowej na końcowej różnicowej mapie	0,67 i -0,36 e·Å ⁻³	

Część asymetryczna komórki elementarnej kryształu **C4S–BPP2** (Rys. 78a) zawiera jeden krystalograficznie niezależny tetraanion **C4S**, dwa niezależne podwójnie protonowane kationy 1,3-bis(4-pirydylo)-propanu (**BPP**), trzy cząsteczki wody oraz jedną nieuporządkowaną cząsteczkę etanolu o s.o.f = 0,5. Anion kaliksarenu przyjmuje

konformację prawie idealnie stożkową. Kąty dwuścienne między naprzeciwległymi pierścieniami grup fenolowych w **C4S** wynoszą 67,1(2) i 69,8(2)°. Cząsteczka etanolu tworzy z **C4S** kompleks inkluzyjny (Rys. 78b).



Rys. 78. (a) Część asymetryczna komórki elementarnej kryształu **C4S–BPP2**; (b) kompleks inkluzyjny utworzony przez anion **C4S** i cząsteczkę etanolu.

Kationy 1,3-bis(4-pirydylo)-propanu tworzą, poprzez „aryło uścisk” dimery podobne do obserwowanych w strukturze **C4S–BPP1**. Kąty między pierścieniami w dimerze wynoszą 15,31(2) i 30,87(2)°, a najkrótsza odległość pomiędzy atomami N···C wynosi 3,329(4) i 3,368(4) Å. Oddziaływania (Tabela 18) i upakowanie jonów oraz cząsteczek w kryształ **C4S–BPP2** są podobne do oddziaływań i samoorganizacji cząsteczek i jonów opisanych powyżej dla izostrukuralnego kryształu **C4S–BPP1**.

Tabela 18. Wybrane oddziaływania w kryształ **C4S–BPP2**. (Pełny wykaz oddziaływań znajduje się w Aneksie w Tabeli 8).

Wiązania wodorowe (Å i °)				
<i>D–H···A</i>	<i>d(D–H)</i>	<i>d(H···A)</i>	<i>d(D···A)</i>	<i><(D–H···A)</i>
N1X—H1X···O3D ²	0,88	1,85	2,73(1)	176
N2Y—H2Y···O3C ³	0,88	1,87	2,739(9)	167
N2X—H2X1···O1W ⁴	0,88	2,03	2,804(1)	147
N2X—H2X1···O3W ⁴	0,88	2,37	3,012(1)	130
N1Y—H1Y1···O2W	0,88	1,79	2,666(1)	172
C1X—H1X1···O2A ⁶	0,95	2,24	3,095(1)	149
C1Y—H1Y···O3D ²	0,95	2,53	3,434(1)	159
C1Y—H1Y···O1D ²	0,95	2,35	3,080(1)	133
C7D—H7D1···O1A ⁶	0,99	2,35	3,334(1)	172
C4A—H4A···O1B ⁵	0,95	2,57	3,396(1)	145
C5X—H5X···O3C ²	0,95	2,57	3,351(1)	140
C5Y—H5Y···O2D ¹	0,95	2,22	3,135(1)	160
C7B—H7B2···O1W	0,99	2,38	3,230(1)	144
C7A—H7A2···O1B ⁵	0,99	2,47	3,382(1)	152
C11X—H11X···O2C ⁵	0,95	2,24	3,164(1)	164

C11Y—H11Y...O2B ⁶	0,95	2,27	3,120(1)	148
C12Y—H12Y...O3B ³	0,95	2,58	3,110(1)	115
C6Y—H6Y1...O1A ⁶	0,99	2,43	3,296(1)	146

Operacje symetrii: (1) 1-x,-y,-z; (2) x,1/2-y,1/2+z; (3) 1+x,1/2-y,1/2+z;(4) x,1+y,z; (5) -x,1-y,-z; (6) 1-x,1-y,-z.

Oddziaływania X—H... π (Å i °)

C—H...CgJ	d(H...Cg)	$\perp d(\text{H}\cdots\pi)$	γ	< C—H...Cg	d(C...Cg)	< C—H, π
C2S—H2S2...CgB ¹	2,96	2,75	21,91	136	3,73(3)	68
C4S—H4S1...CgA ¹	2,97	-2,90	12,35	147	3,83(2)	67

Oddziaływania π ... π (Å i °)

CgI...CgJ	d(CgI...CgJ)	α	β	γ	CgI perp.	CgJ perp.
CgA...CgX1	3,438(5)	5,0(4)	20,26	20,04	-3,230(3)	3,225(3)
CgB...CgY2 ²	3,462(5)	7,9(4)	18,22	22,09	3,208(3)	-3,289(4)
CgC...CgX2 ³	3,964(5)	24,1(4)	27,31	13,32	-3,857(3)	-3,522(4)
CgD...CgY1	3,673(5)	16,7(4)	25,37	22,94	-3,383(4)	3,320(4)
CgX1...CgY1 ⁴	3,666(5)	15,3(4)	7,70	21,87	3,402(3)	3,633(4)
CgX2...CgY2 ⁴	4,020(5)	30,9(4)	32,02	2,56	-4,016(4)	3,409(4)

Operacje symetrii: (1) x,1/2-y,1/2+z; (2) -1+x,y,z; (3) x,-1+y,z; (4) 1-x,1/2+y,1/2-z.

CgI – środek ciężkości pierścienia I; α – kat dwuścienny pomiędzy płaszczyznami pierścieni I i J (°); β – kąt pomiędzy wektorem CgI...CgJ i normalną do płaszczyzny pierścienia I (°); γ – kąt pomiędzy wektorem CgI...CgJ i normalną do płaszczyzny pierścienia J (°); Cg...Cg – odległość pomiędzy centroidami pierścieni (Å); CgI perp. – odległość pomiędzy CgI a płaszczyzną pierścienia J (Å); CgJ perp. – odległość pomiędzy CgJ a płaszczyzną pierścienia I (Å); $\perp d(\text{H}\cdots\pi)$ – odległość pomiędzy atomem H a płaszczyzną pierścienia.

4.1.9 Podsumowanie: struktury C4S–BP1 – C4S–BPP2

W rozdziałach 4.1.1 – 4.1.8 przedstawiona została różnorodność strukturalna kompleksów *p*-sulfonowanego kaliks[4]arenu z 4,4'-bipirydyną, 1,2-bis(4-pirydylo)-etanem, 1,3-bis(4-pirydylo)-propanem w ciele stałym. Odmiennosc otrzymanych związków supramolekularnych wynika z różnicy struktur cząsteczek gościa i ich giętkości zmieniającej się wraz z rodzajem łącznika między pierścieniami pirydynowymi. Otrzymywanie różnych struktur krystalicznych z podobnych „cegielek” zależy od rodzaju rozpuszczalnika lub mieszaniny rozpuszczalników użytych do krystalizacji.

Dla układu C4S/BP wyznaczono struktury krystaliczne czterech nowych pseudopolimorfów, wszystkie są silnie solwatowane, w odróżnieniu od analogicznego układu, opisywanego wcześniej kompleksu BUCRIA.⁷² Dla układów C4S/BPE i C4S/BPP wyznaczono w sumie cztery struktury krystaliczne. Taki bogaty pseudopolimorfizm wykazuje, że cząsteczki rozpuszczalników są aktywnymi składnikami kompleksów *p*-sulfonowanych kaliks[4]arenów z kationami BP, BPE i BPP. Cząsteczki rozpuszczalników współzawodniczą z pierścieniami pirydynowymi

cząsteczek gościa w tworzeniu kompleksu inkluzyjnego z kaliksarenem oraz biorą udział w tworzeniu wiązań wodorowych zarówno z anionami gospodarza **C4S**, jak i z kationami gościa. Właściwy dobór rozpuszczalnika daje możliwość uzyskania kompleksów w ciele stałym o różnej stechiometrii gość-gospodarz odpowiednio do stopnia protonowania cząsteczek **BP**, **BPE** i **BPP**. Gdy protonowany jest jeden atom azotu (struktura **C4S–BP4**) obserwuje się stechiometrię gość-gospodarz 4:1 a w pozostałych strukturach opisanych w rozdziale 4.1 protonowane są dwa atomy azotu, a stechiometria gość-gospodarz wynosi 2:1. Należy wspomnieć, że we wszystkich opisywanych kryształach obecna jest znaczna ilość cząsteczek wody. Rozpuszczalnik ten odgrywa ważną rolę w powstawaniu kompleksów ze względu na zdolność tworzenia rozległych sieci wiązań wodorowych z grupami sulfonowymi **C4S**, z atomami azotu kationów gości, jak i między sobą.

Struktury **C4S** z **BP**, **BPE** i **BPP** stabilizowane są głównie poprzez sieć wiązań wodorowych oraz dodatkowo poprzez inne oddziaływania międzycząsteczkowe takie jak oddziaływanie π – π oraz siły elektrostatyczne. Jest oczywiste, że oddziaływania aromatyczne typu „face-to-face” występujące między bogatymi w elektrony aromatycznymi pierścieniami kaliksarenów i pierścieniami pirydynowymi odgrywają ważną rolę w tworzeniu się struktur **C4S/BP**, **C4S/BPE** i **C4S/BPP**, jednakże trudno stwierdzić, które oddziaływania pomiędzy anionem **C4S** a pierścieniami pirydynowymi gościa są uprzywilejowane: tworzenie kompleksu inkluzyjnego z kaliksarenem, czy oddziaływania z zewnętrznymi „ścianami” makrocyklu, czy też obydwa te czynniki w równym stopniu. Na przykładzie opisanych struktur widać, że poprzez odpowiedni dobór cząsteczki gościa oraz rozpuszczalnika użytego do krystalizacji można zmniejszyć tendencję do tworzenia przez **C4S** tradycyjnej dwuwarstwy i wywołać samoorganizowanie się kompleksów w jednowymiarowe motywy takie jak: taśmy złożone z cząsteczek kaliksarenów zorientowanych w sposób "bok do boku" (struktura **C4S–BP4**) lub kolumny składające się z cząsteczek **C4S** zorientowanych "głowa do ogona" (struktury **C4S–BPP1** i **C4S–BPP2**).

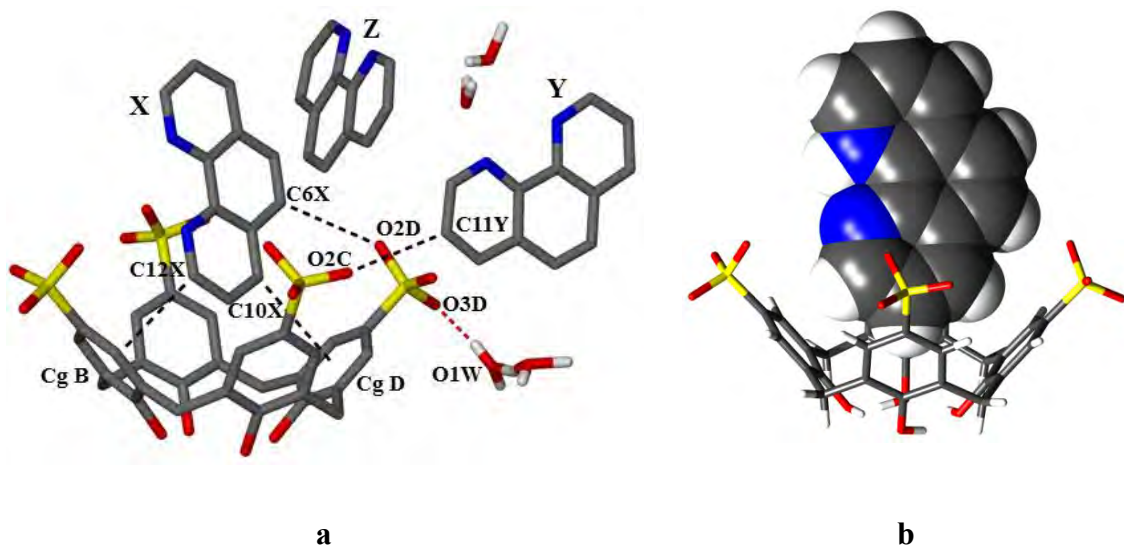
4.1.10 Struktura krystaliczna *p*-sulfonowanego kaliks[4]arenu z 1,10-fenantroliną - C4S–Phen1

Kryształy kompleksu **C4S–Phen1** otrzymano z mieszaniny rozpuszczalników etanol/woda. Podstawowe dane krystalograficzne omawianej struktury znajdują się w Tabeli 19.

Tabela 19. Podstawowe dane krystalograficzne i eksperymentalne oraz końcowe parametry udokładnienia struktury C4S–Phen1.

Wzór chemiczny	$C_{28}H_{20}O_{16}S_4^{4-} \cdot 3C_{12}H_9N_2^+ \cdot H_5O_2^+ \cdot 2H_2O$	
Masa cząsteczkowa	1357,4	
Temperatura	100(2) K	
Długość fali	0,71073 Å	
Układ krystalograficzny	trójskośny	
Grupa przestrzenna	$P\bar{1}$	
Parametry komórki elementarnej	$a = 14,4679(9)$ Å	$\alpha = 99,217(3)^\circ$
	$b = 15,7447(7)$ Å	$\beta = 108,401(2)^\circ$
	$c = 15,7561(9)$ Å	$\gamma = 112,951(2)^\circ$
Objętość komórki elementarnej V	2966,7(3) Å ³	
Liczba cząstek w komórce elementarnej Z	2	
Gęstość obliczona	1,520 Mg·m ⁻³	
Współczynnik absorpcji	0,247 mm ⁻¹	
$F(000)$	1412	
Wielkość kryształu	0,25 × 0,20 × 0,10 mm	
Zakres kąta θ	2,63 do 24,7°	
Zakres wskaźników hkl	$-17 \leq h \leq 17, -18 \leq k \leq 18, -18 \leq l \leq 18$	
Liczba refleksów zmierzonych	18813	
Liczba refleksów niezależnych	10003 [$R_{int} = 0,090$]	
Kompletność do kąta $\theta = 22,02^\circ$	100 %	
Poprawka na absorpcję	brak	
Metoda udokładniania parametrów	pełnomacierzowa na F^2	
Liczba danych / ograniczeń / parametrów	10003 / 3 / 887	
Wskaźnik dopasowania ($GOOF$)	1,04	
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R = 0,086, wR = 0,177$	
R (wszystkie refleksy)	$R = 0,138, wR = 0,198$	
Współczynnik ekstynkcji	0	
Maksimum i minimum gęstości elektronowej na końcowej różnicowej mapie	0,54 i -0,62 e·Å ⁻³	

W części asymetrycznej komórki elementarnej znajduje się jeden krystalograficznie niezależny tetraanion **C4S**, trzy jednoprotonowane kationy fenantroliny, dwie cząsteczki wody i jeden jon oksoniowy $H_5O_2^+$ (Rys. 79a).



Rys. 79. (a) Część asymetryczna komórki elementarnej kryształu C4S–Phen1; (b) kompleks inkluzyjny utworzony przez anion C4S i kation 1,10-fenantroliny.

Anion C4S przyjmuje konformację rozszczerzonego spłaszczonego stożka („*cleft-shaped pinched cone*”), o symetrii zbliżonej do C_{2v} . Kąty dwuścienne między przeciwległymi pierścieniami fenolowymi kaliksarenu wynoszą 52,3(2) i 84,0(2)°. Kation fenantroliny oznaczony symbolem X tworzy kompleks inkluzyjny z C4S (Rys. 79b). Kąt pomiędzy płaszczyzną zainkludowanego kationu Phen a płaszczyzną odniesienia wynosi 71,12(2)°. Głębokość inkluzji, mierzona jako odległość pomiędzy centroidem zainkludowanego pierścienia fenantroliny a płaszczyzną odniesienia, wynosi 4,202(2) Å. Inkluzję stabilizują głównie oddziaływania: C10X–H10X⋯CgD i C12X–H12X⋯CgB pomiędzy kationem Phen(X) a pierścieniami fenolowymi kaliksarenu oraz jedno wiązanie C6X–H6X⋯O2D pomiędzy atomem węgla w środkowym pierścieniu fenantroliny a atomem tlenu grupy sulfonowej kaliksarenu. Ponadto, występują dwa słabe oddziaływania π – π : CgA⋯CgX2 i CgC⋯CgX2 pomiędzy znajdującym się w luce heterocyklicznym pierścieniem fenantroliny a pierścieniami aromatycznymi kaliksarenu. Protonowany atom azotu zainkludowanego kationu Phen jest donorem wiązania wodorowego N1X–H1X1⋯O3W utworzonego z cząsteczką wody. Wybrane oddziaływania obserwowane w strukturze C4S–Phen1 zebrane są w Tabeli 20.

Tabela 20. Wybrane oddziaływania w kryształach C4S–Phen1. (Pełny wykaz oddziaływań znajduje się w Aneksie w Tabeli 9).

Wiązania wodorowe (Å i °)				
$D-H\cdots A$	$d(D-H)$	$d(H\cdots A)$	$d(D\cdots A)$	$\angle(D-H\cdots A)$
N1X–H1X1⋯O3W	0,96(6)	1,86(6)	2,778(6)	159(6)
N1Y–H1Y1⋯O4W	0,84(6)	1,86(6)	2,669(8)	163(6)

N2Z—H2Z1...O3B ¹	0,85(7)	2,02(7)	2,806(7)	153(7)
O1W—H1W1...O3D ²	0,85(8)	1,74(8)	2,578(7)	170(8)
O1W—H1W2...O1A ³	0,9(1)	1,83(9)	2,656(8)	150(6)
O3W—H3W1...O4W	0,91(9)	1,89(9)	2,786(7)	169(8)
O3W—H3W2...O2B	0,88(7)	1,96(8)	2,829(6)	172(9)
O2W—H2W1...O1B ⁵	0,85(5)	1,78(5)	2,615(6)	171(8)
O2W—H2W2...O3C ⁶	0,76(7)	1,78(8)	2,532(8)	172
C2Y—H2Y...O1D ⁸	0,95	2,32	3,231(7)	159
C3Z—H3Z...O3C ⁴	0,95	2,53	3,42(1)	157
C6X—H6X...O2D	0,95	2,38	3,286(9)	160
C10Z—H10Z...O2D ⁷	0,95	2,50	3,431(8)	166
C7B—H7B1...O4A ¹	0,99	2,56	3,544(9)	178
C7A—H7A1...O4C ¹	0,99	2,69	3,658(8)	164
C11Y—H11Y...O2C ³	0,95	2,34	3,268(7)	166

Operacje symetrii: (1) 1-x,-y,-z; (2) -1+x,y,z; (3) 1-x,-y,1-z; (4) 1-x,-y,1-z; (5) x,y,1+z; (6) -x,-y,1-z; (7) 2-x,1-y,1-z; (8) -1+x,y,-1+z.

Oddziaływania X—H... π (Å i °)

C—H...CgJ	d(H...Cg)	$\perp d(\text{H}\cdots\pi)$	γ	< C—H...Cg	d(C...Cg)	< C—H, π
C10X—H10X...CgD	2,64	-2,56	13,69	156	3,526(8)	78
C10Y—H10Y...CgC ¹	2,70	-2,67	7,40	119	3,265(7)	33
C12X—H12X...CgB	2,75	2,67	14,19	141	3,540(6)	65

Oddziaływania π ... π (Å i °)

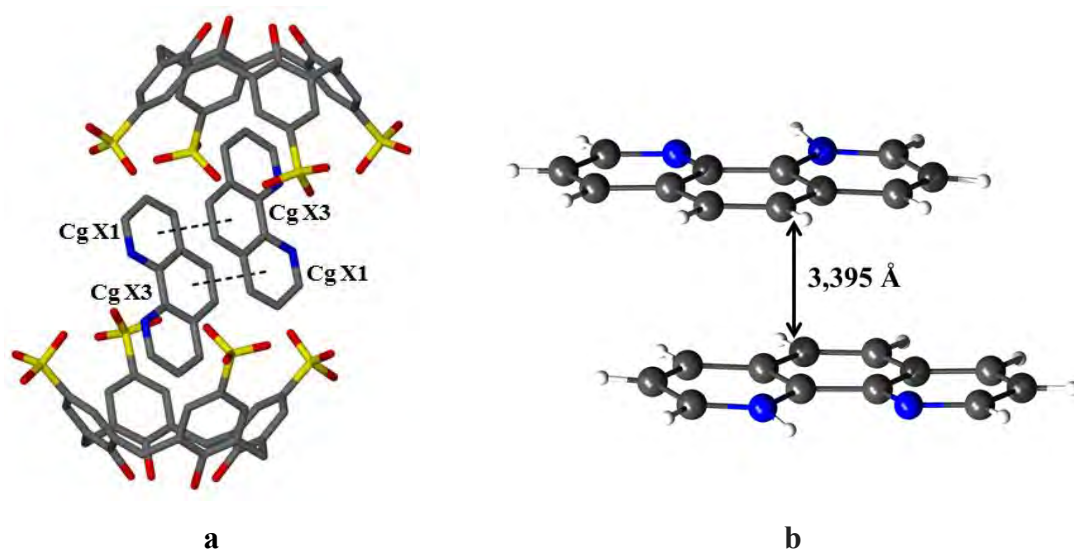
CgI...CgJ	d(CgI...CgJ)	α	β	γ	CgI perp.	CgJ perp.
CgA...CgX2	4,069(4)	14,6(3)	20,59	29,09	-3,556(3)	-3,809(3)
CgA...CgY1 ²	3,816(4)	13,2(3)	21,64	31,59	3,251(3)	3,547(3)
CgA...CgY3 ²	4,719(4)	16,9(3)	32,43	49,13	3,088(3)	3,982(3)
CgB...CgZ1 ³	4,808(3)	60,1(3)	32,90	47,24	-3,264(3)	-4,037(2)
CgC...CgX2	4,624(3)	49,3(3)	12,86	60,79	2,257(2)	4,508(3)
CgC...CgY2 ⁴	4,370(4)	34,8(3)	24,35	58,76	2,267(2)	-3,982(2)
CgC...CgY3 ⁴	4,920(3)	35,9(3)	34,27	63,06	2,229(3)	-4,066(3)
CgD...CgZ3	4,189(4)	26,3(3)	20,37	43,77	-3,025(3)	3,927(3)
CgX1...CgX1 ⁵	4,925(4)	0	45,75	45,75	-3,436(3)	-3,436(3)
CgX1...CgX2 ⁵	4,648(3)	5,1(3)	46,12	41,44	3,485(3)	-3,222(3)
CgX1...CgX3 ⁵	3,722(3)	3,1(3)	23,93	22,47	-3,440(3)	-3,402(3)
CgX3...CgX3 ⁵	3,899(4)	0	27,50	27,50	-3,458(3)	-3,458(3)
CgY1...CgY2	4,182(3)	10,9(3)	38,19	39,26	-3,238(3)	3,287(2)
CgY1...CgY1 ⁶	4,066(4)	0	31,37	31,37	-3,472(3)	-3,472(3)
CgY1...CgY3 ⁶	4,069(4)	4,2(3)	33,41	32,22	-3,442(2)	-3,397(3)
CgZ1...CgZ1 ⁷	4,532(3)	0	35,61	35,61	3,685(3)	3,685(3)
CgZ1...CgZ3 ⁷	4,379(3)	2,7(3)	32,23	31,55	3,732(3)	3,705(3)

Operacje symetrii: (1) x,1+y,z; (2) 1-x,1-y,-z; (3) 1-x,-y,-z; (4) x,-1+y,z; (5) 1-x,1-y,1-z; (6) -x,1-y,-z; (7) 2-x,-y,1-z.

CgI – środek ciężkości pierścienia I; α – kat dwuścienny pomiędzy płaszczyznami pierścieni I i J (°); β – kat pomiędzy wektorem CgI...CgJ i normalną do płaszczyzny pierścienia I (°); γ – kat pomiędzy wektorem CgI...CgJ i normalną do płaszczyzny pierścienia J (°); Cg...Cg – odległość pomiędzy centroidami pierścieni (Å); CgI perp. – odległość pomiędzy CgI a płaszczyzną pierścienia J (Å); CgJ perp. – odległość pomiędzy CgJ a płaszczyzną pierścienia I (Å); $\perp d(\text{H}\cdots\pi)$ – odległość pomiędzy atomem H a płaszczyzną pierścienia.

Kompleks inkluzyjny utworzony przez anion **C4S** i kation **Phen(X)** jest położony w pobliżu krystalograficznego centrum symetrii, co powoduje tworzenie się dimeru mającego postać kapsułki o stechiometrii gość-gospodarz 2:2. Wewnątrz kapsułki

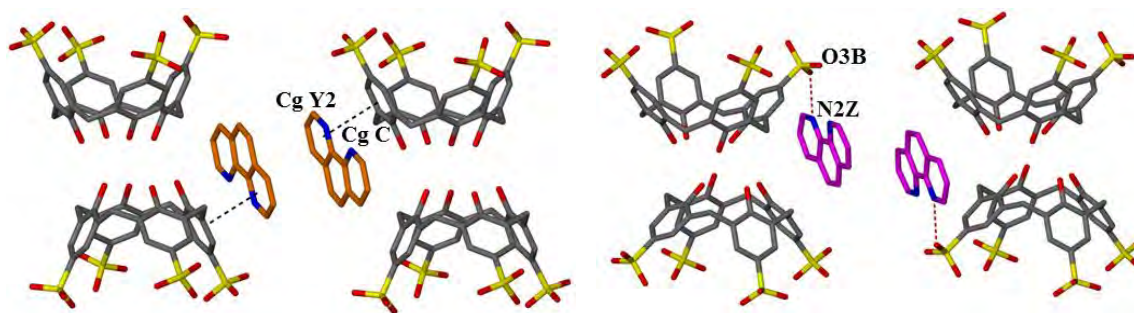
zlokalizowane są dwa centrosymetryczne względem siebie kationy fenantroliny (Rys. 80a).



Rys. 80. (a) Dimer fenantroliny zamknięty wewnątrz kapsułki w kryształcie C4S–Phen1; (b) π – π stacking w dimerze Phen inkludowanym wewnątrz kapsułki.

Kationy fenantroliny wewnątrz kapsułki silnie oddziałują ze sobą poprzez oddziaływania π – π CgX1...CgX3 typu „face-to-face” pomiędzy pierścieniami centralnymi a protonowanymi pierścieniami heterocyklicznymi, oraz jedno CgX3...CgX3 pomiędzy dwoma pierścieniami centralnymi. Dodatkowo dimer jest stabilizowany słabymi oddziaływaniami π – π CgX1...CgX2 i CgX1...CgX1. Odległość pomiędzy płaszczyznami kationów **Phen** tworzących dimer wynosi 3,395(6) Å (Rys. 80b). Wysokość kapsułki w strukturze **C4S–Phen1** wynosi 17,45 Å i jest znacznie mniejsza niż wysokość 19,16 Å obserwowana dla podobnej kapsułki w kompleksie **C4S–Phen3** oraz 19,54 Å w kryształcie REFZAE,⁷⁵ co może być spowodowane występowaniem silniejszych oddziaływań między jonami gościa i gospodarza.

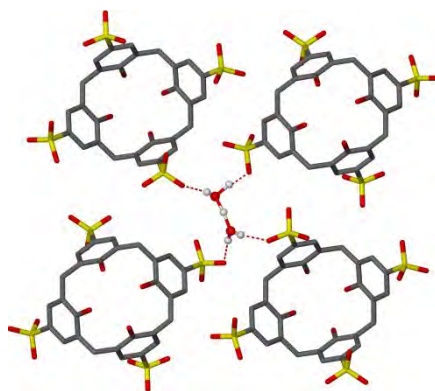
Pozostałe dwa kationy fenantroliny pozostają na zewnątrz luki **C4S** i pełnią rolę przeciwjonów w sieci krystalicznej. Atomy azotu tych jonów są donorami wiązań wodorowych: N2Z–H2Z1...O3B z grupą sulfonową **C4S** oraz N1Y–H1Y1...O4W z cząsteczką wody (Tabela 20). Każdy z „zewnątrznych” kationów fenantroliny tworzy, poprzez centrum symetrii, krystalograficznie niezależny dimer (z odległością międzypłaszczyznową 3,363(6) Å (dimer **Phen Y**) i 3,741(6) Å (dimer **Phen Z**)). Dimery te są interkalowane pomiędzy sąsiednimi kaliksarenami tworzącymi kapsułki (Rys. 81).



Rys. 81. Dimery fenantroliny: Phen Y (kolor pomarańczowy) i Phen Z (kolor fioletowy) interkalowane pomiędzy pary sąsiednich cząsteczek C4S w kryształcie C4S–Phen1.

Dimery fenantroliny są stabilizowane słabymi oddziaływaniami π - π i nie są zorientowane równoległe do pierścieni aromatycznych C4S. Pomędzy C4S a dimerami **Phen** znajdującymi się na zewnątrz luk gospodarza występuje wiele krótkich kontaktów C \cdots C, oddziaływań π - π i słabych wiązań wodorowych C–H \cdots O a także jedno wiązanie C–H \cdots π (Tabela 20).

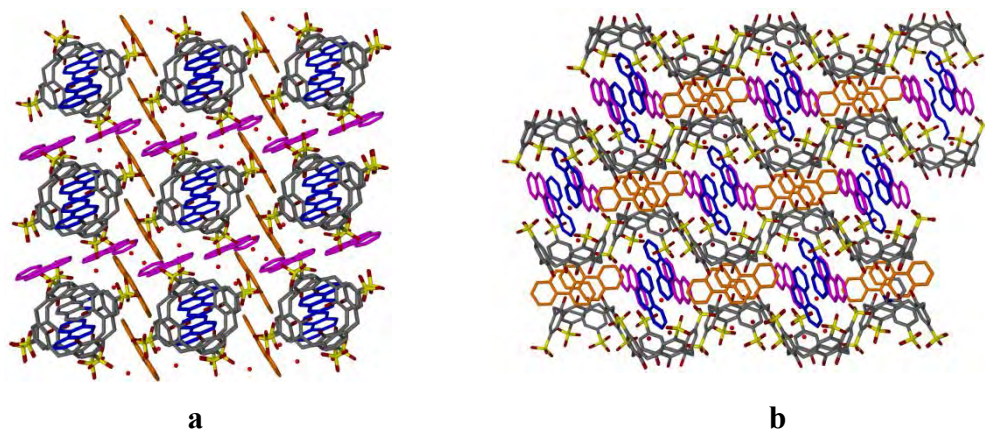
Równowaga ładunków elektrycznych w kryształcie jest zachowana dzięki obecności jonów oksoniowych, a dokładniej kationów Zundela H₅O₂⁺. Kation H₅O₂⁺ może być uważany za stan przejściowy podczas przenoszenia protonu z H₃O⁺ do H₂O. Przeniesienie protonu jest jedną z najczęściej obserwowanych i najważniejszych reakcji chemicznych w układach biologicznych, szczególnie w reakcjach enzymatycznych.¹³¹ Stabilizowanie i izolowanie jonów oksoniowych H(H₂O)_n⁺ w ciele stałym, za pomocą różnej wielkości eterów koronowych zostało dobrze poznane. Etery koronowe mogą działać jako bardzo dobre akceptory wiązań wodorowych w celu związania jonów oksoniowych.¹³² Jest to pierwszy przykład supramolekularnego pułapkowania jonu Zundela H₅O₂⁺ w sieci krystalicznej, w której związkiem makrocyklicznym jest kaliks[4]aren. Obecność jonów oksoniowych w kompleksach kaliks[*n*]arenów była wcześniej sugerowana w przypadku kilku struktur krystalicznych *p*-sulfonowanych kaliks[*n*]arenów wyłącznie na podstawie rozbieżności bilansu ładunków elektrycznych pomiędzy składnikami kryształów.^{48,128} Struktura **C4S–Phen1** jest pierwszą, w której tworzenie się jonu H₅O₂⁺ jest doświadczalnie uwierzytelnione. Atomy tlenu anionowych grup sulfonowych C4S pełnią funkcję akceptorów wiązania wodorowego z udziałem kationu oksoniowego (Rys. 82).



Rys. 82. Supramolekularne pułapkowanie jonu H_5O_2^+ przez C4S w kryształach C4S–Phen1.

W kationie H_5O_2^+ odległość między dwoma atomami tlenu, między którymi znajduje się jeden atom wodoru wynosi $2,412(7) \text{ \AA}$, jest to typowa odległość dla tego rodzaju połączeń, jej niska wartość wskazuje na obecność bardzo silnego wiązania wodorowego. Jon oksoniowy jest donorem w czterech wiązaniach wodorowych: $\text{O1W-H1W1}\cdots\text{O3D}$, $\text{O1W-H1W2}\cdots\text{O1A}$, $\text{O3W-H3W1}\cdots\text{O4W}$, $\text{O3W-H3W2}\cdots\text{O2B}$ (Tabela 20) z atomami tlenu grup sulfonowych należących do czterech anionów C4S. Konformacja jonu oksoniowego w kryształach jest narzucona przez oddziaływania elektrostatyczne z anionowymi grupami sulfonowymi oraz przez wiązania wodorowe.

Kapsułki supramolekularne w strukturze C4S–Phen1 samoorganizują się w kolumny wzdłuż kierunku krystalograficznego [011] (Rys. 83).



Rys. 83. Upakowanie jonów i cząsteczek w kryształach C4S–Phen1; (a) widok wzdłuż osi [011]; (b) widok wzdłuż osi [101].

Kapsułki w kolumnach stabilizowane są poprzez słabe wiązania wodorowe $\text{C7B-H7B1}\cdots\text{O4A}$ i $\text{C7A-H7A1}\cdots\text{O4C}$ (Tabela 20). Upakowanie kompleksu wzdłuż osi [101] przypomina motyw pofałdowanej dwuwarstwy (Rys. 83b). W warstwie nie ma oddziaływań π - π pomiędzy anionami kaliksarenów, ze względu na obecność zainkludowanych kationów Phen, izolujących aniony C4S od siebie. Jednak pomiędzy

sąsiadującymi w warstwie kaliksarenami położonymi w górę i w dół istnieje kilka słabych wiązań wodorowych C–H···O, długości tych wiązań znajdują się w zakresie od 3,289(9) do 3,476(8) Å. Oddziaływania niekowalencyjne pomiędzy jonami gościa **Phen**, i gospodarza **C4S** są korzystniejsze niż interakcje kaliksaren-kaliksaren i pełnią one, wraz z elektrostatycznymi oddziaływaniami między anionowymi grupami SO_3^- a dodatnio naładowanymi PhenH^+ i H_5O_2^+ , kluczową rolę w tworzeniu się kryształów **C4S–Phen1**.

4.1.11 Struktura krystaliczna *p*-sulfonowanego kaliks[4]arenu z 1,10-fenantroliną - **C4S–Phen2**

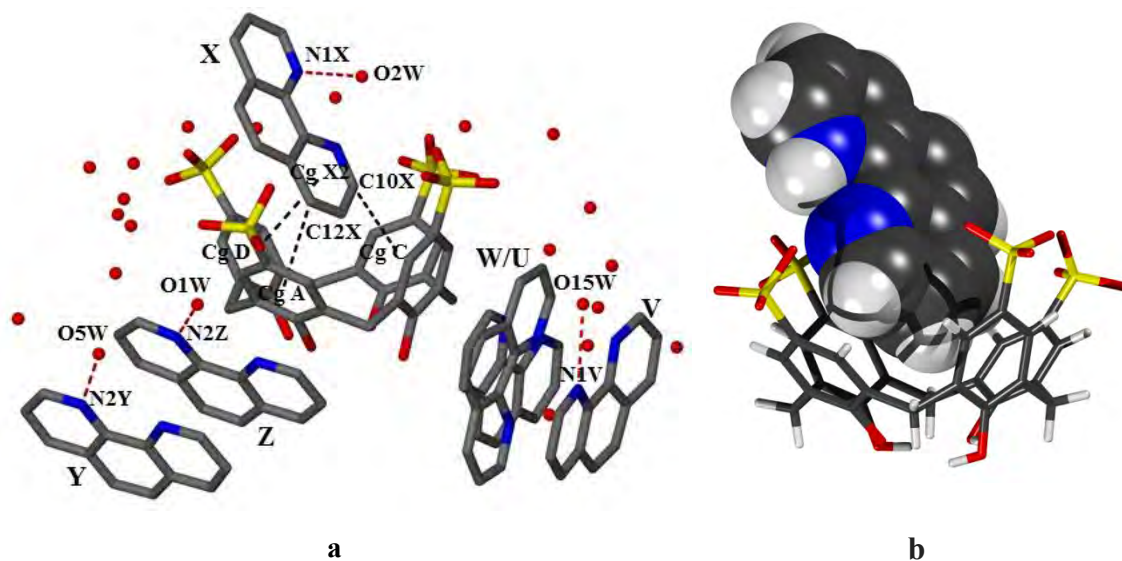
Kryształy kompleksu **C4S–Phen2** otrzymano z mieszaniny rozpuszczalników metanol/woda. Podstawowe dane krystalograficzne struktury przedstawione są w Tabeli 21.

Tabela 21. Podstawowe dane krystalograficzne i eksperymentalne oraz końcowe parametry udokładnienia struktury **C4S–Phen2**.

Wzór chemiczny	$\text{C}_{28}\text{H}_{19,5}\text{O}_{16}\text{S}_4^{4,5-} \cdot 4,5 \text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_2^+ \cdot 16,86 \text{H}_2\text{O}$	
Masa cząsteczkowa	1859,5	
Temperatura	100(2) K	
Długość fali	0,71073 Å	
Układ krystalograficzny	trójskośny	
Grupa przestrzenna	$P\bar{1}$	
Parametry komórki elementarnej	$a = 16,5101(5) \text{ Å}$	$\alpha = 98,677(2)^\circ$
	$b = 17,2117(8) \text{ Å}$	$\beta = 115,325(2)^\circ$
	$c = 18,3538(9) \text{ Å}$	$\gamma = 105,537(2)^\circ$
Objętość komórki elementarnej V	4325,9(3) Å ³	
Liczba cząstek w komórce elementarnej Z	2	
Gęstość obliczona	1,428 Mg·m ⁻³	
Współczynnik absorpcji	0,201 mm ⁻¹	
$F(000)$	1951,2	
Wielkość kryształu	0,30 × 0,25 × 0,15 mm	
Zakres kąta θ	2,57 do 22,0°	
Zakres wskaźników hkl	0 ≤ h ≤ 17, -18 ≤ k ≤ 16, -19 ≤ l ≤ 16	
Liczba refleksów zmierzonych	9927	
Liczba refleksów niezależnych	9927 [$R_{\text{int}} = 0,107$]	
Kompletność do kąta $\theta = 22,02^\circ$	94 %	
Poprawka na absorpcję	brak	
Metoda udokładniania parametrów	pełnomacierzowa na F^2	
Liczba danych / ograniczeń / parametrów	9927 / 632 / 1409	
Wskaźnik dopasowania ($GOOF$)	1,13	
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R = 0,105, wR = 0,230$	

R (wszystkie refleksy)	$R = 0,147$, $wR = 0,250$
Współczynnik ekstynkcji	0
Maksimum i minimum gęstości elektronowej na końcowej mapie różnicowej	0,55 i -0,31 e \cdot Å $^{-3}$

Część asymetryczna komórki elementarnej kryształu **C4S–Phen2** zawiera jeden krystalograficznie niezależny anion **C4S**, 4,5 kationu fenantroliny i 16,86 cząsteczek wody krystalizacyjnej, z których część jest nieuporządkowana. (Rys. 84a).



Rys. 84. (a) Część asymetryczna komórki elementarnej kryształu C4S–Phen2; (b) kompleks inkluzyjny utworzony przez anion gospodarza C4S i kation gościa (1,10-fenantroliny).

Jon fenantroliny oznaczony literą **V** ma obsadzenie połówkowe, jest położony na centrum symetrii, co powoduje, że jest on nieuporządkowany. Kation **Phen** oznaczony indeksami **W** i **U** jest również nieuporządkowany ($s.o.f = 0,64$ i $0,36$) i występuje w dwóch położeniach obróconych względem siebie w płaszczyźnie kationu o kąt $\sim 90^\circ$. Obecność cząsteczek wody przy jednym atomie azotu wszystkich kationów **Phen**, w odległościach typowych dla wiązań wodorowych sugeruje, że wszystkie cząsteczki fenantroliny są jednoprotonowane. Jednak, nie zapewnia to elektroobojętności całego kryształu. W celu zrównoważenia ładunków elektrycznych zakładamy, że połowa anionów **C4S** posiada jedną deprotonowaną grupę hydroksylową i występują jako aniony $C4S^{5-}$. Założenie takie jest konieczne ze względu na to, że nie jest możliwe zlokalizowanie wszystkich atomów wodoru na mapie różnicowej Fouriera, ze względu na niską rozdzielczość danych dyfrakcyjnych. Należy zauważyć, że przyjęty model jest jednym z kilku możliwych modeli strukturalnych. Innym modelem mógłby

być taki, w którym wszystkie aniony **C4S** są czteroujemne, a część cząsteczek **Phen** występuje w formie obojętnej (nieprotonowana).

Kąty dwuścienne tworzone przez przeciwległe pierścienie grup fenolowych kaliksarenu wynoszą 47,2(3) i 88,1(3)°. Anion **C4S** jest w większym stopniu spłaszczony niż w strukturze **C4S–Phen1**. Kation **Phen(X)** jest umieszczony skośnie w luce kaliksarenowej (Rys. 84b). Kąt pomiędzy płaszczyzną zainkludowanego kationu **Phen** a płaszczyzną odniesienia wynosi 57,39(3)°. Głębokość penetracji pierścienia makrocyklicznego **C4S** przez jon **Phen** wynosi 4,067(3) Å. Inkluzja jest stabilizowana oddziaływaniami CgD···CgX2 i CgD···CgX3 oraz C11X–H11X···CgB, C10X–H10X···CgC i C12X–H12X···CgA (Tabela 22) pomiędzy znajdującym się w luce heterocyklicznym pierścieniem **Phen** i pierścieniami grup fenolowych **C4S**. Protonowany atom azotu zainkludowanego jonu fenantroliny, tworzy z cząsteczką wody wiązanie wodorowe N1X–H1X···O2W. Kompleks utworzony przez jony gościa i gospodarza jest położony w pobliżu środka symetrii co powoduje tworzenie się centrosymetrycznego dimeru **Phen** zamkniętego w kapsułce **C4S**, podobnie jak ma to miejsce w strukturze **C4S–Phen1** (Rys. 80). Odległość pomiędzy płaszczyznami kationów **Phen** tworzących dimer wynosi 3,441(3) Å, a wysokość pojedynczej kapsułki wynosi 17,47 Å. Wybrane oddziaływania występujące w kryształach **C4S–Phen2** prezentuje Tabela 22.

Tabela 22. Wybrane oddziaływania w kryształach C4S–Phen2. (Pełny wykaz oddziaływań znajduje się w Aneksie w Tabeli 10).

Wiązania wodorowe (Å i °)						
<i>D–H···A</i>	<i>d(D–H)</i>	<i>d(H···A)</i>	<i>d(D···A)</i>	<i><(D–H···A)</i>		
N1X–H1X···O2W ¹	0,88	1,99	2,81(1)	153		
N2Y–H2Y···O5W	0,88	1,92	2,766(9)	160		
N2Z–H2Z···O1W	0,88	1,82	2,68(1)	163		
N1U–H1U···O14W	0,88	1,81	2,64(3)	157		
N1V–H1V···O15W	0,88	1,87	2,73(3)	163		
C9Y–H9Y···O2C ²	0,95	2,49	3,425(1)	170		

Operacje symetrii: (1) 1-x, 1-y, -z; (2) -x, -y, 1-z.

Oddziaływania X–H···π (Å i °)						
<i>C–H···CgJ</i>	<i>d(H···Cg)</i>	<i>⊥d(H···π)</i>	<i>γ</i>	<i><C–H···Cg</i>	<i>d(C···Cg)</i>	<i><C–H, π</i>
C9Z–H9Z···CgC ¹	2,53	-2,51	7,62	173	3,47(1)	78
C10X–H10X···CgC ²	2,68	2,65	8,95	144	3,497(9)	61
C11X–H11X···CgB ²	2,67	2,67	1,11	138	3,435(1)	47
C12X–H12X···CgA ²	2,61	2,57	9,66	156	3,50(1)	70

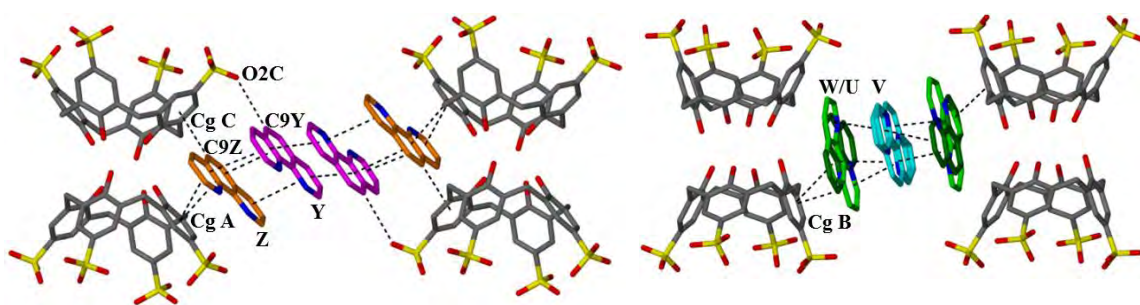
Oddziaływania π···π (Å i °)						
<i>CgI···CgJ</i>	<i>d(CgI···CgJ)</i>	<i>α</i>	<i>β</i>	<i>γ</i>	<i>CgI perp.</i>	<i>CgJ perp.</i>
CgA···CgZ1 ³	3,610(7)	3,1(6)	21,88	21,36	3,362(4)	-3,350(6)

CgD...CgX2 ³	3,820(5)	5,0(4)	17,12	17,22	3,649(3)	-3,651(3)
CgD...CgX3 ³	4,885(5)	4,7(4)	44,16	41,22	3,674(3)	-3,504(3)
CgV1...CgW1 ⁶	3,61(2)	4,1	25,39	21,34	-3,36(2)	-3,26(1)
CgV1...CgW2	3,76(2)	1,1	22,55	22,34	-3,48(2)	3,48(1)
CgV1...CgW3	4,46(2)	0,6	38,47	39,01	-3,47(2)	3,495(9)
CgV1...CgW3 ⁶	3,73(2)	0,6	26,11	26,02	-3,35(2)	-3,349(9)
CgV2...CgW1	3,95(2)	6,7	28,56	21,93	-3,66(2)	3,47(1)
CgV2...CgW1 ⁶	4,84(2)	6,7	47,99	49,92	-3,12(2)	-3,24(1)
CgV2...CgW2 ⁶	3,57(2)	3,7	24,56	26,53	-3,19(2)	-3,24(1)
CgV2...CgW3	4,02(2)	3,6	26,86	24,97	-3,64(2)	3,584(9)
CgV2...CgW3 ⁶	4,36(2)	3,6	39,70	43,23	-3,18(2)	-3,356(8)
CgV3...CgW1	3,65(2)	5,3	18,27	20,78	-3,41(2)	3,47(1)
CgV3...CgW1 ⁶	4,38(2)	5,3	41,97	39,74	-3,37(2)	-3,26(1)
CgV3...CgW2	4,72(2)	2,7	42,67	41,17	-3,55(2)	3,47(1)
CgV3...CgW2 ⁶	3,67(2)	2,7	27,56	24,93	-3,33(2)	-3,26(1)
CgV3...CgW3	4,12(2)	2,3	30,40	31,80	-3,50(2)	3,553(9)
CgV3...CgW3 ⁶	3,42(1)	2,3	11,95	13,62	-3,32(2)	-3,341(9)
CgX1...CgX1 ⁷	4,499(6)	0	39,43	39,43	-3,476(4)	-3,475(4)
CgX1...CgX2 ⁷	4,610(5)	1,0(4)	40,95	41,92	-3,431(4)	-3,482(3)
CgX1...CgX3 ⁷	3,564(5)	1,1(4)	14,08	15,14	-3,441(4)	-3,457(3)
CgX3...CgX3 ⁷	4,098(5)	0	32,66	32,66	-3,451(3)	-3,450(3)
CgY1...CgY2 ⁵	3,813(6)	0,7(5)	32,53	32,24	-3,226(4)	-3,215(4)
CgY1...CgZ1	3,775(6)	3,4(6)	27,47	29,38	-3,290(4)	3,349(6)
CgY1...CgZ2	4,089(7)	4,8(6)	36,65	36,54	-3,285(4)	3,281(6)
CgY1...CgZ3	3,510(7)	3,3(6)	16,27	19,40	-3,311(4)	3,371(6)
CgY2...CgY3 ⁵	4,902(6)	1,1(5)	48,39	49,29	-3,198(4)	-3,256(4)
CgY2...CgZ2	3,783(6)	5,3(6)	29,80	27,45	-3,357(4)	3,283(6)
CgY3...CgZ2	3,730(7)	4,3(6)	27,57	23,85	-3,411(4)	3,306(6)
CgY3...CgZ3	3,768(6)	2,8(6)	27,16	25,81	-3,392(4)	3,353(6)

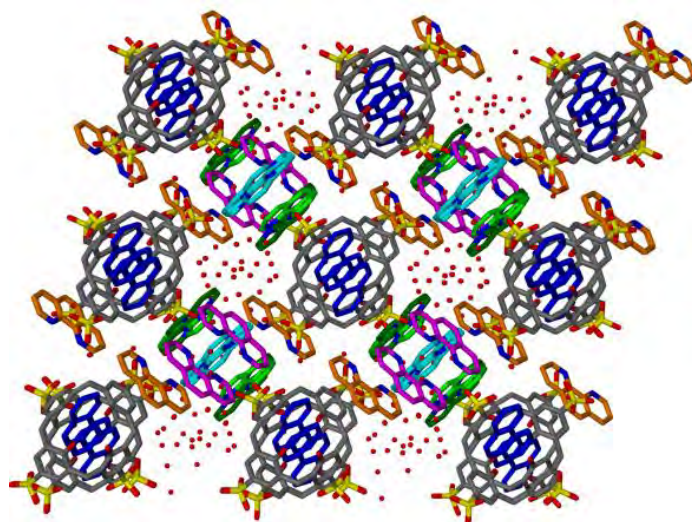
Operacje symetrii: (1) -x,-y,l-z; (2) x,y,-l+z; (3) x,y,l+z; (5) -x,l-y,l-z; (6) l-x,-y,l-z; (7) l-x,l-y,-z.

CgI – środek ciężkości pierścienia I; α – kąt dwuścienny pomiędzy płaszczyznami pierścieni I i J ($^{\circ}$); β – kąt pomiędzy wektorem CgI...CgJ i normalną do płaszczyzny pierścienia I ($^{\circ}$); γ – kąt pomiędzy wektorem CgI...CgJ i normalną do płaszczyzny pierścienia J ($^{\circ}$); Cg...Cg – odległość pomiędzy centroidami pierścieni (Å); CgI perp. – odległość pomiędzy CgI a płaszczyzną pierścienia J (Å); CgJ perp. – odległość pomiędzy CgJ a płaszczyzną pierścienia I (Å); $\perp d(H \cdots \pi)$ – odległość pomiędzy atomem H a płaszczyzną pierścienia.

Pozostałe kationy **Phen** znajdują się w przestrzeniach pomiędzy kapsułkami i biorą udział w oddziaływaniach π - π zarówno z sąsiednimi kationami, jak i z pierścieniami aromatycznymi **C4S**. Jony te tworzą π -stackingowe trimery (W/U-V-W/U) oraz tetramery (Z-Y-Y-Z) interkalowane pomiędzy kaliksarenami (Rys. 85). Każdy pierścień fenylowy kaliksarenu bierze udział w słabym oddziaływaniu π - π lub C-H... π z jednym z niezwiązanych w luce jonów **Phen** i w konsekwencji nie występują oddziaływania aromatyczne pomiędzy sąsiednimi anionami **C4S**. Kapsułki kaliksarenowe, tworzą kolumny (podobnie jak w strukturze **C4S-Phen1**) i są otoczone przez interkalowane trimery i tetramery **Phen**. Upakowanie jonów i cząsteczek w kryształ prezentuje Rys. 86.



Rys. 85. Tetramery i trimery fenantroliny interkalowane pomiędzy pary sąsiednich cząsteczek C4S w strukturze C4S–Phen2.



Rys. 86. Upakowanie jonów i cząsteczek w kryształ C4S–Phen2, widok wzdłuż osi [110].

Separacja sąsiednich kolumn jest większa niż ma to miejsce w przypadku kryształu C4S–Phen1, jest to spowodowane obecnością większej ilości kationów fenantroliny i wody w strukturze C4S–Phen2. Większość cząsteczek wody umieszczona jest w kanałach równoległych do kolumn utworzonych przez kapsułki.

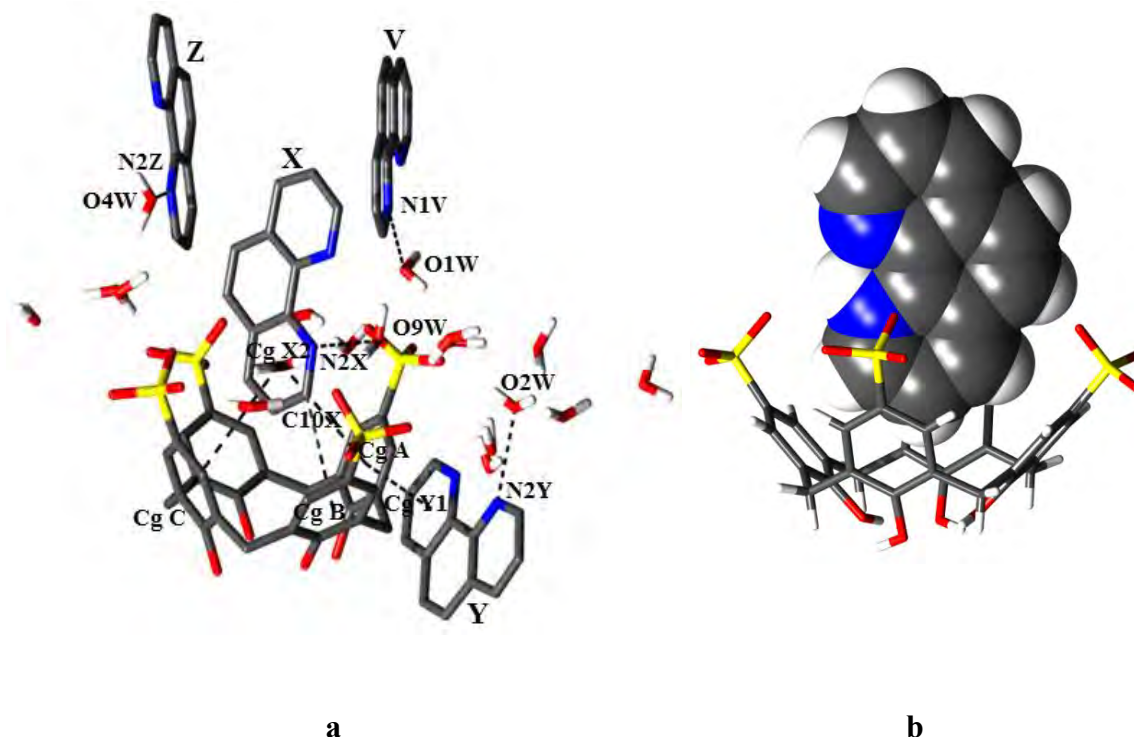
4.1.12 Struktura krystaliczna *p*-sulfonowanego kaliks[4]arenu z 1,10-fenantroliną - C4S–Phen3

Kryształy kompleksu C4S–Phen3 otrzymano z mieszaniny rozpuszczalników etanol/woda. Podstawowe dane krystalograficzne struktury znajdują się w Tabeli 23. Kryształy o podobnej strukturze (REFZAE) zostały już wcześniej otrzymane przez krystalizację z wody w obecności HCl, a dane dyfrakcyjne zebrano w temperaturze 293(2) K, przy użyciu promieniowania o długości fali $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$.⁷⁵

Tabela 23. Podstawowe dane krystalograficzne i eksperymentalne oraz końcowe parametry udokładnienia struktury C4S–Phen3.

Wzór chemiczny	$C_{28}H_{20}O_{16}S_4^{4-} \cdot 4C_{12}H_9N_2^+ \cdot 19H_2O$
Masa cząsteczkowa	1807,9
Temperatura	100(2) K
Długość fali	1,5418 Å
Układ krystalograficzny	jednoskośny
Grupa przestrzenna	$P2_1/c$
Parametry komórki elementarnej	$a = 14,1338(2)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 37,4802(5)$ Å $\beta = 122,293(1)^\circ$ $c = 18,1708(3)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Objętość komórki elementarnej V	8136,9(3) Å ³
Liczba cząstek w komórce elementarnej Z	4
Gęstość obliczona	1,476 Mg·m ⁻³
Współczynnik absorpcji	1,907 mm ⁻¹
$F(000)$	3800
Wielkość kryształu	0,40 × 0,19 × 0,13 mm
Zakres kąta θ	3,46 do 70,88°
Zakres wskaźników hkl	$-16 \leq h \leq 17, -34 \leq k \leq 45, -16 \leq l \leq 22$
Liczba refleksów zmierzonych	31215
Liczba refleksów niezależnych	15377 [$R_{int} = 0,0296$]
Kompletność do kąta $\theta = 22,02^\circ$	98 %
Poprawka na absorpcję	multi-scan
Metoda udokładniania parametrów	pełnomacierzowa na F^2
Liczba danych / ograniczeń / parametrów	15377/ 53 / 1312
Wskaźnik dopasowania ($GOOF$)	1,12
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R = 0,065, wR = 0,156$
R (wszystkie refleksy)	$R = 0,079, wR = 0,162$
Współczynnik ekstynkcji	0
Maksimum i minimum gęstości elektronowej na końcowej mapie różnicowej	0,81 i -0,67 e·Å ⁻³

Część asymetryczna komórki elementarnej kryształu **C4S–Phen3** zawiera jeden krystalograficznie niezależny tetraanion **C4S** z dwiema nieuporządkowanymi grupami sulfonowymi, 4 jednoprotonowane kationy fenantroliny i 19 cząsteczek wody krystalizacyjnej. (Rys. 87a).



Rys. 87. (a) Część asymetryczna komórki elementarnej kryształu **C4S–Phen3**; (b) kompleks inkluzyjny utworzony przez anion **C4S** i kation 1,10-fenantroliny.

Anion **C4S** przyjmuje konformację rozszczepionego spłaszczonego stożka („*cleft-shaped pinched cone*”), o symetrii zbliżonej do C_{2v} . Kąty dwuścienne między przeciwległymi pierścieniami fenolowymi kaliksarenu przyjmują wartości 44,8(3) i 85,60(3)°. Jon **C4S** jest jeszcze bardziej spłaszczony niż w strukturze **C4S–Phen2**, natomiast mniej spłaszczony niż w kryształach REFZAE, gdzie kąty dwuścienne wynoszą: 40,4 i 89,5°. Jeden z kationów fenantroliny, oznaczony jako **X**, jest zlokalizowany prawie pionowo wewnątrz luki makrocyklicznej kaliksarenu (Rys. 87b), podobnie jak w REFZAE. Kąt pomiędzy płaszczyzną zainkludowanego kationu **Phen** a płaszczyzną odniesienia wynosi 79,19(3)° (w REFZAE 77,6°). Głębokość inkluzji mierzona jako odległość pomiędzy centroidem zainkludowanego pierścienia fenantroliny a płaszczyzną odniesienia wynosi 4,458(3) Å. Kation gościa jest umieszczony płycej w luce **C4S** niż w ma to miejsce w przypadku następnego kompleksu **C4S–Phen4** oraz w REFZAE, gdzie głębokość inkluzji wynosi 4,28 Å. Przyczyną płytkiej inkluzji są słabsze oddziaływania między kationem gościa i gospodarza, w porównaniu do pozostałych struktur. W kryształach **C4S–Phen3** inkluzję stabilizują oddziaływania $C11X-H11X \cdots CgC$, $C12X-H12X \cdots CgD$ oraz $C10X-H10X \cdots CgB$ występujące pomiędzy atomami protonowanego pierścienia heterocyklicznego jonu **Phen** a pierścieniami fenolowymi kaliksarenu oraz słabe

oddziaływania CgA...CgX2 i CgC...CgX2 pomiędzy znajdującym się w luce heterocyklicznym pierścieniem fenantroliny a pierścieniami aromatycznymi C4S (Tabela 24). Protonowany atom azotu zainkludowanego jonu **Phen** jest donorem wiązania wodorowego N2X–H1X...O9W utworzonego z cząsteczką wody, która pełni funkcję mostka pomiędzy jonami gościa i gospodarza tworząc dalej wiązanie O9W–H18...O2B, którego akceptorem jest atom tlenu grupy sulfonowej C4S. Wybrane oddziaływania obserwowane w strukturze C4S–Phen3 prezentuje Tabela 24.

Tabela 24. Wybrane oddziaływania w kryształach C4S–Phen3. (Pełny wykaz oddziaływań znajduje się w Aneksie w Tabeli 11).

Wiązania wodorowe (Å i °)				
<i>D</i> –H... <i>A</i>	<i>d</i> (<i>D</i> –H)	<i>d</i> (H... <i>A</i>)	<i>d</i> (<i>D</i> ... <i>A</i>)	<(D–H...A)
N1V–H1V...O1W ¹	0,80(4)	1,94(4)	2,706(4)	162
N2X–H1X...O9W	0,96(6)	1,90(6)	2,66(6)	140
N2Y–H1Y...O2W ²	0,96(4)	1,83(4)	2,748(4)	158
N2Z–H1Z...O4W ³	0,81(5)	1,81(5)	2,682(4)	158
O9W–H18...O2B	0,89(3)	1,88(3)	2,748(4)	166
C3V–H3V...O1C ⁵	0,95	2,55	3,454(4)	159
C5V–H5V...O1A ⁶	0,95	2,50	3,404(4)	158
C10Y–H10Y...O1D ²	0,95	2,55	3,460(5)	159
C10Z–H10Z...O3D ⁶	0,95	2,60	3,345(5)	136
C12V–H12V...O3A ⁴	0,95	2,38	3,201(5)	145
C12Z–H12Z...O3B ⁷	0,95	2,48	3,350(6)	151

Operacje symetrii: (1) 1-x,-1/2+y,1/2-z; (2) -1+x,y,z; (3) 1-x,-y,1-z; (4) 1+x,y,z; (5) x,y,-1+z; (6) 1-x,-y,-z; (7) 1-x,-y,2-z.

Oddziaływania X–H...π (Å i °)

C–H...CgJ	<i>d</i> (H...Cg)	⊥ <i>d</i> (H...π)	γ	<C–H...Cg	<i>d</i> (C...Cg)	<C–H, π
C7A–H7A2...CgY2	2,96	2,96	2,91	129	3,669(4)	36
C4V–H4V...CgX1 ¹	2,94	-2,89	10,77	129	3,611(4)	48
C7C–H7C2...CgY1 ²	2,87	-2,86	4,31	127	3,551(4)	33
C10X–H10X...CgB	2,96	2,83	17,02	149	3,800(5)	76
C11X–H11X...CgC	2,98	-2,96	6,74	118	3,534(5)	32
C12X–H12X...CgD	2,92	-2,70	22,35	134	3,639(5)	66

Oddziaływania π...π (Å i °)

CgI...CgJ	<i>d</i> (CgI...CgJ)	α	β	γ	CgI perp.	CgJ perp.
CgA...CgX2	4,412(2)	24,1(1)	24,27	41,27	-3,316(1)	4,022(2)
CgA...CgY1	3,482(2)	2,4(2)	18,36	17,47	3,321(2)	-3,305(2)
CgA...CgY2	4,794(3)	4,1(2)	43,21	46,91	3,275(2)	-3,494(2)
CgA...CgY3	4,044(2)	3,2(2)	32,41	34,75	3,322(2)	-3,414(2)
CgC...CgX2	4,560(2)	40,7(2)	22,52	57,39	2,458(1)	-4,213(2)
CgC...CgY1 ²	4,889(2)	7,4(2)	45,84	43,74	-3,532(2)	3,406(2)
CgC...CgY2 ²	3,700(2)	6,3(2)	25,28	19,53	-3,487(1)	3,346(2)
CgC...CgY3 ²	3,742(2)	8,1(2)	18,56	20,92	-3,496(1)	3,548(2)
CgV1...CgV1 ³	3,913(2)	0	29,07	29,07	3,420(2)	3,420(2)
CgV1...CgV2 ³	4,139(2)	2,1(2)	35,48	33,47	3,452(2)	3,371(2)
CgV1...CgV3 ³	3,492(3)	0,4(2)	12,11	11,75	3,419(2)	3,415(2)
CgV1...CgZ1 ⁴	4,671(2)	6,8(2)	46,79	40,59	-3,547(2)	-3,198(2)
CgV1...CgZ3 ⁴	3,912(3)	5,9(2)	27,96	25,59	-3,528(2)	-3,456(2)

CgV2...CgZ1 ⁴	4,087(2)	5,2(2)	37,74	35,05	-3,346(2)	-3,232(2)
CgV2...CgZ2 ⁴	4,199(2)	4,2(2)	33,19	37,43	-3,335(2)	-3,514(2)
CgV2...CgZ3 ⁴	4,214(2)	4,2(2)	35,63	37,67	-3,335(2)	-3,425(2)
CgV3...CgV3 ³	4,565(2)	0	41,34	41,34	3,427(2)	3,427(2)
CgV3...CgZ1 ⁴	4,622(2)	7,0(2)	46,40	39,76	-3,553(2)	-3,187(2)
CgV3...CgZ2 ⁴	3,844(3)	6,1(2)	22,95	23,87	-3,515(2)	-3,540(2)
CgV3...CgZ3 ⁴	3,627(3)	6,0(2)	17,76	14,20	-3,516(2)	-3,454(2)
CgX1...CgX1 ⁴	3,519(2)	0	17,72	17,72	3,352(2)	3,352(2)
CgX1...CgX2 ⁴	4,804(2)	1,9(2)	46,91	46,57	3,303(2)	3,282(2)
CgX1...CgX3 ⁴	4,116(2)	0,9(2)	35,99	35,48	3,352(2)	3,330(2)
CgZ1...CgZ2 ⁵	3,635(3)	1,0(2)	19,88	19,13	3,434(2)	3,418(2)
CgZ1...CgZ3 ⁵	4,374(3)	1,0(2)	39,21	38,23	3,436(2)	3,389(2)
CgZ2...CgZ3 ⁵	3,719(3)	0,1(2)	23,15	23,24	3,417(2)	3,420(2)
CgZ3...CgZ3 ⁵	3,770(3)	0	24,92	24,92	3,419(2)	3,419(2)

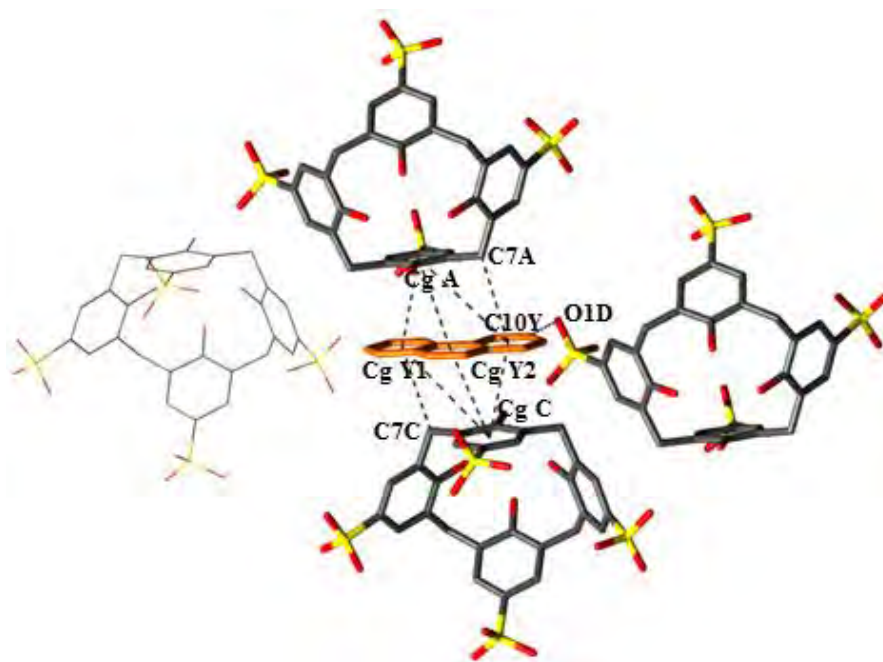
Operacje symetrii: (1) 1-x,-y,-z; (2) 1+x,1/2-y,1/2+z; (3) 2-x,-y,-z; (4) 1-x,-y,1-z; (5) 1-x,-y,2-z.

CgI – środek ciężkości pierścienia I; α – kat dwuścienny pomiędzy płaszczyznami pierścieni I i J (°); β – kat pomiędzy wektorem CgI...CgJ i normalną do płaszczyzny pierścienia I (°); γ – kat pomiędzy wektorem CgI...CgJ i normalną do płaszczyzny pierścienia J (°); Cg...Cg – odległość pomiędzy centroidami pierścieni (Å); CgI perp. – odległość pomiędzy CgI a płaszczyzną pierścienia J (Å); CgJ perp. – odległość pomiędzy CgJ a płaszczyzną pierścienia I (Å); $\perp d(H\cdots\pi)$ – odległość pomiędzy atomem H a płaszczyzną pierścienia.

Kompleks inkluzyjny utworzony przez anion **C4S** i kation **Phen** jest zlokalizowany na centrum symetrii, co powoduje tworzenie się dimeru mającego postać kapsułki o stechiometrii gość-gospodarz 2:2, która w swoim wnętrzu zawiera dwa równoległe kationy fenantroliny podobnie, jak ma to miejsce w przypadku struktur **C4S-Phen1** i **C4S-Phen2** oraz REFZAE (Rys. 80). Dwa monokationy fenantroliny zlokalizowane wewnątrz kapsułki tworzą dimer poprzez silne oddziaływanie $\pi\cdots\pi$ CgX1...CgX1 typu "face-to-face" występujące pomiędzy nieprotonowanymi pierścieniami heterocyklicznymi, oraz poprzez dwa słabsze oddziaływania CgX1...CgX3 i CgX1...CgX2 pomiędzy nieprotonowanym pierścieniem heterocyklicznym a pierścieniami centralnym oraz pierścieniem protonowanym. Odległość międzypłaszczyznowa jonów **Phen(X)** w dimerze wynosi 3,286(3) Å. W dimerach **Phen** w kompleksach *p*-sulfonowanych kaliks[4,5]arenów, *p*-sulfonowanego tiokaliks[4]arenu lub dihydroksyfosforylowanego kaliks[4]arenu z fenantroliną,^{75,133} podobnie jak w **C4S-Phen3**, w silne oddziaływania $\pi\cdots\pi$ typu „face to face” zaangażowane były nieprotonowane pierścienie heterocykliczne natomiast w opisywanych wcześniej strukturach **C4S-Phen1** i **C4S-Phen2** w π -stackingu typu „face to face” biorą udział protonowane pierścienie heterocykliczne fenantroliny. Wysokość pojedynczej kapsułki w strukturze **C4S-Phen3** wynosi 19,16 Å. Jest ona o około 1,7 Å dłuższa niż wysokości obserwowane w kryształach **C4S-Phen1** i **C4S-Phen2** a o 0,38 Å krótsza niż w kompleksie REFZAE. W omawianym kryształ

występują słabsze oddziaływania pomiędzy jonami gościa i gospodarza niż w **C4S–Phen1** i **C4S–Phen2**, co może powodować zwiększenie wysokości kapsułki. Natomiast w przypadku struktur **C4S–Phen3** i REFZAE na różnicę w wysokości kapsułki może mieć wpływ większy stopień uwodnienia struktury **C4S–Phen3**. Woda obecna w kryształce spełnia funkcję „łącznika”, stabilizuje i „spaja” strukturę poprzez wiązania wodorowe. W części niezależnej komórki elementarnej kryształu **C4S–Phen3** znajduje się o 9,5 cząsteczek wody więcej niż w REFZAE.

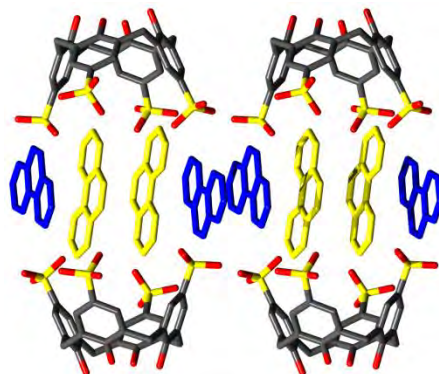
Pozostałe trzy kationy fenantroliny pozostają na zewnątrz luki **C4S** i pełnią rolę przeciwjonów w sieci krystalicznej. Atomy azotu tych jonów są donorami wiązań wodorowych $N2Z-H1Z \cdots O4W$, $N1V-H1V \cdots O1W$ i $N2Y-H1Y \cdots O2W$ tworzonych z cząsteczkami wody. Jeden „zewnątrzny” jon fenantroliny jest interkalowany pomiędzy sąsiednie aniony kaliksarenu (Rys. 88). Pełni on funkcję „łącznika” pomiędzy sąsiednimi kapsułkami i oddziałuje z trzema jonami **C4S**. Z jednym poprzez wiązanie wodorowe $C10Y-H10Y \cdots O1D$, a z pozostałymi dwoma kaliksarenami poprzez oddziaływania $CgA \cdots CgY1$, $CgA \cdots CgY2$, $CgA \cdots CgY3$, $CgC \cdots CgY1$, $CgC \cdots CgY2$, $CgC \cdots CgY3$ oraz $C7A-H7A2 \cdots CgY2$ i $C7C-H7C2 \cdots CgY1$ (Tabela 24).



Rys. 88. Jon fenantroliny interkalowany pomiędzy sąsiednie aniony C4S w kryształce C4S–Phen3.

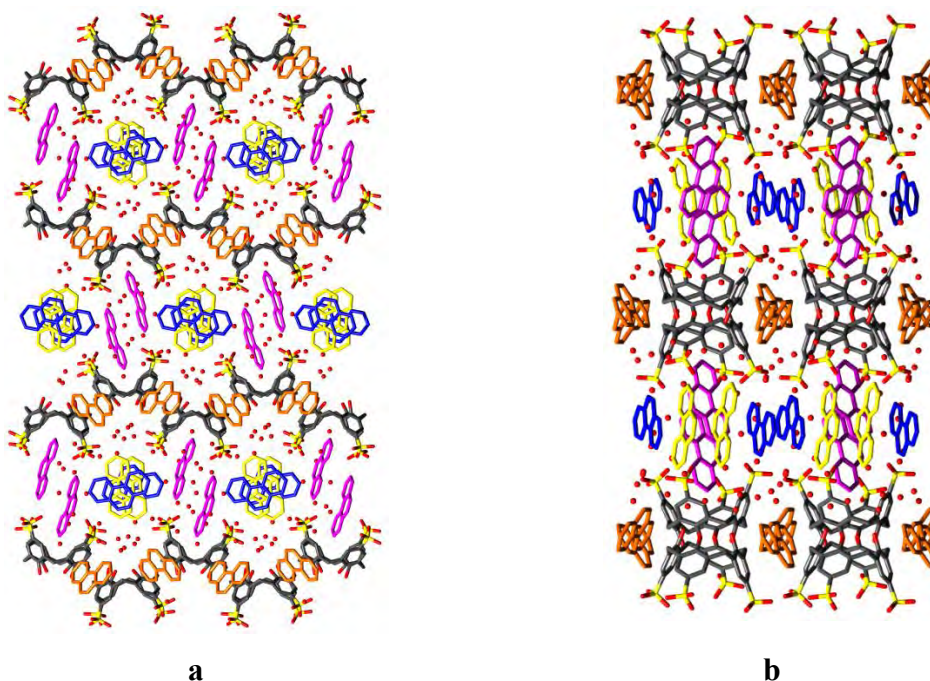
Dwa pozostałe niezainkludowane jony **Phen V** i **Z**, wzdłuż krystalograficznej osi [100], tworzą π -stackingowe stosy (Rys. 89, Tabela 24). Jony **Phen** w stosach

oddziałują z atomami tlenu grup sulfonowych sąsiednich kaliksarenów poprzez wiązania C3V–H3V···O1C, C5V–H5V···O1A, C12V–H12V···O3A, C10Z–H10Z···O3D, C12Z–H12Z···O3B (Tabela 24).



Rys. 89. Stos złożony z kationów fenantroliny (V) i (Z) w strukturze C4S–Phen3, widok wzdłuż osi [001].

W strukturze C4S–Phen3 nie ma oddziaływań pomiędzy tetraanionami kaliksarenowymi, występują między nimi tylko krótkie kontakty C···C. W kryształce obserwuje się hydrofilowo-hydrofobowe dwuwarstwowe upakowanie jonów (Rys. 90).



Rys. 90. Dwuwarstwowe upakowanie struktury C4S–Phen3, widok wzdłuż kierunku krystalograficznego (a) [100]; (b) [001].

Warstwa hydrofobowa składa się z anionów C4S oraz kationów Phen interkalowanych pomiędzy C4S. Druga warstwa o charakterze hydrofilowym zbudowana jest z jonów

Phen zlokalizowanych w lukach kaliksarenowych oraz tworzących π -stacking. Cząsteczki wody zlokalizowane są w drugiej warstwie w pobliżu grup sulfonowych **C4S** oraz w kanałach o wymiarach ok. $5 \times 8 \text{ \AA}$ biegnących wzdłuż krystalograficznego kierunku [100] i zlokalizowanych pomiędzy warstwą **C4S** a π -stackingowymi stosami **Phen** (Rys. 90a). Analogiczną samoorganizację cegiełek supramolekularnych zaobserwowano w kryształach REFZAE, gdzie kanały mają wymiary ok. $5 \times 7 \text{ \AA}$.

Oddziaływania niekowalencyjne pomiędzy jonami gościa **Phen** i gospodarza **C4S** są bardziej uprzywilejowane niż oddziaływania kaliksaren-kaliksaren i pełnią, wraz z wiązaniami wodorowymi oraz elektrostatycznymi oddziaływaniami między anionowymi grupami SO_3^- a dodatnio naładowanymi grupami NH^+ , kluczową rolę przy tworzeniu się struktury **C4S-Phen3**.

4.1.13 Struktura krystaliczna *p*-sulfonowanego kaliks[4]arenu z 1,10-fenantroliną - **C4S-Phen4**

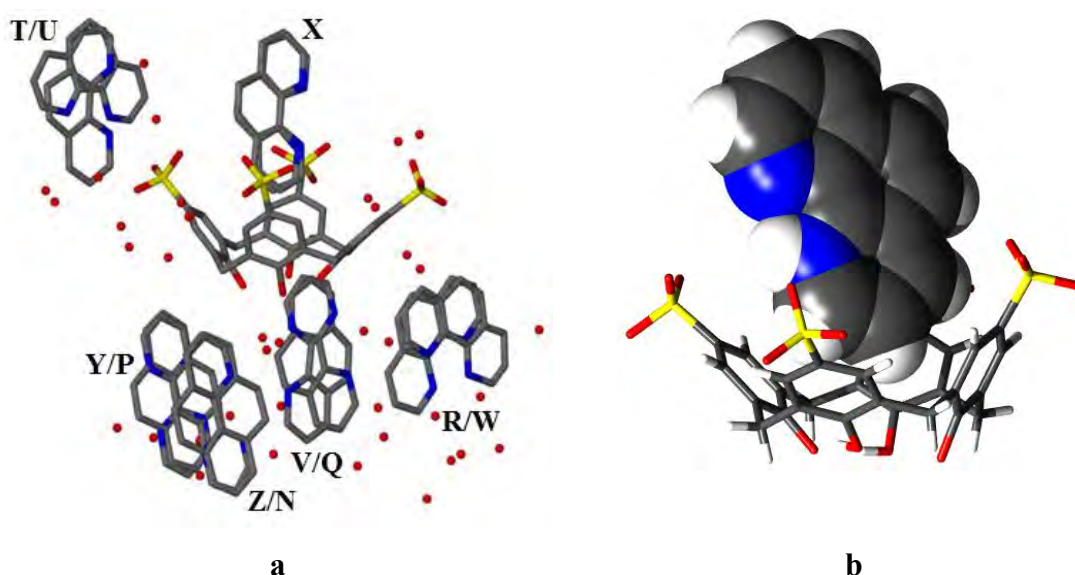
Kompleks **C4S-Phen4** krystalizuje z mieszaniny rozpuszczalników metanol/woda równoległe z krystalizacją kompleksu **C4S-Phen2**, w tym samym naczyniu krystalizacyjnym. Kinetyka wzrostu kryształów nie została jeszcze określona. Podstawowe dane krystalograficzne struktury **C4S-Phen4** znajdują się w Tabeli 25.

Tabela 25. Podstawowe dane krystalograficzne i eksperymentalne oraz końcowe parametry udokładnienia struktury **C4S-Phen4.**

Wzór chemiczny	$\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{O}_{16}\text{S}_4^{6-} \cdot 6\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_2^+ \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	
Masa cząsteczkowa	2150,66	
Temperatura	100(2) K	
Długość fali	0,71073 \AA	
Układ krystalograficzny	trójskośny	
Grupa przestrzenna	$P\bar{1}$	
Parametry komórki elementarnej	$a = 15,7679(4) \text{ \AA}$	$\alpha = 67,989(2)^\circ$
	$b = 19,3917(4) \text{ \AA}$	$\beta = 68,407(1)^\circ$
	$c = 20,0469(7) \text{ \AA}$	$\gamma = 73,523(1)^\circ$
Objętość komórki elementarnej V	5208,2(2) \AA^3	
Liczba cząstek w komórce elementarnej Z	2	
Gęstość obliczona	1,371 $\text{ Mg} \cdot \text{ m}^{-3}$	
Współczynnik absorpcji	0,179 mm^{-1}	
$F(000)$	2256,4	
Wielkość kryształu	0,50 \times 0,25 \times 0,23 mm	
Zakres kąta θ	2,82 do 24,73°	
Zakres wskaźników hkl	$0 \leq h \leq 18, -21 \leq k \leq 22, -21 \leq l \leq 23$	
Liczba refleksów zmierzonych	17578	
Liczba refleksów niezależnych	17578 [$R_{\text{int}} = 0,060$]	

Kompletność do kąta $\theta = 22,02^\circ$	99 %
Poprawka na absorpcję	brak
Metoda udokładniania parametrów	pełnomacierzowa na F^2
Liczba danych / ograniczeń / parametrów	17578 / 3114 / 2081
Wskaźnik dopasowania (<i>GOOF</i>)	1,09
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R = 0,102, wR = 0,265$
R (wszystkie refleksy)	$R = 0,120, wR = 0,276$
Współczynnik ekstynkcji	0
Maksimum i minimum gęstości elektronowej na końcowej mapie różnicowej	0,82 i -0,44 $e \cdot \text{Å}^{-3}$

Część asymetryczna komórki elementarnej kryształu **C4S–Phen4** (Rys. 91a) zawiera jeden krystalograficznie niezależny anion **C4S** z dwiema nieuporządkowanymi grupami sulfonowymi, 6 kationów **Phen** (5 z nich jest nieuporządkowanych) oraz 18 cząsteczek wody krystalizacyjnej, z których większość jest nieuporządkowana.

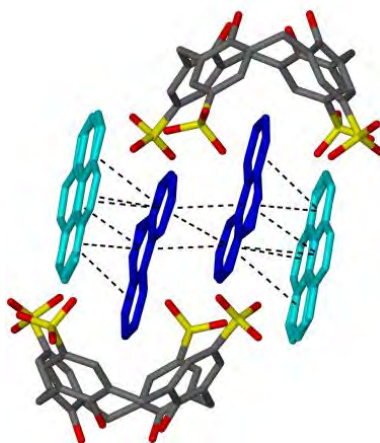


Rys. 91. (a) Część asymetryczna komórki elementarnej kryształu C4S–Phen4; (b) kompleks inkluzyjny utworzony przez anion C4S i kation 1,10-fenantroliny.

Określenie rzeczywistego protonowania wszystkich cząsteczek w kompleksie było trudne, ze względu na wysoki stopień nieuporządkowania w strukturze. Obecność cząsteczek wody w pobliżu atomów azotu kationów fenantroliny, w odległościach typowych dla wiązań wodorowych sugeruje, że wszystkie cząsteczki **Phen** są jednoprotonowane, co implikuje deprotonację dwóch grup hydroksylowych kaliksarenu. Świadczą o tym zarówno stechiometria (jeden anion kaliksarenu **C4S** na 6 kationów fenantroliny) jak i bardzo krótkie odległości pomiędzy atomami tlenu grup fenolowych $O4D \cdots O4C$: 2,455(4) Å i $O4B \cdots O4C$: 2,538(4) Å wskazujące na obecność wiązań

wodorowych wspomaganych ładunkiem. Kąty dwusienne tworzone przez przeciwległe pierścienie fenolowe **C4S** przyjmują wartość 69,3(1) i 87,7(1)°. Konformacja kaliksarenu jest bliska konformacji stożkowej.

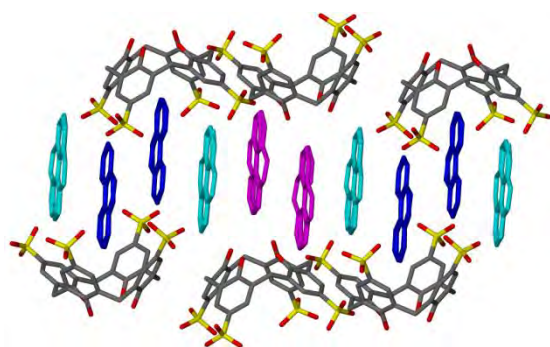
Podstawowym motywem strukturalnym w opisywanej strukturze jest kompleks inkluzyjny pomiędzy **C4S** i kationem **Phen(X)** (Rys. 91b). Jon gościa jest zlokalizowany wewnątrz luki prawie pionowo względem anionu gospodarza, kąt pomiędzy płaszczyzną kationu **Phen(X)** a płaszczyzną odniesienia **C4S** wynosi 77,22(4)°, natomiast głębokość penetracji jonu **Phen(X)** wewnątrz luki kaliksarenu jest równa 4,248(7) Å. Taka płytko inkluzja kationu **Phen(X)** stabilizowana za pomocą oddziaływań C10X–H10X···CgC, C11X–H11X···CgA i CgB···CgX2 (Tabela 26) oraz niemal idealnie stożkowa konformacja **C4S** zapewniają wystarczająco dużo miejsca, aby pomieścić więcej cząsteczek gościa w luce makrocyklicznej. Prawdopodobnie, ładunek ujemny znajdujący się na dolnym obrzeżu kaliksarenu jest przyczyną zmiany polarności luki, co powoduje przyciągnięcie większej ilości kationów w pobliże wnętrza anionu gospodarza, przy udziale sił elektrostatycznych. W opisywanym kompleksie trzy kationy **Phen** oddziałują z luką makrocykliczną jednego anionu **C4S**. Po rozbudowaniu struktury przez symetrię widać, że utworzony kompleks inkluzyjny to „przesunięta” kapsułka z czterema połączonymi w wyniku π -stackingu kationami **Phen** (Y/P–X–X–Y/P) (Rys. 92). Odległości między centroidami **Phen** mieszczą się w przedziale od 3,559(2) do 4,993(8) Å.



Rys. 92. Tetramer fenantroliny wewnątrz „przesuniętej” kapsułki, w strukturze **C4S–Phen4**.

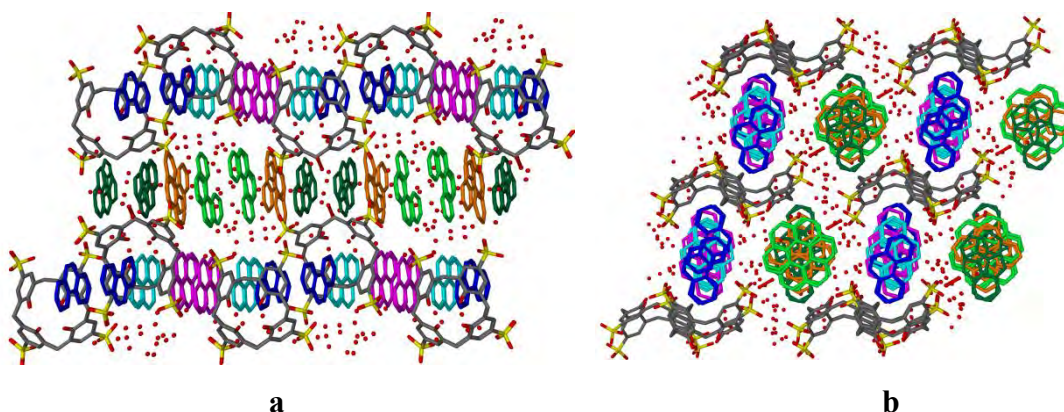
Wysokość kapsułki wynosi około 16,74 Å, jest ona w większym stopniu „przesunięta” niż kapsułki znalezione w kryształach **C4S–Phen1** i **C4S–Phen2**. Kationy gościa oddziałują z kaliksarenem siłami elektrostatycznymi oraz poprzez kilka

wiązań wodorowych C–H···O (Tabela 26). Pomędzy anionem gospodarza a jednym z zainkludowanych kationów **Phen** występuje tylko pojedyncze słabe oddziaływanie π – π CgB···CgX2. Kationy fenantroliny znajdujące się na brzegach zainkludowanego tetrameru (kolor jasnoniebieski) tworzą oddziaływania π – π z innymi, położonymi obok kationami **Phen**, innymi słowy, znajdujący się w luce kaliksarenu tetramer, jest częścią nieskończonego stosu (XYZ) fenantrolin, stabilizowanej oddziaływaniami π – π (Rys. 93). Wybrane oddziaływania obserwowane w strukturze **C4S–Phen4** są zebrane w Tabeli 26.



Rys. 93. Stos (XYZ) złożony z kationów fenantroliny, w strukturze **C4S–Phen4**.

Pozostałe trzy kationy fenantroliny tworzą drugi stos (RTV), również stabilizowany oddziaływaniami π – π . Oba stosy położone są równolegle względem siebie (Rys. 94).



Rys. 94. Upakowanie jonów i cząsteczek w kryształ **C4S–Phen4**; (a) widok wzdłuż osi [100]; (b) widok wzdłuż osi [10-1].

Stos (XYZ) jest częściowo „przykryty” przez aniony kaliksarenowe, natomiast stos (RTV) jest zlokalizowany pomiędzy sąsiednimi układami **C4S/stos(XYZ)/C4S** (Rys. 94b). Podobna samoorganizacja kationów fenantroliny i anionów **C4S** obserwowana była już wcześniej w kompleksie **C4S–Phen3** oraz REFZAE, jednak

w strukturach tamtych kompleksów obecny jest tylko jeden stos **Phen** oraz dimery fenantroliny zainkludowane wewnątrz kapsulek utworzonych przez dwa aniony **C4S**.

Tabela 26. Wybrane oddziaływania w kryształach C4S–Phen4. (Pełny wykaz oddziaływań znajduje się w Aneksie w Tabeli 12).

Wiązania wodorowe (Å i °)				
<i>D</i> —H... <i>A</i>	<i>d</i> (<i>D</i> —H)	<i>d</i> (H... <i>A</i>)	<i>d</i> (<i>D</i> ... <i>A</i>)	<(D—H... <i>A</i>)
N1T—H1T...O16W	0,88	2,37	3,24(2)	169
N1Y—H1Y...O11W ¹	0,88	1,89	2,71(1)	155
N2X—H2X...O9WA	0,88	1,81	2,63(1)	153
N2N—H2N...O22W	0,88	2,04	2,85(4)	152
N2V—H2V...O23W	0,88	1,80	2,62(2)	153
N2V—H2V...O20W	0,88	2,11	2,91(1)	149
N1Q—H1Q...O26W	0,88	1,96	2,74(3)	147
N2R—H2R...O12W	0,88	1,92	2,80(2)	175
N1W—H1W...O33W	0,88	2,21	3,08(3)	168
N2P—H2P...O37W	0,88	1,92	2,67(3)	141
N2Z—H2Z...O18W ¹	0,88	1,81	2,668(9)	163
C3X—H3X...O1C ¹	0,95	2,38	3,19(1)	144
C5Y—H5Y...O4B ²	0,95	2,56	3,38(2)	145
C12Y—H12Y...O1A ¹	0,95	2,46	3,35(3)	156

Operacje symetrii: (1) 1-x,-y,1-z; (2) 2-x,-y,1-z.

Oddziaływania X–H... π (Å i °)

C–H...CgJ	<i>d</i> (H...Cg)	$\perp d$ (H... π)	γ	<C–H...Cg	<i>d</i> (C...Cg)	<C–H, π
C10X—H10X...CgC	2,95	-2,77	20,13	118	3,497(6)	48
C11X—H11X...CgA	2,95	-2,89	10,67	125	3,573(6)	45

Oddziaływania π ... π (Å i °)

CgI...CgJ	<i>d</i> (CgI...CgJ)	α	β	γ	CgI perp.	CgJ perp.
CgB...CgB ¹	4,836(2)	0	41,33	41,33	3,631(2)	3,631(2)
CgB...CgX2	4,531(3)	42,2(2)	11,63	53,18	-2,715(2)	-4,438(2)
CgR1...CgR2 ²	3,86(1)	2,2	30,67	32,66	-3,25(1)	-3,321(7)
CgR1...CgR3 ²	4,93(1)	3,6	47,09	48,11	-3,29(1)	-3,36(1)
CgR1...CgT1	3,95(1)	3,0	31,73	28,79	-3,46(1)	3,362(6)
CgR1...CgT3	4,15(1)	3,0	33,93	34,22	-3,43(1)	3,441(6)
CgR2...CgT2	3,641(9)	3,4(7)	16,61	18,51	-3,453(7)	3,489(4)
CgR2...CgT3	3,895(9)	1,5(8)	29,29	27,98	-3,440(7)	3,396(6)
CgR3...CgT1	4,84(1)	3,6	43,74	45,06	-3,42(1)	3,494(6)
CgR3...CgT2	4,81(1)	0,7(9)	45,11	45,74	-3,36(1)	3,393(4)
CgR3...CgT3	3,71(1)	2,0	22,77	21,99	-3,44(1)	3,424(6)
CgT1...CgV2	3,607(7)	1,8(6)	17,21	16,11	-3,465(6)	3,446(5)
CgT1...CgV3	4,831(9)	3,4(7)	44,91	43,83	-3,486(6)	3,422(7)
CgT2...CgV2	4,527(6)	5,0(5)	39,90	44,73	-3,215(4)	3,473(4)
CgT2...CgV3	3,810(8)	6,1(7)	30,42	34,06	-3,156(4)	3,285(7)
CgT3...CgV2	3,841(8)	3,2(6)	26,54	28,95	-3,361(6)	3,436(5)
CgT3...CgV3	4,52(1)	4,6(8)	42,10	42,74	-3,317(6)	3,351(7)
CgV1...CgV2 ³	4,611(9)	3,6(7)	40,91	44,40	3,295(7)	3,485(5)
CgV2...CgV2 ³	4,445(6)	0	40,38	40,38	3,387(5)	3,387(5)
CgV2...CgV3 ³	3,545(9)	1,6(7)	17,09	15,51	3,416(5)	3,389(7)
CgV3...CgV3 ³	4,115(9)	0	34,09	34,09	3,408(7)	3,408(7)
CgX1...CgX1 ⁴	3,641(3)	0	21,90	21,90	3,378(2)	-3,378(2)
CgX1...CgX2 ⁴	4,694(3)	2,0(2)	45,31	43,37	3,412(2)	-3,301(2)

CgX1...CgX3 ⁴	3,559(2)	1,17	18,90	18,05	3,384(2)	-3,367(2)
CgX1...CgY1 ⁴	3,941(8)	4,7(6)	27,93	32,19	3,335(2)	3,482(8)
CgX1...CgY2 ⁴	4,116(9)	0,7(8)	36,84	36,56	3,306(2)	3,29(1)
CgX1...CgY3 ⁴	3,864(8)	4,6(6)	28,17	29,72	3,357(2)	3,407(8)
CgX2...CgY2 ⁴	3,80(1)	1,8(8)	29,31	27,50	3,370(2)	3,31(1)
CgX2...CgY3 ⁴	4,993(8)	3,4(6)	47,61	50,11	3,203(2)	3,366(8)
CgX3...CgX3 ⁴	4,877(2)	0	45,83	45,83	-3,398(2)	-3,398(2)
CgX3...CgY1 ⁴	4,960(8)	3,9(6)	46,25	47,22	3,369(2)	3,430(8)
CgX3...CgY2 ⁴	3,679(9)	0,9(8)	25,30	25,32	3,326(2)	3,33(1)
CgX3...CgY3 ⁴	3,618(8)	3,5(6)	20,30	23,27	3,324(2)	3,393(8)
CgY1...CgZ1	3,813(8)	3,8(7)	23,05	19,34	3,598(8)	-3,509(3)
CgY2...CgZ1	4,68(1)	5,3(8)	38,90	44,02	3,367(9)	-3,644(3)
CgY2...CgZ2	3,60(1)	3,8(8)	23,78	20,25	3,380(9)	-3,297(4)
CgY2...CgZ3	4,02(1)	5,4(8)	30,94	32,84	3,375(9)	-3,446(3)
CgY3...CgZ1	3,665(8)	2,2(7)	16,53	18,59	3,473(7)	-3,513(3)
CgY3...CgZ2	4,710(7)	1,7(7)	43,07	43,30	3,428(7)	-3,441(4)
CgY3...CgZ3	3,696(8)	2,4(7)	22,05	19,72	3,479(7)	-3,425(3)
CgZ1...CgZ1 ⁵	3,855(5)	0	30,86	30,86	-3,309(3)	-3,309(3)
CgZ1...CgZ2 ⁵	4,011(5)	1,5(4)	35,39	33,94	-3,328(3)	-3,270(4)
CgZ1...CgZ3 ⁵	3,758(5)	0,2(4)	28,38	28,57	-3,300(3)	-3,306(3)

Operacje symetrii: (1) 2-x,-y,1-z; (2) 1-x,1-y,-z; (3) -x,1-y,1-z; (4) 1-x,-y,1-z; (5) 2-x,-y,-z.

CgI – środek ciężkości pierścienia I; α – kat dwuścienny pomiędzy płaszczyznami pierścieni I i J ($^{\circ}$); β – kat pomiędzy wektorem CgI...CgJ i normalną do płaszczyzny pierścienia I ($^{\circ}$); γ – kat pomiędzy wektorem CgI...CgJ i normalną do płaszczyzny pierścienia J ($^{\circ}$); Cg...Cg – odległość pomiędzy centroidami pierścieni (Å); CgI perp. – odległość pomiędzy CgI a płaszczyzną pierścienia J (Å); CgJ perp. – odległość pomiędzy CgJ a płaszczyzną pierścienia I (Å); $\perp d(H \cdots \pi)$ – odległość pomiędzy atomem H a płaszczyzną pierścienia.

Upakowanie jonów oraz cząsteczek w kryształach **C4S–Phen4** wykazuje charakter zbliżony do warstwowego. Obydwa stosy cząsteczek gościa stanowią warstwy stabilizowane oddziaływaniami aromatycznymi. „Warstwa” tworzona przez aniony **C4S** jest bardzo luźna, zawiera wiele nieuporządkowanych cząsteczek wody, pomiędzy kaliksarenami występuje tylko jedno słabe oddziaływanie π – π : CgB...CgB (Tabela 26). Cała struktura jest silnie uwodniona i w związku z tym nie można wyróżnić w niej typowych warstw hydrofobowych lub hydrofilowych. Najważniejsze oddziaływania, dzięki którym powstaje kompleks **C4S–Phen4** to siły elektrostatyczne między przeciwjonami oraz π –stacking pomiędzy kationami **Phen**.

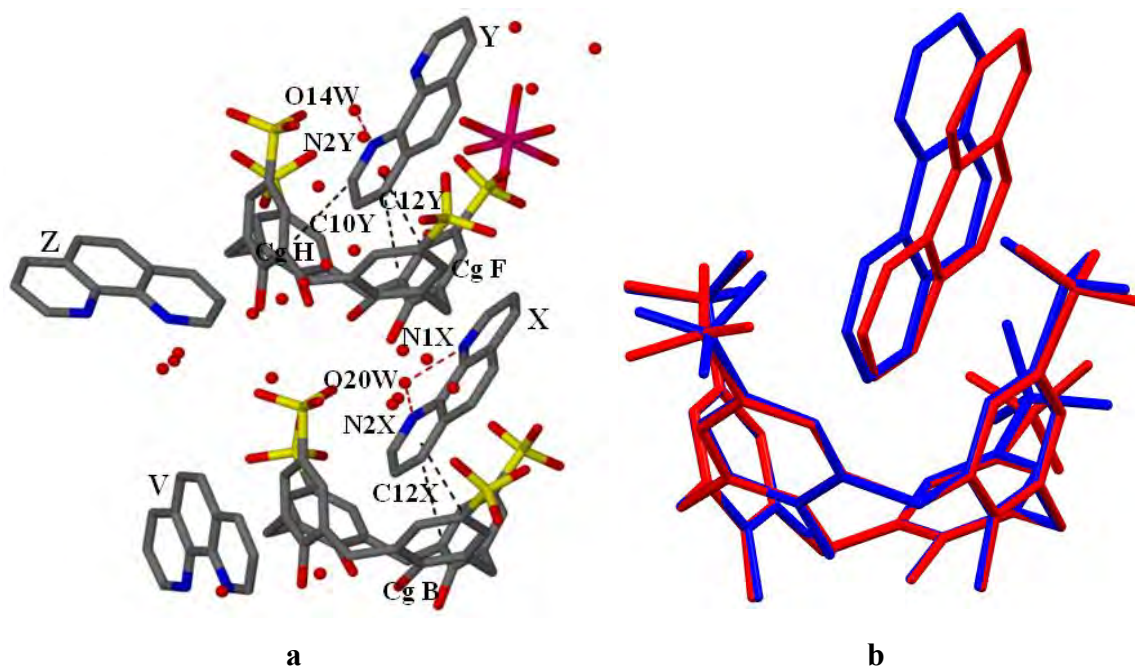
4.1.14 Struktura krystaliczna *p*-sulfonowanego kaliks[4]arenu z 1,10-fenantroliną - C4S–Phen5

Kryształy kompleksu **C4S–Phen5** otrzymano z mieszaniny rozpuszczalników etanol/woda. Podstawowe dane krystalograficzne struktury znajdują się w Tabeli 27.

Tabela 27. Podstawowe dane krystalograficzne i eksperymentalne oraz końcowe parametry udokładnienia struktury C4S–Phen5.

Wzór chemiczny	$2\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}_{16}\text{S}_4^{4-} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2^{2+} \cdot 3\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_2^{1+} \cdot \text{Al} \cdot 6(\text{H}_2\text{O})^{3+} \cdot 19\text{H}_2\text{O}$	
Masa cząsteczkowa	2684	
Temperatura	100(2) K	
Długość fali	0,71073 Å	
Układ krystalograficzny	trójskośny	
Grupa przestrzenna	$P\bar{1}$	
Parametry komórki elementarnej	$a = 14,9590(3)$ Å	$\alpha = 71,799(2)^\circ$
	$b = 17,5000(5)$ Å	$\beta = 85,778(2)^\circ$
	$c = 24,0040(7)$ Å	$\gamma = 71,804(1)^\circ$
Objętość komórki elementarnej V	5668,9(3) Å ³	
Liczba cząstek w komórce elementarnej Z	2	
Gęstość obliczona	1,572 Mg·m ⁻³	
Współczynnik absorpcji	0,274 mm ⁻¹	
$F(000)$	2807,3	
Wielkość kryształu	0,55 × 0,10 × 0,08 mm	
Zakres kąta θ	2,55 do 24,71°	
Zakres wskaźników hkl	$0 \leq h \leq 17, -19 \leq k \leq 20, -27 \leq l \leq 28$	
Liczba refleksów zmierzonych	19281	
Liczba refleksów niezależnych	19281 [$R_{\text{int}} = 0,121$]	
Kompletność do kąta $\theta = 22,02^\circ$	98 %	
Poprawka na absorpcję	brak	
Metoda udokładniania parametrów	pełnomacierzowa na F^2	
Liczba danych / ograniczeń / parametrów	19281/ 21 / 1777	
Wskaźnik dopasowania ($GOOF$)	1,03	
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R = 0,080, wR = 0,171$	
R (wszystkie refleksy)	$R = 0,125, wR = 0,191$	
Współczynnik ekstynkcji	0	
Maksimum i minimum gęstości elektronowej na końcowej mapie różnicowej	1,18 i -0,55 e·Å ⁻³	

Część asymetryczna komórki elementarnej kryształu **C4S–Phen5** (Rys. 95a) zawiera dwa krystalograficznie niezależne aniony **C4S**, cztery kationy **Phen**, jeden sześciouwodniony kation glinu oraz 19 cząsteczek wody, z których 7 jest nieuporządkowanych.



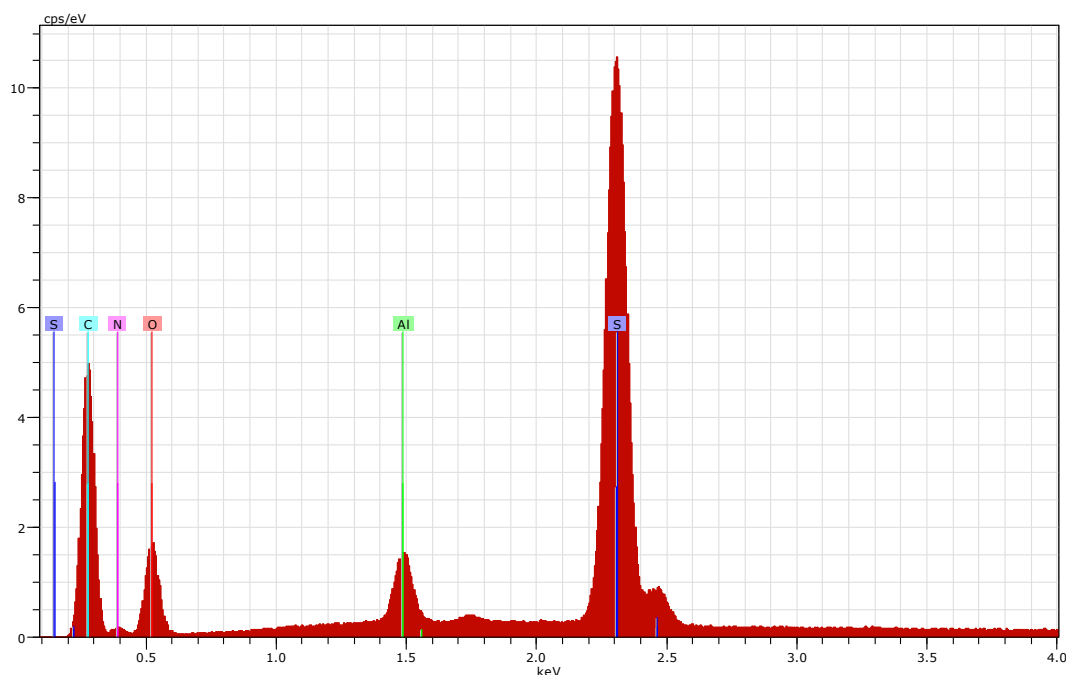
Rys. 95. (a) Część asymetryczna komórki elementarnej kryształu C4S–Phen5; (b) superpozycja dwóch niezależnych kompleksów inkluzyjnych obecnych w kryształach C4S–Phen5, utworzonych przez anion C4S i kation 1,10-fenantroliny (kolor czerwony – C4S–Phen(X), kolor niebieski- C4S–Phen(Y)).

Obecność glinu w strukturze C4S–Phen5 wynika z przypadkowej reakcji pomiędzy C4S a folią aluminiową. Ze względu na silnie kwasowy odczyn kaliksarenu nastąpiła reakcja w cieple stałym w czasie sporządzania naważki kaliksarenu, z użyciem folii aluminiowej, podobnie jak to miało miejsce dla kryształów C4S–BPE1 i C4S–BPE2. W celu potwierdzenia rodzaju kationu wchodzącego w skład związku C4S–Phen5, zbadano skład chemiczny jego monokryształu za pomocą techniki mikroanalizy rentgenowskiej EDX (Energy-Dispersive X-ray spectroscopy). Otrzymane widmo EDX zawiera wyraźny pik charakterystyczny dla atomu glinu (Rys. 96).

Tabela 28. Analiza elementarna kryształu C4S–Phen5.^{1a}

Pierwiastek	<i>norm. c</i> (wt.%)	<i>atom. c</i> (at. %)	odchylenie (wt. %)
Siarka	10,71	4,70	0,40
Węgiel	56,81	66,50	6,75
Tlen	25,11	22,07	3,23
Glin	1,27	0,66	0,19
Azot	5,99	6,01	1,23

^{1a} Mikroanaliza rentgenowska: QUANTAX 400, Bruker. *Norm. c*- stężenie procentowe (procent wagowy, procent masowy); *atom. c*- procent molowy (atomowy). Procent molowy (atomowy): stosunek liczby atomów danego pierwiastka do całkowitej liczby atomów w próbce. Procent atomowy czystego pierwiastka wynosi 100%. Jest to ułamek molowy (atomowy) pomnożony przez 100, wyraża procentową zawartość moli (atomów) w roztworze.



Rys. 96. Widmo EDX kryształu C4S–Phen5.

Analiza ilościowa **EDX** wykazała, że stosunek atomowy Al do S w próbce wynosi 1:8 (Tabela 28), wynik ten jest zgodny ze stechiometrią uzyskaną z danych rentgenowskiej analizy strukturalnej.

W kryształach **C4S–Phen5**, dwa z czterech niezależnych kationów **Phen** (Y oraz X) są zlokalizowane w luce każdego z kaliksarenów tworząc dwa kompleksy inkluzyjne, które różnią się nieznacznie orientacją kationu **Phen** wewnątrz anionu gospodarza (Rys. 95b). Kąty dwusienne tworzone przez przeciwległe pierścienie grup fenolowych **C4S** przyjmują wartości 34,0(2) i 79,6(2)° oraz 35,4(2) i 75,6(2)°. Inkluzja jonów **Phen** w obu kompleksach stabilizowana jest za pomocą oddziaływań CgG⋯CgY2, CgE⋯CgY2 oraz C10Y–H10Y⋯CgH, C11Y–H11Y⋯CgE i C12Y–H12Y⋯CgF w pierwszym kompleksie oraz CgC⋯CgX2, C10X–H10X⋯CgD, C11X–H11X⋯CgA i C12X–H12X⋯CgB w drugim (Tabela 29). Kąty pomiędzy płaszczyznami kationów **Phen** (Y oraz X) a płaszczyznami odniesienia **C4S** wynoszą odpowiednio 74,69(5) oraz 64,99(5)°, natomiast głębokość penetracji kationów **Phen** wewnątrz pierścieni makrocyklicznych **C4S** wynosi odpowiednio 4,015(6) i 4,011(6) Å. Pozostałe dwa jony **Phen** są zlokalizowane poza luką makrocykliczną **C4S**. Kation glinu jest koordynowany przez sześć cząsteczek wody, długości wiązań Al–O zawierają się w zakresie od 1,869(5) do 1,904(5) Å i są zgodne z odległościami Al–O w sześciokoordynacyjnych kationach glinu z wodą znalezionych

w krystalograficznej bazie danych CSD (na przykład struktury: BEBDAO, HEKMUF, HUWQIA). Cząsteczki wody koordynujące jon glinu oddziałują poprzez wiązania wodorowe z atomami tlenu grup sulfonowych kaliksarenów oraz z cząsteczkami wody krystalizacyjnej. Oddziaływania obserwowane w strukturze **C4S–Phen5** są zebrane w Tabeli 29.

Tabela 29. Wybrane oddziaływania w kryształach C4S–Phen5. (Pełny wykaz oddziaływań znajduje się w Aneksie w Tabeli 13).

Wiązania wodorowe (Å i °)				
$D-H\cdots A$	$d(D-H)$	$d(H\cdots A)$	$d(D\cdots A)$	$\angle(D-H\cdots A)$
O4G—H1G \cdots O2A ¹	0,84	2,09	2,814(5)	144
O4C—H4C \cdots O2E	0,84	2,01	2,723(5)	142
N1X—H1X \cdots O20W	0,88	1,86	2,729(9)	170
N2X—H2X \cdots O20W	0,88	1,64	2,52(1)	178
N2V—H2V \cdots O11W	0,88	1,90	2,698(7)	149
N2Y—H2Y \cdots O14W ²	0,88	1,88	2,737(7)	164
N2Z—H2Z \cdots O9W	0,88	1,92	2,728(7)	152
C7C—H7C2 \cdots O2E	0,99	2,56	3,528(6)	164
C7G—H7C3 \cdots O2A ¹	0,99	2,54	3,502(6)	165

Operacje symetrii: (1) 1+x,-1+y,z; (2) 1+x,y,z.

Oddziaływania X–H \cdots π (Å i °)

C–H \cdots CgJ	$d(H\cdots Cg)$	$\perp d(H\cdots \pi)$	γ	$\angle C-H\cdots Cg$	$d(C\cdots Cg)$	$\angle C-H, \pi$
C12X–H12X \cdots CgB ¹	2,63	2,62	1,66	150	3,479(6)	61
C10Y–H10Y \cdots CgH	2,58	-2,58	2,17	153	3,452(6)	65
C12Y–H12Y \cdots CgF	2,67	2,66	3,78	162	3,584(6)	68

Oddziaływania $\pi\cdots\pi$ (Å i °)

CgI \cdots CgJ	$d(CgI\cdots CgJ)$	α	β	γ	CgI perp.	CgJ perp.
CgG \cdots CgX1 ²	3,941(3)	10,4(2)	22,26	31,16	3,373(2)	-3,648(2)
CgG \cdots CgX3 ²	4,211(3)	6,8(2)	36,29	36,88	3,368(2)	-3,395(2)
CgG \cdots CgY2	3,827(3)	4,4(2)	25,98	30,09	3,311(2)	3,440(2)
CgE \cdots CgY2	4,275(3)	29,8(2)	23,87	53,66	-2,534(2)	3,910(2)
CgC \cdots CgX2 ¹	3,766(3)	6,9(3)	25,36	24,71	-3,421(2)	-3,403(2)
CgC \cdots CgY1	3,682(3)	2,3(3)	20,12	21,92	-3,416(2)	3,457(2)
CgC \cdots CgY3	4,588(3)	2,0(2)	41,56	42,01	-3,408(2)	3,433(2)

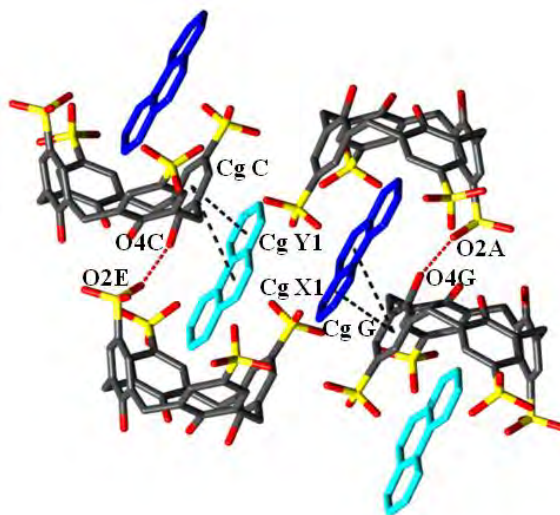
Operacje symetrii: (1) 1-x,1-y,1-z; (2) 2-x,-y,1-z.

CgI – środek ciężkości pierścienia I; α – kat dwuścienny pomiędzy płaszczyznami pierścieni I i J (°); β – kąt pomiędzy wektorem CgI \cdots CgJ i normalną do płaszczyzny pierścienia I (°); γ – kąt pomiędzy wektorem CgI \cdots CgJ i normalną do płaszczyzny pierścienia J (°); Cg \cdots Cg – odległość pomiędzy centroidami pierścieni (Å); CgI perp. – odległość pomiędzy CgI a płaszczyzną pierścienia J (Å); CgJ perp. – odległość pomiędzy CgJ a płaszczyzną pierścienia I (Å); $\perp d(H\cdots \pi)$ – odległość pomiędzy atomem H a płaszczyzną pierścienia.

Ładunek ujemny dwóch tertaanionów **C4S** jest zrównoważony przez kation glinu oraz protonowane cząsteczki fenantroliny. Trzy z czterech niezależnych cząsteczek **Phen** występują jako pojedyncze jony dodatnie, podczas gdy czwarta fenantrolina (X) jest dwukationem. Obydwa atomy azotu tego kationu są położone niedaleko cząsteczki wody w odległości charakterystycznej dla wiązania wodorowego

(2,729(9) i 2,52(1) Å). Kąty C–N–C w podwójnie protonowanej cząsteczce **Phen** (X): 122,0(5) i 121,3(5)° są znacznie większe niż odpowiadające im wartości dla obojętnych cząsteczek fenantroliny (116,02–117,29°), są natomiast zgodne z wartościami kątów C–N–C obserwowanych w innych strukturach zawierających dwudodatnie jony **Phen**.^{134,135,136,137} Odległość N···N w dwuprotonowanym jonie **Phen** obecnym w strukturze **C4S–Phen5** wynosi 2,832(7) Å, w kationach jednoprotionowanych odległość ta mieści się w zakresie od 2,734(6) do 2,753(7) Å. Kąt torsyjny N–C–C–N w omawianym jonie jest równy -4,04(8)° podczas gdy w jednoprotionowanych kationach fenantroliny ma wartość od 0,37 do 0,96°. Podsumowując, geometria podwójnie protonowanej cząsteczki **Phen** znacznie odbiega od wartości charakterystycznych dla cząsteczki nieprotonowanej oraz jednoprotionowanej, ze względu na odpychanie się zlokalizowanych na atomach azotu w cząsteczce dwóch ładunków dodatnich.

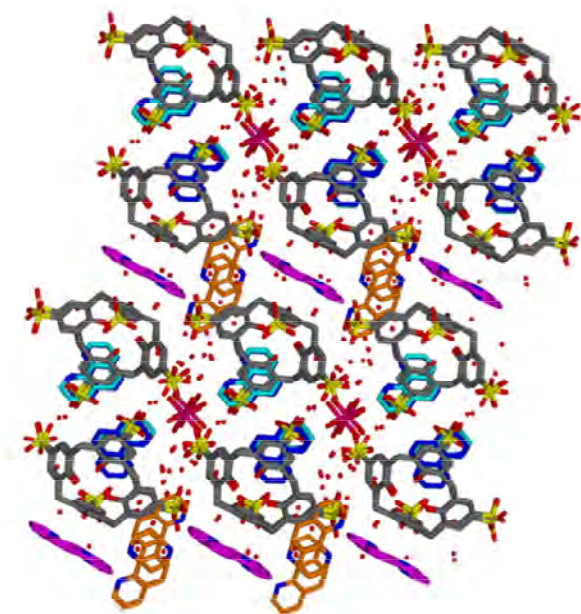
Obecność kationów glinu w strukturze **C4S–Phen5** nie pozwala na tworzenie się kapsulek kaliksarenowych z jonami **Phen** zamkniętymi wewnątrz, jak miało to miejsce w kompleksach **C4S–Phen1**, **2**, **3** i **4**. Zamiast tego, kationy **Phen** znajdujące się w lukach makrocyklicznych kaliksarenu oddziałują poprzez oddziaływania π – π CgG···CgX1, CgG···CgX3, CgC···CgY1, CgC···CgY3 (Tabela 29) z pierścieniami aromatycznymi sąsiednich cząsteczek **C4S** (Rys. 97).



Rys. 97. Inkluzja kationów **Phen** wewnątrz luki **C4S** w kryształ **C4S–Phen5**.

Dwa krystalograficznie niezależne aniony **C4S**, tworzą wzdłuż osi [110] łańcuchy układając się w nich na sposób „głowa do ogona” (Rys. 97). W obrębie łańcucha kaliksareny łączą się poprzez silne wiązania wodorowe O4C–H4C···O2E

i O4G–H1G···O2A występujące pomiędzy atomem tlenu grupy hydroksylowej jednego kaliksarenu a atomem tlenu grupy sulfonowej drugiego oraz poprzez słabe wiązania C7G–H7C3···O2A i C7C–H7C2···O2E (Tabela 29). Sąsiednie łańcuchy są antyrównoległe. Podobnie, jak we wcześniej opisywanych strukturach **C4S–Phen1**, **2** i **3** oddziaływania typu π – π nie występują pomiędzy sąsiednimi anionami **C4S**. Jony gospodarza tworzą układy π –stackingowe z dwoma kationami **Phen** (V i Z), które są zlokalizowane pomiędzy kompleksami inkluzyjnymi i oddziałują obustronnie z pierścieniami fenolowymi anionów **C4S** tworząc układy sandwichowe. Upakowanie w kryształach **C4S–Phen5** można opisać jako podwójne warstwy utworzone z dwóch antyrównoległych łańcuchów kompleksów inkluzyjnych **C4S** z **Phen** (1:1) oddzielone warstwą kationów **Phen** (Rys. 98). W obu warstwach zlokalizowana jest znaczna ilość cząsteczek wody.



Rys. 98. Upakowanie jonów i cząsteczek w kryształach **C4S–Phen5**, widok wzdłuż osi $[-110]$.

4.1.15 Podsumowanie: struktury **C4S–Phen1** – **C4S–Phen5**.

Związki supramolekularne **C4S–Phen1**, **2**, **3**, **4** i **5** są przykładami możliwości otrzymywania różnych układów supramolekularnych stosując tylko jeden typ cząsteczki gospodarza (**C4S**) i gościa (**Phen**). Odmienność struktur wynika z bogactwa oraz

wzajemnej konkurencyjności oddziaływań międzycząsteczkowych zaangażowanych w tworzenie układów supramolekularnych. Z punktu widzenia inżynierii krystalicznej przeważający udział w stabilizacji badanych układów supramolekularnych stanowią oddziaływania aromatyczne pomiędzy **C4S** i **Phen** i/lub pomiędzy kationami **Phen**. Współzawodnictwo oddziaływań międzycząsteczkowych ilustruje przykład tworzenia się zarówno kompleksu **C4S–Phen2**, jak i **C4S–Phen4** w czasie jednej krystalizacji w tym samym naczyniu krystalizacyjnym. Całkowicie różne upakowanie jonów i cząsteczek w kryształach **C4S–Phen2** i **C4S–Phen4** jest wynikiem różnic w oddziaływaniach stabilizujących te dwa związki. W kompleksie **C4S–Phen2**, dominują oddziaływania π – π pomiędzy jonami **C4S** i **Phen**, podczas gdy w kompleksie **C4S–Phen4** oddziaływania π – π występują tylko pomiędzy kationami **Phen**.

Inkluzja fenantroliny w **C4S** może być realizowana na kilka sposobów: jako zamykanie dimerów **Phen** w kapsułce molekularnej (kompleksy **C4S–Phen1**, **C4S–Phen2**, **C4S–Phen3** lub oddziaływanie tetramerów **Phen** z dwoma anionami **C4S**, jak ma to miejsce w kryształach **C4S–Phen4**, albo też jako tworzenie kompleksów o stechiometrii 1:1 obserwowane w **C4S–Phen5**. W omawianych strukturach krystalicznych zawsze zachodzi interkalacja kationów **Phen** między anionami gospodarza: w strukturze **C4S–Phen3** i **C4S–Phen5** między sąsiednimi jonami **C4S** zlokalizowane są monokationy **Phen**, w **C4S–Phen1** dimery, w **C4S–Phen2** trimery i tetramery, w **C4S–Phen3**, **C4S–Phen4** stosy **Phen**. Wyniki te wykazują analogię do przypadku interkalowania fenantroliny pomiędzy fragmenty łańcucha DNA i, co za tym idzie, potwierdzają rolę kaliks[*n*]arenow jako modeli enzymów i biomimetyków.

Anion *p*-sulfonowanego kaliks[4]arenu pełniący funkcję gospodarza łatwo dostosowuje się do niewielkich elektrostatycznych efektów, które towarzyszą tworzeniu się kompleksów i zapewnia odpowiednią ilość miejsca (zmieniając geometrię luki makrocyclicznej poprzez zmianę kątów dwuściennych pomiędzy naprzeciwległymi pierścieniami fenolowymi) dla inkluzji kationów fenantroliny.

Jest oczywiste, że zasadniczy wpływ na tworzenie się struktur supramolekularnych mają rozpuszczalniki stosowane do krystalizacji. Przyszłe prace będą miały na celu badanie wpływu użytych do krystalizacji rozpuszczalników na typ otrzymywanych struktur supramolekularnych.

4.2 Kompleksy *p*-sulfonowanych kaliks[6]arenów

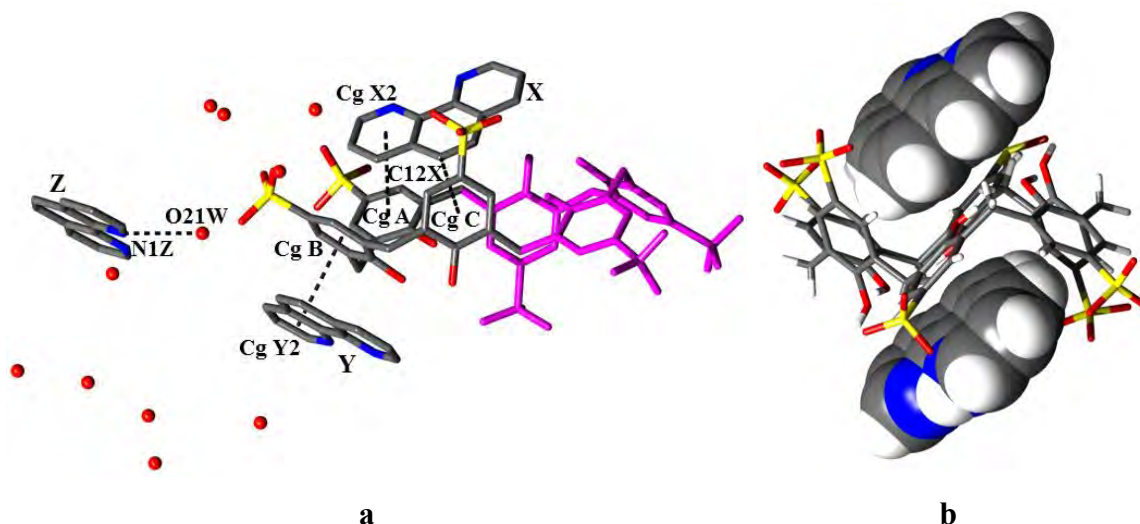
4.2.1 Struktura krystaliczna *p*-sulfonowanego kaliks[6]arenu z 1,10-fenantroliną - C6S–Phen1

Kryształy kompleksu **C6S–Phen1** otrzymano z mieszaniny rozpuszczalników tetrahydrofuran/woda. Podstawowe dane krystalograficzne struktury zamieszczone zostały w Tabeli 30. Z *p*-sulfonowanego kaliks[6]arenu i 1,10-fenantroliny otrzymano już wcześniej kompleks supramolekularny TIKVIT⁸⁸ opisany w części literaturowej. Krystalizował on z wody w obecności HCl a jego struktura została wyznaczona w temperaturze $T = 113$ K.

Tabela 30. Podstawowe dane krystalograficzne i eksperymentalne oraz końcowe parametry udokładnienia struktury C6S–Phen1.

Wzór chemiczny	$C_{42}H_{30}O_{24}S_6^{6-} \cdot 6C_{12}H_9N_2^+ \cdot 23,8H_2O$	
Masa cząsteczkowa	2627,1	
Temperatura	100(2) K	
Długość fali	0,71073 Å	
Układ krystalograficzny	trójskośny	
Grupa przestrzenna	$P\bar{1}$	
Parametry komórki elementarnej	$a = 11,5836(2)$ Å	$\alpha = 80,7820(8)^\circ$
	$b = 15,0460(3)$ Å	$\beta = 74,6046(8)^\circ$
	$c = 17,9652(4)$ Å	$\gamma = 84,9837(7)^\circ$
Objętość komórki elementarnej V	2976,4(1) Å ³	
Liczba cząstek w komórce elementarnej Z	1	
Gęstość obliczona	1,466 Mg·m ⁻³	
Współczynnik absorpcji	0,214 mm ⁻¹	
$F(000)$	1378	
Wielkość kryształu	0,30 × 0,28 × 0,20 mm	
Zakres kąta θ	2,82 do 25,68°	
Zakres wskaźników hkl	$0 \leq h \leq 14, -18 \leq k \leq 18, -20 \leq l \leq 21$	
Liczba refleksów zmierzonych	11269	
Liczba refleksów niezależnych	11269 [$R_{int} = 0,167$]	
Kompletność do kąta $\theta = 22,02^\circ$	100 %	
Poprawka na absorpcję	brak	
Metoda udokładniania parametrów	pełnomacierzowa na F^2	
Liczba danych / ograniczeń / parametrów	11269/ 85 / 977	
Wskaźnik dopasowania ($GOOF$)	1,03	
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R = 0,072, wR = 0,101$	
R (wszystkie refleksy)	$R = 0,173, wR = 0,188$	
Współczynnik ekstynkcji	0	
Maksimum i minimum gęstości elektronowej na końcowej różnicowej mapie	0,73 i -0,69 e·Å ⁻³	

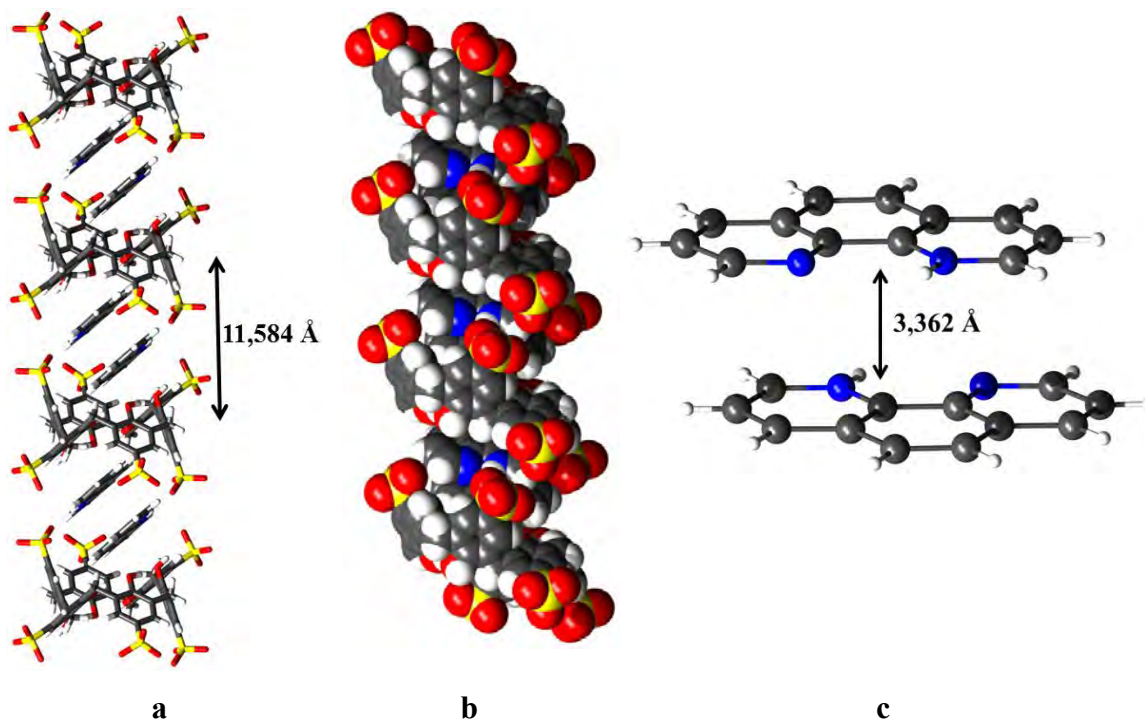
W części asymetrycznej komórki elementarnej kryształu **C6S–Phen1** znajduje się połowa anionu **C6S** z jedną nieuporządkowaną grupą sulfonową, trzy jednoprotowane kationy **Phen** oraz 11,9 cząsteczek wody, z których część jest nieuporządkowana (Rys. 99a). Dla porównania, część niezależna komórki elementarnej w kryształach TIKVIT zawiera: dwie połowki anionów **C6S**, z których każda posiada jedną deprotonowaną grupę hydroksylową, cztery jednoprotowane kationy **Phen** i 21 cząsteczek wody.



Rys. 99. (a) Część asymetryczna komórki elementarnej kryształu **C6S–Phen1**. Kolorem fukcji zaznaczony jest fragment cząsteczki nienależący do części niezależnej komórki elementarnej; (b) kompleks inkluzyjny utworzony przez anion **C6S** i dwa kationy 1,10-fenantroliny.

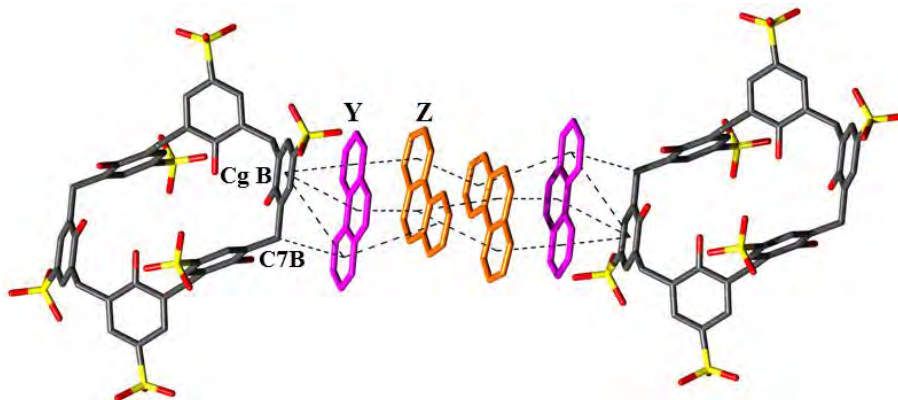
Anion **C6S** w obu strukturach przyjmuje centrosymetryczną konformację podwójnego częściowego stożka. W ten sposób powstają dwie luki molekularne zdolne do kompleksowania kationów fenantroliny, i tworzy się kompleks inkluzyjny o stechiometrii gość-gospodarz 2:1, gdzie na jeden anion gospodarza przypadają 2 kationy gościa (Rys. 99b). Dla porównania, w kryształach TIKVIT znajdują się dwie niezależne krystalograficznie połowki kompleksów inkluzyjnych **C6S/Phen** o stechiometrii gość-gospodarz 2:1 (Rozdział 2.4.3). W strukturze **C6S–Phen1** kation **Phen** nie jest zainkludowany pionowo do luki kaliksarenu, jak to miało miejsce w przypadku *p*-sulfonowanych kaliks[4]arenów (struktury **C4S–Phen1**, **C4S–Phen3**, **C4S–Phen4**, **C4S–Phen5**), lecz skośnie podobnie jak w strukturze TIKVIT. Kąt pomiędzy płaszczyzną zainkludowanego kationu **Phen** a płaszczyzną odniesienia wynosi $32,49(5)^\circ$ (w TIKVIT $27,9$ i $25,0^\circ$). Głębokość inkluzji kationu **Phen** do wnętrza pseudostożka **C6S** mierzona jako odległość pomiędzy centroidem zainkludowanego pierścienia fenantroliny a płaszczyzną odniesienia zdefiniowaną przez

trzy atomy węgla grup metylenowych stożka wynosi 4,913(5) Å (4,828 i 4,904 Å w kryształach TIKVIT). W opisywanym związku **C6S–Phen1**, inkluzja jonów fenantroliny jest stabilizowana przez oddziaływania gość-gospodarz typu $\pi \cdots \pi$: CgA \cdots CgX2 i CgA \cdots CgX3 pomiędzy protonowanym i środkowym pierścieniem fenantroliny a pierścieniem aromatycznym kaliksarenu oraz oddziaływaniami C7C–H7C2 \cdots CgX3, C12X–H12X \cdots CgC, C8X–H8X \cdots CgB (Tabela 31) pomiędzy węglem grupy metylenowej makrocyklu a środkowym pierścieniem **Phen** oraz atomami węgla środkowego oraz protonowanego pierścienia **Phen** i pierścieniami aromatycznymi kaliksarenu. Protonowany atom azotu zlokalizowanego w luce makrocyklicznej kationu **Phen** jest donorem wiązania wodorowego N2X–H1XN \cdots O3C utworzonego do atomu tlenu grupy sulfonowej należącej do sąsiedniego kaliksarenu (Tabela 31). Dodatkowo, jony **Phen(X)**, poprzez oddziaływania π – π z jonami **Phen(X)** centrosymetrycznie położonych związków inkluzyjnych tworzą dimery (Rys. 100c). Płaszczyzny kationów **Phen(X)** w dimerze oddalone są od siebie o 3,362(5) Å. Dimery **Phen(X)** wraz z anionami gospodarza **C6S** tworzą naprzemienny ciągły kolumnowy układ wzdłuż krystalograficznej osi [100] (Rys. 100 a i b). Wysokość jednostki w opisywanym polimerze inkluzyjnym wynosi 11,584 Å i jest ona około 0,3 Å krótsza od analogicznego układu występującego w kryształach TIKVIT (Rys. 26 w rozdziale 2.4.3).



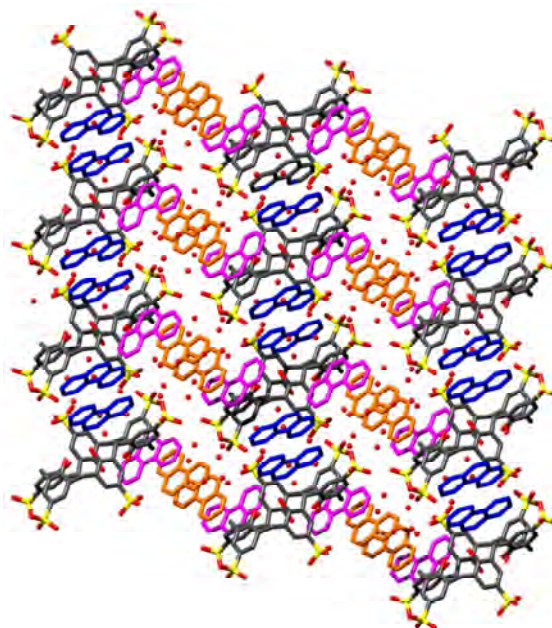
Rys. 100. (a, b) Kolumna utworzona przez kompleksy inkluzyjne C6S/Phen; (a) model patyczkowy; (b) model czaszowy; (c) dimer Phen (X) w kryształach C6S–Phen1.

Pozostałe dwa kationy **Phen** znajdujące się na zewnątrz luk makrocyklicznych tworzą π -stackingowe tetramery interkalowane pomiędzy dwoma anionami **C6S** (Rys. 101).



Rys. 101. Tetramer fenantroliny interkalowany pomiędzy dwoma anionami **C6S** w kryształcie **C6S-Phen1**.

Tetramery położone są pomiędzy kolumnami **C6S/Phen** i są izolowane od siebie cząsteczkami wody (Rys. 102).



Rys. 102. Upakowanie cząsteczek i jonów w kryształcie **C6S-Phen1**, widok wzdłuż osi krystalograficznej [010].

Zewnętrzne jony **Phen** tworzące tetramer oddziałują z kaliksarenami poprzez oddziaływania π - π , C-H \cdots π oraz C-H \cdots O. Oddziaływania obecne w strukturze **C6S-Phen1** przedstawione są w Tabeli 31.

Tabela 31. Wybrane oddziaływania w kryształach C6S–Phen1. (Pełny wykaz oddziaływań znajduje się w Aneksie w Tabeli 14).

Wiązania wodorowe (Å i °)				
$D-H\cdots A$	$d(D-H)$	$d(H\cdots A)$	$d(D\cdots A)$	$\angle(D-H\cdots A)$
N2X—H1XN \cdots O3C ¹	0,86(5)	1,89(5)	2,734(4)	164(4)
N2Y—H1YN \cdots O4W ²	0,87(6)	1,86(6)	2,674(5)	156(5)
N1Z—H1ZN \cdots O21W	0,88	2,40	3,252(9)	165
C1Z—H1Z \cdots O2A1 ³	0,95	2,57	3,335(9)	138
C6Z—H6Z \cdots O3A1 ⁴	0,95	2,42	3,076(9)	126
C7Y—H7Y \cdots O1A1 ⁴	0,95	2,52	3,23(1)	131
C8Z—H8Z \cdots O2C ⁵	0,95	2,57	3,416(7)	148

Operacje symetrii: (1) 1-x,1-y,-z; (2) 1+x,y,z; (3) x,1+y,z; (4) 1-x,-y,1-z; (5) -1+x,y,1+z.

Oddziaływania X–H \cdots π (Å i °)

C–H \cdots CgJ	$d(H\cdots Cg)$	$\perp d(H\cdots \pi)$	γ	$\angle C-H\cdots Cg$	$d(C\cdots Cg)$	$\angle C-H, \pi$
C7B–H7B2 \cdots CgY1	2,73	-2,71	6,59	148	3,609(4)	51
C7C–H7C2 \cdots CgX3 ¹	2,65	2,63	7,40	126	3,329(4)	42
C8X–H8X \cdots CgB ²	2,68	-2,66	6,82	157	3,572(5)	61
C12X–H12X \cdots CgC ²	2,78	-2,69	14,90	149	3,628(4)	55

Oddziaływania $\pi\cdots\pi$ (Å i °)

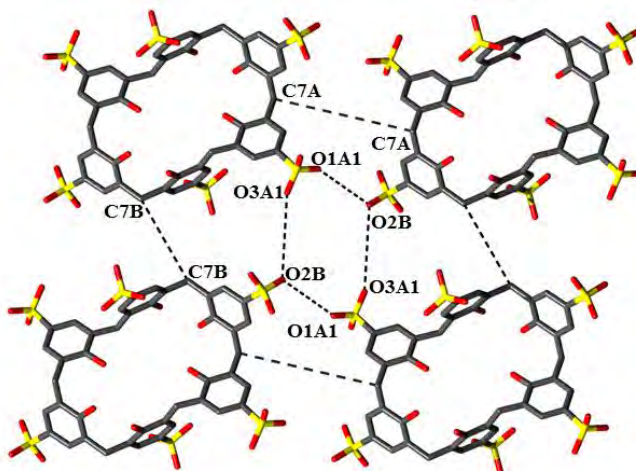
CgI \cdots CgJ	$d(CgI\cdots CgJ)$	α	β	γ	CgI perp.	CgJ perp.
CgA \cdots CgX2 ¹	3,650(2)	1,57	17,55	16,58	3,498(2)	-3,480(2)
CgA \cdots CgX3 ¹	4,726(2)	1,66	43,83	42,18	3,502(2)	-3,409(1)
CgB \cdots CgY1	4,898(2)	5,76	45,20	46,43	-3,376(1)	3,452(2)
CgB \cdots CgY2	3,621(2)	4,38	21,17	18,23	-3,439(1)	3,376(2)
CgB \cdots CgY3	3,716(2)	5,15	20,00	22,58	-3,431(1)	3,492(2)
CgC \cdots CgY1 ³	4,842(2)	70,69	13,75	69,70	1,680(1)	4,703(2)
CgX1 \cdots CgX2 ⁴	3,524(2)	1,45	18,48	17,27	-3,365(2)	-3,342(2)
CgX1 \cdots CgX3 ⁴	4,744(2)	1,16	45,50	44,87	-3,362(2)	-3,325(1)
CgX2 \cdots CgX2 ⁴	4,553(2)	0	43,13	43,13	-3,323(2)	-3,323(2)
CgX2 \cdots CgX3 ⁴	3,671(2)	0,29	24,98	24,69	-3,336(2)	-3,328(1)
CgX3 \cdots CgX3 ⁴	4,243(2)	0	38,14	38,14	-3,337(1)	-3,337(1)
CgY1 \cdots CgZ2 ⁵	4,406(3)	4,7(2)	35,81	40,51	3,350(2)	3,573(2)
CgY1 \cdots CgZ3 ⁵	4,227(2)	4,8(2)	34,99	37,43	3,356(2)	3,463(2)
CgY2 \cdots CgZ1 ⁵	3,628(3)	5,1(2)	21,55	17,33	3,463(2)	3,374(2)
CgY2 \cdots CgZ2 ⁵	4,595(3)	4,2(2)	38,38	40,85	3,476(2)	3,602(2)
CgY2 \cdots CgZ3 ⁵	3,819(3)	4,5(2)	26,08	24,96	3,462(2)	3,430(2)
CgY3 \cdots CgZ1 ⁵	4,961(3)	4,6(2)	46,06	44,28	3,552(2)	3,443(2)
CgY3 \cdots CgZ2 ⁵	3,619(3)	4,1(2)	10,50	13,54	3,519(2)	3,558(2)
CgY3 \cdots CgZ3 ⁵	3,847(3)	4,2(2)	26,99	23,71	3,522(2)	3,428(2)
CgZ1 \cdots CgZ2 ⁶	3,603(3)	1,2(3)	17,17	17,34	-3,439(2)	3,443(2)
CgZ1 \cdots CgZ3 ⁶	3,983(3)	0,7(2)	31,26	30,51	-3,432(2)	-3,405(2)
CgZ2 \cdots CgZ3 ⁶	4,043(3)	0,4(2)	32,46	32,02	-3,427(2)	-3,411(2)
CgZ3 \cdots CgZ3 ⁶	3,690(3)	0	22,09	22,09	-3,419(2)	-3,419(2)

Operacje symetrii: (1) x,-1+y,z; (2) x,1+y,z; (3) 2-x,1-y,-z; (4) 1-x,2-y,-z; (5) 1-x,1-y,1-z; (6) -x,1-y,1-z.

CgI – środek ciężkości pierścienia I; α – kąt dwuścienny pomiędzy płaszczyznami pierścieni I i J (°); β – kąt pomiędzy wektorem CgI \cdots CgJ i normalną do płaszczyzny pierścienia I (°); γ – kąt pomiędzy wektorem CgI \cdots CgJ i normalną do płaszczyzny pierścienia J (°); Cg \cdots Cg – odległość pomiędzy centroidami pierścieni (Å); CgI perp. – odległość pomiędzy CgI a płaszczyzną pierścienia J (Å); CgJ perp. – odległość pomiędzy CgJ a płaszczyzną pierścienia I (Å); $\perp d(H\cdots \pi)$ – odległość pomiędzy atomem H a płaszczyzną pierścienia.

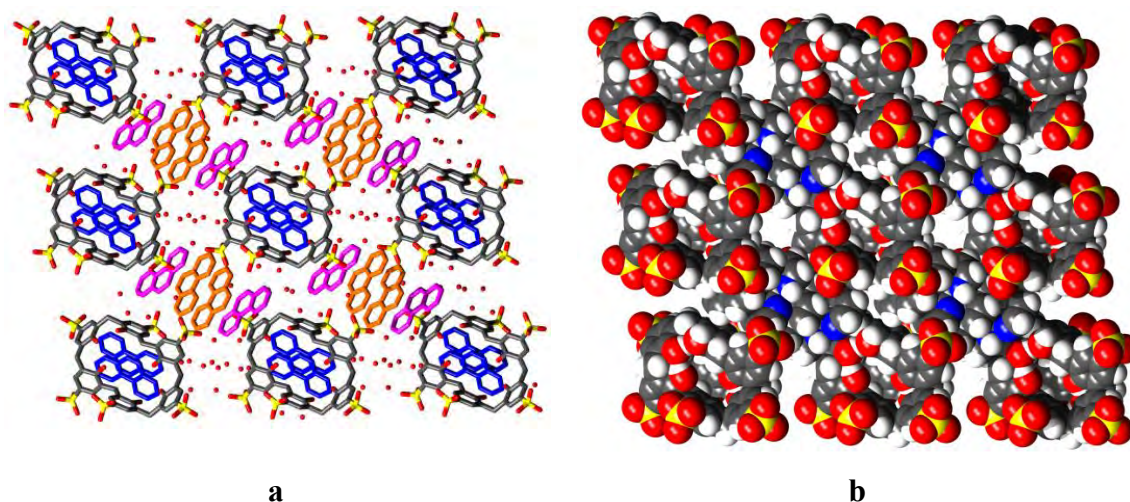
Dla porównania, w kryształach TIKVIT zamiast tetramerów występują dwa krystalograficznie niezależne dimery **Phen** interkalowane między dwa niezależne

aniony kaliksarenowe. W obu strukturach aniony **C6S** nie oddziałują bezpośrednio między sobą (Rys. 26c) oraz (Rys. 104a). Najbliższe odległości pomiędzy sąsiednimi kaliksarenami należącymi do czterech sąsiednich kolumn wynoszą: C7B...C7B: 6,240(5) Å, C7A...C7A: 8,758(4) Å, O2B...O3A1: 5,640(5) Å i O2B...O1A1: 4,207(5) Å (Rys. 103), (Tabela 31).



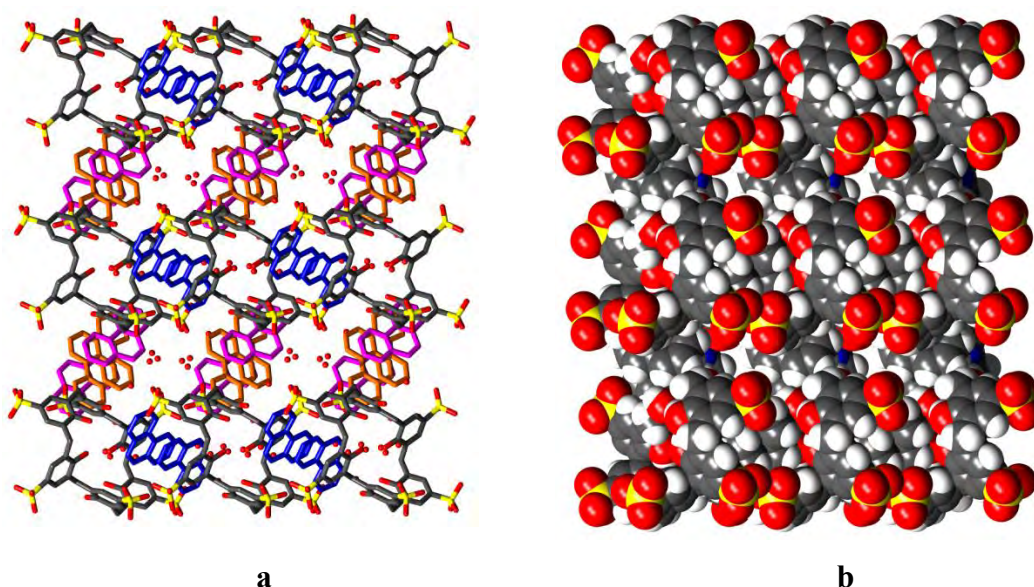
Rys. 103. Najbliższe odległości pomiędzy sąsiednimi kaliksarenami należącymi do czterech sąsiednich kolumn, w kryształce **C6S-Phen1**.

Cegielki supramolekularne w kryształce **C6S-Phen1** tworzą strukturę kanałową (Rys. 104). Wzdłuż kierunku krystalograficznego [100] pomiędzy kolumnami kompleksów inkluzyjnych i tetramerów **Phen** znajdują się kanały o średnicy około 9 Å, wypełnione nieuporządkowanymi cząsteczkami wody (Rys. 104b) oraz (Rys. 106a). Ściany tych kanałów tworzą pierścienie aromatyczne jonów **Phen** oraz hydrofilowe naładowane ujemnie grupy sulfonowe **C6S**.



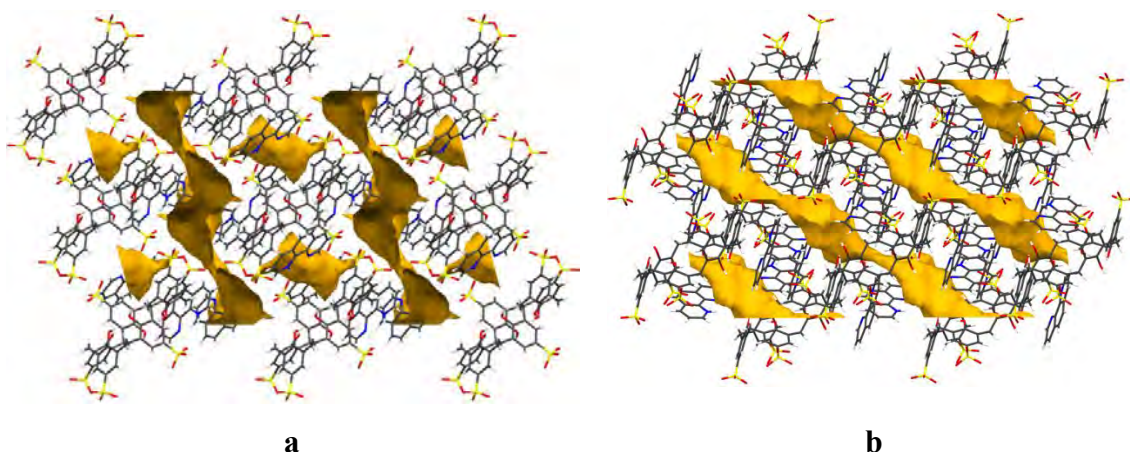
Rys. 104. Kanały w kryształce **C6S-Phen1**; widok wzdłuż osi krystalograficznej [100], (a) model patyczkowy; (b) model czaszowy, w którym cząsteczki wody zostały pominięte, w celu pokazania kanałów.

Widok struktury wzdłuż krystalograficznych osi [001] oraz [010] ujawnia organizację jonów i cząsteczek w warstwy (Rys. 105) i (Rys. 102). Jedną warstwę tworzą kolumny **C6S/Phen(X)** i kanały z wodą, drugą tetrametry **Phen** oraz cząsteczki wody umiejscowione w niewielkich przestrzeniach o wymiarach ok. $6 \times 4,5 \times 12 \text{ \AA}$, położonych wzdłuż osi krystalograficznej [001]. Ściany tych przestrzeni tworzą hydrofilowe naładowane ujemnie grupy sulfonowe **C6S** oraz pierścienie jonów **Phen** (zarówno ich nieheterocykliczne jak i heterocykliczne protonowane oraz nieprotonowane fragmenty).



Rys. 105. Upakowanie jonów i cząsteczek w strukturze **C6S–Phen1**; widok wzdłuż osi krystalograficznej [001]; (a) model patyczkowy; (b) model czaszowy, w którym cząsteczki wody zostały pominięte, w celu pokazania niewielkich kanałów.

Dla porównania, w kryształach TIKVIT, wzdłuż kierunku krystalograficznego [100], pomiędzy sąsiednimi kolumnami utworzonymi przez polimer inkluzyjny **C6S/Phen** a dimerami **Phen**, również obserwowane są niewielkie kanały o wymiarach ok. $3 \times 5 \text{ \AA}$ wypełnione wodą, podobne do tych znalezionych w kryształach **C6S–Phen1** wzdłuż kierunku krystalograficznego [100], dodatkowo wzdłuż osi krystalograficznej [110] znajdują się inne kanały, większe od wyżej wspomnianych, przedstawione na Rys. 106b. W strukturze TIKVIT ponadto, obserwowane jest podobne kolumnowe oraz zbliżone do warstwowego upakowanie, kolumny położone są tam bliżej siebie ponieważ oddzielają je dimery **Phen**, a nie tetrametry jak ma to miejsce w **C6S–Phen1** (Rys. 26).



Rys. 106. (a) Kanaly w strukturze C6S–Phen1, widok wzdłuż osi krystalograficznej [010], na rysunku widać dwa kanały położone wzdłuż osi krystalograficznej [100]. (b) Kanaly w strukturze TIKVIT, widok wzdłuż osi krystalograficznej [001], na rysunku widać kanały położone wzdłuż osi krystalograficznej [110]. Cząsteczki wody zostały pominięte, w celu pokazania kanałów.

Całkowita objętość dostępna dla cząsteczek rozpuszczalnika w kryształach **C6S–Phen1** wynosi $137,14 \text{ \AA}^3$ i stanowi 4,6% objętości komórki elementarnej, przestrzeń ta oznaczona jest kolorem żółtym na Rys. 106, natomiast dla kryształu TIKVIT przestrzeń dostępna dla cząsteczek rozpuszczalnika jest nieco większa i wynosi 5,3% ($264,98 \text{ \AA}^3$).

4.2.2 Struktura krystaliczna *p*-sulfonowanego kaliks[6]arenu z 1,10-fenantroliną - C6S–Phen2

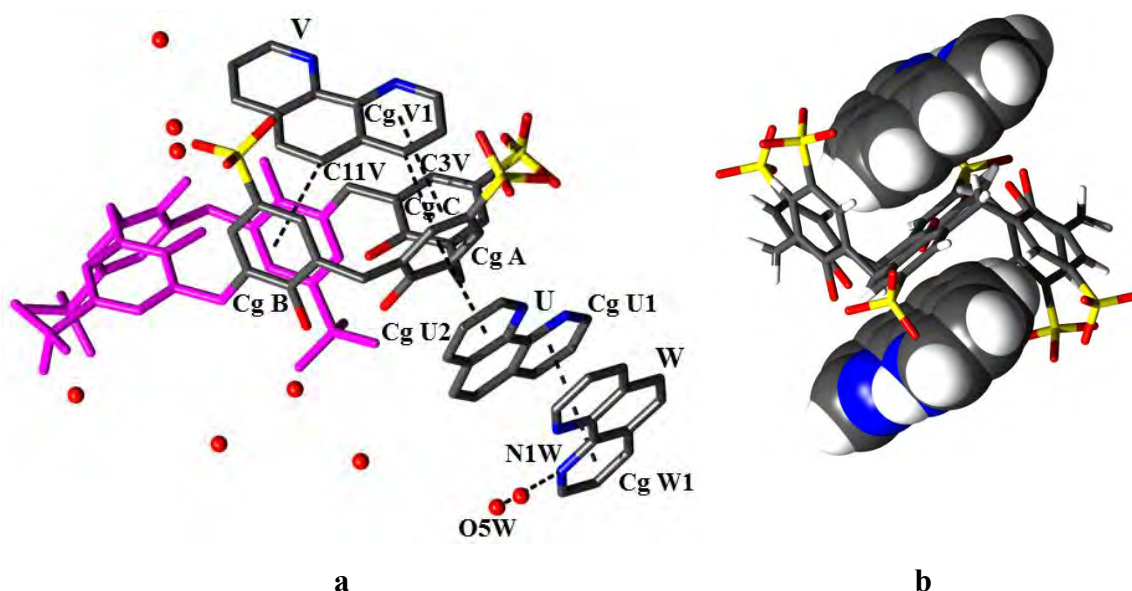
Kryształy kompleksu **C6S–Phen2** otrzymano niezależnie z mieszaniny rozpuszczalników etanol/woda oraz metanol/woda. W niniejszym rozdziale opisana jest struktura związku otrzymanego z mieszaniny etanolu i wody. Podstawowe dane krystalograficzne struktury znajdują się w Tabeli 32.

Tabela 32. Podstawowe dane krystalograficzne i eksperymentalne oraz końcowe parametry udokładnienia struktury C6S–Phen2.

Wzór chemiczny	$\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{O}_{24}\text{S}_6^{6-} \cdot 6\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_2^+ \cdot 17,9\text{H}_2\text{O}$	
Masa cząsteczkowa	2520,78	
Temperatura	100(2) K	
Długość fali	0,71073 Å	
Układ krystalograficzny	trójskośny	
Grupa przestrzenna	$P\bar{1}$	
Parametry komórki elementarnej	$a = 11,2240(2) \text{ \AA}$	$\alpha = 77,927(1)^\circ$
	$b = 13,8500(3) \text{ \AA}$	$\beta = 75,543(1)^\circ$
	$c = 19,3940(5) \text{ \AA}$	$\gamma = 87,762(1)^\circ$
Objętość komórki elementarnej V	$2854,5(1)\text{\AA}^3$	

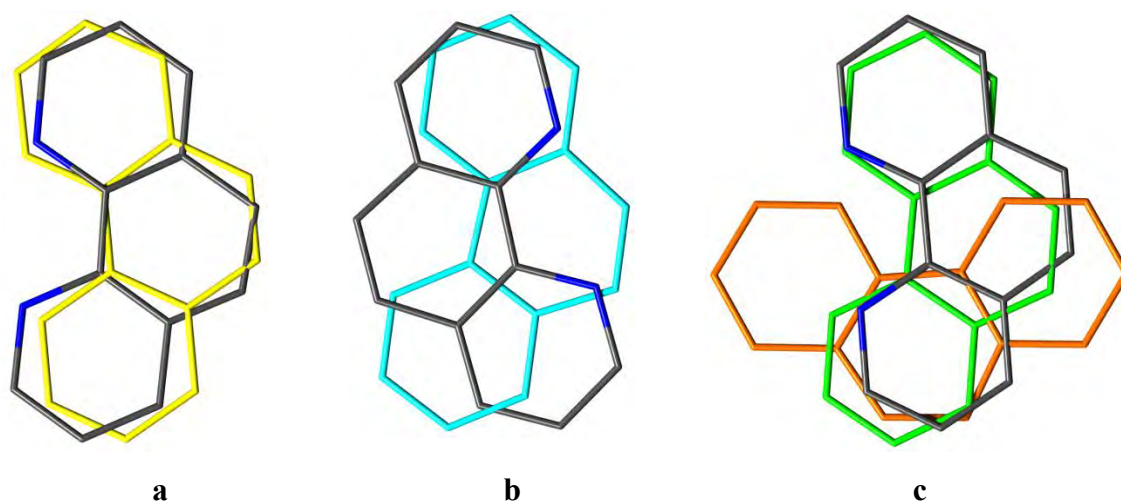
Liczba cząstek w komórce elementarnej Z	1
Gęstość obliczona	1,466 Mg·m ⁻³
Współczynnik absorpcji	0,216 mm ⁻¹
$F(000)$	1319
Wielkość kryształu	0,15 × 0,13 × 0,08 mm
Zakres kąta θ	2,92 do 26,31°
Zakres wskaźników hkl	0 ≤ h ≤ 13, -17 ≤ k ≤ 17, -22 ≤ l ≤ 24
Liczba refleksów zmierzonych	11551
Liczba refleksów niezależnych	1316 [$R_{\text{int}} = 0,105$]
Kompletność do kąta $\theta = 22,02^\circ$	100 %
Poprawka na absorpcję	brak
Metoda udokładniania parametrów	pełnomacierzowa na F^2
Liczba danych / ograniczeń / parametrów	11551 / 2147 / 1316
Wskaźnik dopasowania ($GOOF$)	1,01
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R = 0,155$, $wR = 0,234$
R (wszystkie refleksy)	$R = 0,362$, $wR = 0,407$
Współczynnik ekstynkcji	0
Maksimum i minimum gęstości elektronowej na końcowej mapie różnicowej	1,24 i -1,20 e·Å ⁻³

W części asymetrycznej komórki elementarnej kryształu **C6S-Phen2** (Rys. 107a) znajduje się połowa anionu **C6S**, trzy monokationy **Phen** oraz 8,95 cząsteczek wody krystalizacyjnej, z których tylko dwie są uporządkowane.



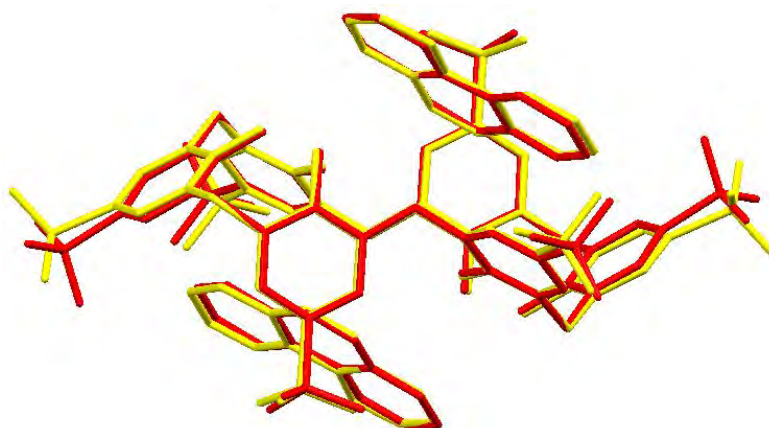
Rys. 107. (a) Część asymetryczna komórki elementarnej kryształu **C6S-Phen2**. Kolorem fuksjii zaznaczony jest fragment cząsteczki nienależący do części niezależnej komórki elementarnej; (b) kompleks inkluzyjny utworzony przez anion **C6S** i dwa kationy 1,10-fenantroliny.

Kryształ **C6S–Phen2** jest izostrukuralny z **C6S–Phen1** jednak różni się tym, że jego komórka elementarna w części niezależnej zawiera o 2,95 cząsteczek wody mniej oraz tym, że wszystkie trzy jony **Phen** są nieuporządkowane. Dodatkowo, nieuporządkowane są wszystkie grupy sulfonowe niezależnego **C6S**, podczas gdy w izostrukuralnym **C6S–Phen1** dwie grupy sulfonowe jonu **C6S** były nieuporządkowane. W opisywanej strukturze dwa kationy fenantroliny (V/X) i (W/Y) zostały udokładnione w dwóch pozycjach, z których każda ma obsadzenie połówkowe (Rys. 108). Dla trzeciego jonu **Phen** (U/Z/T) znaleziono trzy położenia obrócone względem siebie w płaszczyźnie i przypisano im obsadzenia: s.o.f = 0,4; 0,3 i 0,3.



Rys. 108. Nieuporządkowane kationy fenantroliny w kryształach **C6S–Phen2**; (a) kation V/X (X-kolor żółty); (b) kation W/Y (Y-kolor błękitny); (c) kation U/Z/T (Z-kolor zielony, T-kolor pomarańczowy).

Anion **C6S** przyjmuje centrosymetryczną konformację podwójnego częściowego stożka, podobnie jak miało to miejsce w strukturze **C6S–Phen1** oraz w TIKVIT, tworzy się też podobny kompleks inkluzyjny (Rys. 107b). Porównanie konformacji anionu **C6S** oraz kompleksów inkluzyjnych **C6S/Phen** w strukturach **C6S–Phen1** i **C6S–Phen2** przedstawia (Rys. 109).



Rys. 109. Superpozycja dwóch kompleksów inkluzyjnych C6S/Phen, kolorem żółtym oznaczony jest kompleks C6S–Phen1, kolorem czerwonym kompleks C6S–Phen2.

W kryształ **C6S–Phen2**, kąt pomiędzy płaszczyzną zainkludowanego kationu **Phen** a płaszczyzną odniesienia wynosi $29,60(4)^\circ$ (w **C6S–Phen1** $32,49^\circ$, w TIKVIT $27,89$ i $25,01^\circ$). Głębokość inkluzji kationu **Phen** do wnętrza pseudostożka **C6S** mierzona jako odległość pomiędzy centroidem zainkludowanego pierścienia fenantroliny a płaszczyzną odniesienia zdefiniowaną przez trzy atomy węgla grup metylenowych stożka wynosi $4,984(5)$ Å (w **C6S–Phen1** $4,913$ Å, w TIKVIT $4,828$ i $4,904$ Å). Oddziaływania anionów **C6S** i kationów **Phen** są analogiczne do oddziaływań w strukturze **C6S–Phen1** i są zebrane w Tabeli 33.

Tabela 33. Wybrane oddziaływania w kryształ **C6S–Phen2**. (Pełny wykaz oddziaływań znajduje się w Aneksie w Tabeli 15).

Wiązania wodorowe (Å i °)				
$D-H\cdots A$	$d(D-H)$	$d(H\cdots A)$	$d(D\cdots A)$	$\angle(D-H\cdots A)$
N1V—H1V \cdots O1B1 ¹	0,88	2,05	2,93(1)	176,1
N1X—H1X \cdots O2B2 ¹	0,88	2,11	2,61(2)	115,5
N1W—H1W \cdots O5W	0,88	1,84	2,69(1)	161,7
N1Y—H1Y \cdots O11W ²	0,88	1,77	2,56(2)	148,5
N2Z—H2Z1 \cdots O17W	0,88	1,71	2,57(2)	166,6
N1T—H1T \cdots O19W	0,88	1,97	2,83(4)	166,4

Operacje symetrii: (1) $-x+2, -y+2, -z+1$; (2) $x, y, z+1$.

Oddziaływania X–H \cdots π (Å i °)

C–H \cdots CgJ	$d(H\cdots Cg)$	$\perp d(H\cdots \pi)$	γ	$\angle C-H\cdots Cg$	$d(C\cdots Cg)$	$\angle C-H, \pi$
C3V–H3V \cdots CgA ¹	2,60	-2,56	8,85	159	3,498(3)	61
C11V–H11V \cdots CgB ¹	2,89	-2,79	15,38	147	3,724(3)	59
C7U–H7U \cdots CgB	2,94	2,77	19,63	130	3,626(3)	56

Oddziaływania $\pi\cdots\pi$ (Å i °)

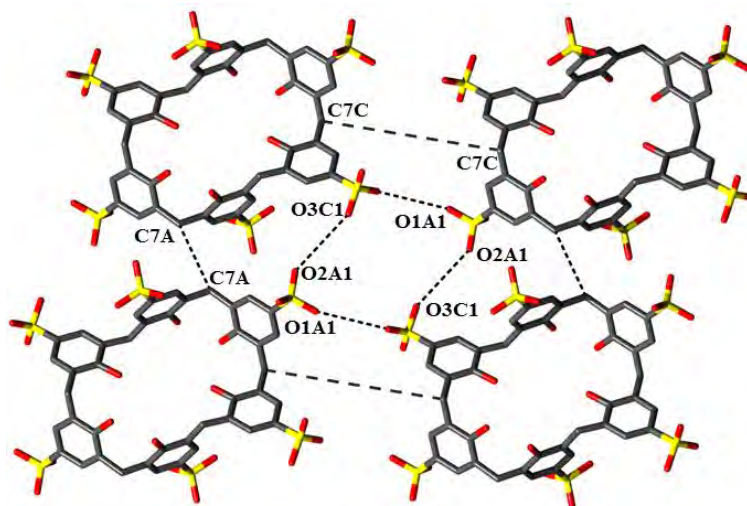
CgI \cdots CgJ	$d(CgI\cdots CgJ)$	α	β	γ	CgI perp.	CgJ perp.
CgA \cdots CgU1 ²	4,693(3)	4,22	46,32	43,88	3,383	3,241
CgA \cdots CgU2 ²	3,506(3)	3,62	12,74	14,95	3,387	3,420
CgA \cdots CgU3 ²	3,896(3)	4,82	28,62	29,64	3,386	3,420
CgC \cdots CgV1	3,631(3)	1,65	20,34	21,89	-3,369	3,404

CgC...CgV3	4,875(3)	0,57	45,73	45,17	-3,437	3,403
CgV1...CgV2 ³	3,446(4)	1,84	9,26	10,34	3,390	3,401
CgV1...CgV3 ³	4,091(4)	2,15	35,89	33,75	3,401	3,314
CgV2...CgV3 ³	3,971(4)	1,28	30,44	31,65	3,380	3,423
CgV3...CgV3 ³	3,875(4)	0	29,27	29,27	3,380	3,380
CgW1...CgW2 ⁴	3,535(4)	0,79	20,55	21,08	-3,298	-3,310
CgW1...CgW3 ⁴	4,822(4)	1,63	46,82	46,73	-3,305	-3,299
CgW1...CgU1	3,769(4)	1,51	22,14	22,21	-3,489	3,491
CgW1...CgU3	4,324(3)	2,03	37,85	36,27	-3,487	3,415
CgW2...CgW2 ⁴	4,400(3)	0	41,09	41,09	-3,317	-3,317
CgW2...CgW3 ⁴	3,582(3)	0,96	22,85	22,12	-3,319	3,301
CgW2...CgU1	4,671(3)	1,90	41,64	42,45	-3,447	3,491
CgW2...CgU2	3,747(3)	1,46	24,42	23,49	-3,437	3,412
CgW2...CgU3	4,132(3)	2,51	34,59	33,39	-3,450	3,402
CgW3...CgW3 ⁴	4,232(3)	0	38,19	38,19	-3,326	-3,326
CgW3...CgU1	3,658(3)	2,87	16,92	16,09	-3,514	3,499
CgW3...CgU3	4,295(3)	3,47	38,25	34,78	-3,527	3,373

Operacje symetrii: (1) 1-x,-y,1-z; (2) 1-x,1-y,1-z; (3) 2-x,-y,1-z; (4) 1-x,1-y,-z.

CgI – środek ciężkości pierścienia I; α – kąt dwuścienny pomiędzy płaszczyznami pierścieni I i J ($^{\circ}$); β – kąt pomiędzy wektorem CgI...CgJ i normalną do płaszczyzny pierścienia I ($^{\circ}$); γ – kąt pomiędzy wektorem CgI...CgJ i normalną do płaszczyzny pierścienia J ($^{\circ}$); Cg...Cg – odległość pomiędzy centroidami pierścieni (Å); CgI perp. – odległość pomiędzy CgI a płaszczyzną pierścienia J (Å); CgJ perp. – odległość pomiędzy CgJ a płaszczyzną pierścienia I (Å); $\perp d(H\cdots\pi)$ – odległość pomiędzy atomem H a płaszczyzną pierścienia.

Aniony **C6S** nie oddziałują bezpośrednio między sobą. Najbliższe odległości pomiędzy sąsiednimi kaliksarenami należącymi do czterech sąsiednich kolumn wynoszą: C7C...C7C: 10,268 Å, C7A...C7A: 4,336 Å, O2C1...O1A1: 4,377 Å i O3C1...O2A1: 4,870 Å (Rys. 110), (Tabela 33).



Rys. 110. Najbliższe odległości pomiędzy sąsiednimi kaliksarenami należącymi do czterech sąsiednich kolumn, w kryształach **C6S-Phen2**.

Cząsteczki i jony w kryształach **C6S-Phen2** tworzą takie same motywy supramolekularne jak w **C6S-Phen1**. Płaszczyzny kationów **Phen** (V) w dimerze oddalone są od siebie na odległość 3,396(4) Å. Wysokość jednostki w polimerze

inkluzyjnym wynosi 10,98 Å i jest o 0,6 Å niższa od kapsułki obserwowanej w **C6S–Phen1** (Rys. 100). Może to być spowodowane obecnością nieco silniejszych oddziaływań międzycząsteczkowych w kryształach **C6S–Phen2**. W strukturze **C6S–Phen2** obserwowane jest upakowanie warstwowo kolumnowe, jednak nie ma tutaj kanałów. Wzdłuż krystalograficznej osi [010] zlokalizowane są niewielkie zamknięte przestrzenie o wymiarach ok. $3 \times 3 \times 6$ Å wypełnione wodą.

4.2.3 Podsumowanie: struktury **C6S–Phen1**, **C6S–Phen2** oraz TIKVIT.

Z *p*-sulfonowanego kaliks[6]arenu oraz 1,10-fenantroliny otrzymano dwa podobne związki supramolekularne **C6S–Phen1** (z mieszaniny rozpuszczalników tetrahydrofuran/woda) i **C6S–Phen2** (z mieszaniny rozpuszczalników etanol/woda). Kryształy identyczne z **C6S–Phen2** otrzymano również z mieszaniny rozpuszczalników metanol/woda. Otrzymane struktury krystaliczne wykazują także podobieństwo do opublikowanego wcześniej związku TIKVIT, otrzymanego z wody w obecności HCl. Jedynym rodzajem rozpuszczalnika obecnym w tych kryształach jest woda, która w przypadku kryształów **C6S–Phen1** i **C6S–Phen2** zlokalizowana jest w niewielkich kanałach (**C6S–Phen1**) lub międzycząsteczkowych lukach (**C6S–Phen1**).

We wszystkich trzech strukturach cząsteczki fenantroliny są jednoprotowane, natomiast stechiometria gość gospodarz w kryształach **C6S–Phen1** i **C6S–Phen2** wynosi 6:1, (dla TIKVIT 4:1). We wszystkich trzech strukturach tworzą się kolumny złożone z polimerycznie ułożonych kompleksów inkluzyjnych **C6S/Phen** 1:2. W powstawaniu tych układów główną rolę odgrywa oddziaływanie π – π pomiędzy kationami **Phen** wchodzącymi w skład kompleksu inkluzyjnego. W kryształach **C6S–Phen1** i **C6S–Phen2** pomiędzy sąsiednimi jarami **C6S** zlokalizowane są tetrametry **Phen**, natomiast w TIKVIT dimery **Phen**. Wyniki te wykazują analogię do przypadku interkalowania fenantroliny pomiędzy fragmenty łańcucha DNA i, co za tym idzie, potwierdzają rolę kaliks[*n*]arenów jako modeli enzymów i biomimetyków.

4.3 Kompleksy *p*-sulfonowanych kaliks[8]arenów

4.3.1 Struktura krystaliczna *p*-sulfonowanego kaliks[8]arenu z 1,2-bis(4-pirydylo)-etanem – C8S–BPE1

Kryształy kompleksu **C8S–BPE1** otrzymano z mieszaniny rozpuszczalników etanol/metanol/woda. Podstawowe dane krystalograficzne struktury znajdują się w Tabeli 34.

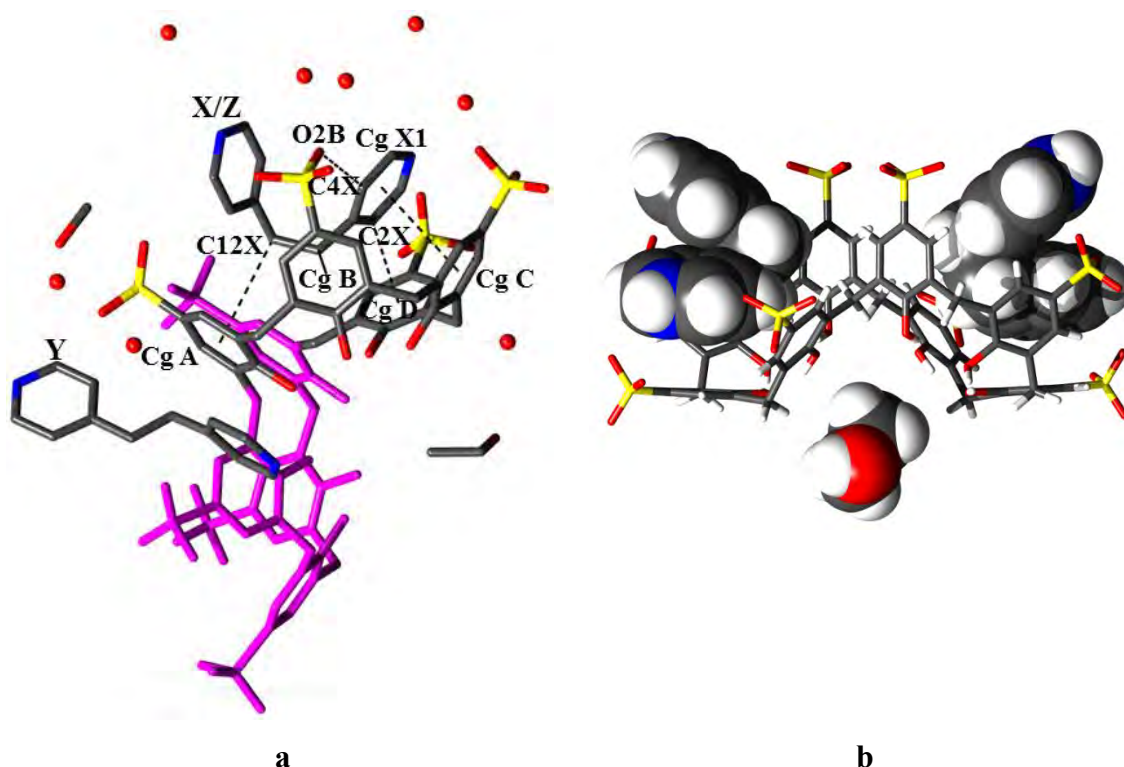
Tabela 34. Podstawowe dane krystalograficzne i eksperymentalne oraz końcowe parametry udokładnienia struktury C8S–BPE1.

Wzór chemiczny	$C_{56}H_{40}O_{32}S_8^{8-} \cdot 2,5C_{12}H_{14}N_2^{2+} \cdot 3H_3O^+ \cdot 5,6H_2O$ $\cdot C_2H_5OH \cdot CH_3OH$
Masa cząsteczkowa	2183,0
Temperatura	100(2) K
Długość fali	0,71073 Å
Układ krystalograficzny	rombowy
Grupa przestrzenna	<i>Fddd</i>
Parametry komórki elementarnej	$a = 26,6699(5)$ Å $b = 37,3628(9)$ Å $c = 54,356(1)$ Å
Objętość komórki elementarnej <i>V</i>	54164(2) Å ³
Liczba cząstek w komórce elementarnej <i>Z</i>	4
Gęstość obliczona	1,074 Mg·m ⁻³
Współczynnik absorpcji	0,201mm ⁻¹
<i>F</i> (000)	18288,0
Wielkość kryształu	0,50 × 0,45 × 0,43 mm
Zakres kąta θ	2,77 do 20,87°
Zakres wskaźników <i>hkl</i>	$0 \leq h \leq 26, 0 \leq k \leq 37, 0 \leq l \leq 54$
Liczba refleksów zmierzonych	58546
Liczba refleksów niezależnych	7063 [<i>R</i> _{int} = 0,109]
Kompletność do kąta $\theta = 22,02^\circ$	99 %
Poprawka na absorpcję	brak
Metoda udokładniania parametrów	pełnomacierzowa na <i>F</i> ²
Liczba danych / ograniczeń / parametrów	7063 / 707 / 958
Wskaźnik dopasowania (<i>GOOF</i>)	1,62
<i>R</i> [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> = 0,144, <i>wR</i> = 0,376
<i>R</i> (wszystkie refleksy)	<i>R</i> = 0,182, <i>wR</i> = 0,396
Współczynnik ekstynkcji	0,0
Maksimum i minimum gęstości elektronowej na końcowej różnicowej mapie	0,94 i -0,52 e·Å ⁻³

W części asymetrycznej komórki elementarnej kryształu **C8S–BPE1** (Rys. 111a) znajduje się połowa anionu **C8S** z trzema nieuporządkowanymi grupami

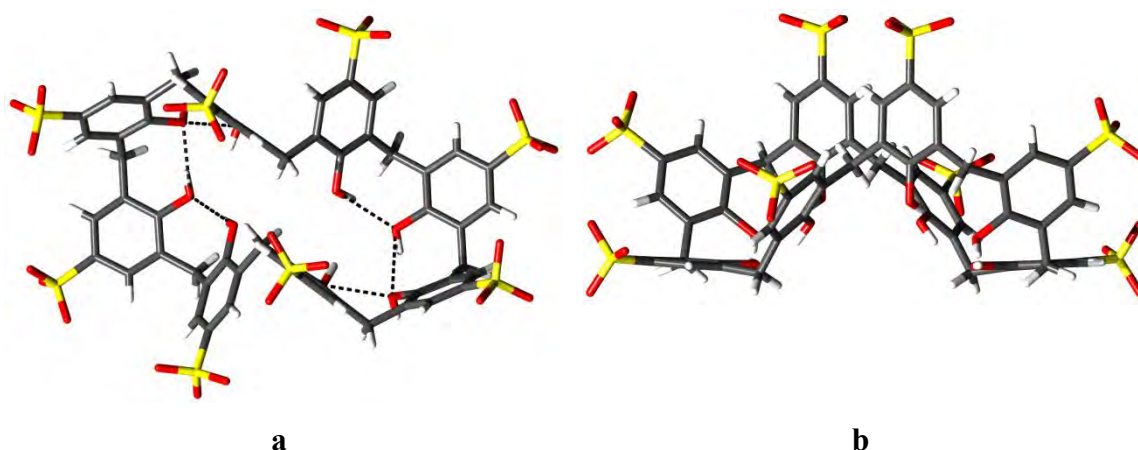
sulfonowymi oraz jeden nieuporządkowany dwukation **BPE** zlokalizowany w luce kaliksarenu, udokładniony w dwóch pozycjach o współczynnikach obsadzenia (s.o.f) = 0,59 i 0,41. Ponadto część niezależna komórki elementarnej zawiera 0,25 dwuprotonowanego kationu **BPE**. Kation ten występuje w nieporządku podstawieniowym zamiennie z trzema cząsteczkami wody, które także mają obsadzenie s.o.f = 0,25. Ponadto, w jednostce asymetrycznej komórki elementarnej znajduje się 0,5 cząsteczki metanolu i 0,5 cząsteczki etanolu, oraz 1,5 jonu hydroniowego H_3O^+ i 2,8 nieuporządkowanych cząsteczek wody krystalizacyjnej.

Określenie rzeczywistego protonowania wszystkich cząsteczek w kompleksie było trudne, ze względu na słabą jakość kryształów oraz wysoki stopień nieuporządkowania struktury i związaną z tym niewielką liczbą refleksów przypadających na jeden udokładniony parametr. W celu zrównoważenia ładunków w kryształach przyjęty został model, w którym protonowane jest 1,5 cząsteczki wody. Inny możliwy model struktury to protonowanie jednej z leżących blisko siebie grup sulfonowych ($-\text{SO}_3\text{H}$) sąsiednich kaliksarenów, dla których odległość między najbliższymi atomami tlenu wynosi 4,35(3) Å.



Rys. 111. (a) Część asymetryczna komórki elementarnej kryształu C8S–BPE1. Kolorem fukcji zaznaczony jest fragment cząsteczki nienależący do części niezależnej komórki elementarnej. **(b)** Supramolekularny kompleks inkluzyjno-addycyjny C8S·2BPE·Etanol.

W strukturze **C8S–BPE1** kaliksaren przyjmuje konformację podwójnego stożka po raz pierwszy obserwowaną dla *p*-sulfonowanego kaliks[8]arenu (Rys. 112). Różni się ona znacznie od konformacji wcześniej opisywanych dla **C8S**^{50,96,97,99,100,101,138} i powstaje jako konsekwencja położenia anionu **C8S** na krystalograficznej osi dwukrotnej. Taka konformacja była wcześniej obserwowana tylko dla kompleksów *tert*-butylokaliks[8]arenu z lantanowcami.^{139,140,141,142}



Rys. 112. Konformacja podwójnego stożka *p*-sulfonowanego kaliks[8]arenu w kryształach **C8S–BPP1**; widok z góry (a), widok z boku (b).

p-Sulfonowany kaliks[8]aren w tej konformacji posiada dwie identyczne luki makrocykliczne przypominające lukę kaliks[4]arenu w konformacji stożkowej. Kąty dwuścienne pomiędzy naprzeciwległymi pierścieniami fenyłowymi w pseudostożkach mają wartości 73,7(3) i 89,9(3)°. Wewnątrz każdej luki **C8S** jest zlokalizowany kation **BPE** w konformacji *gauche* z jednym atomem węgla z mostka etylenowego położonym głęboko wewnątrz luki **C8S** (Rys. 111b); odległość pomiędzy tym atomem a płaszczyzną zdefiniowaną przez cztery atomy węgla grup metylenowych należące do pseudostożka kaliksarenu wynosi 2,568(4) Å. Zainkludowany kation **BPE** oddziałuje z anionem **C8S** poprzez wiązanie C4X–H4X \cdots O2B między atomem węgla pierścienia aromatycznego **BPE** i atomem tlenu grupy sulfonowej anionu **C8S**, a także przez oddziaływanie π – π CgC \cdots CgX1 między pierścieniami aromatycznymi **BPE** i **C8S** położonymi prawie równolegle względem siebie. Kompleks inkluzyjny jest dodatkowo stabilizowany przez trzy oddziaływania: C2X–H2X \cdots CgD, C11X–H11X \cdots CgB, C12X–H13X \cdots CgA (Tabela 35), pierwsze występuje pomiędzy pierścieniami aromatycznymi **BPE** i **C8S** położonymi względem siebie „edge-to-face”, pozostałe dwa oddziaływania C–H \cdots π występują pomiędzy atomami węgla mostka etylenowego kationu **BPE** a pierścieniami aromatycznymi anionu **C8S**. Cząsteczka etanolu tworzy

kompleks addycyjny z **C8S** poprzez oddziaływanie C–H···O (3,222(4) Å) występujące pomiędzy atomem węgla grupy etylenowej cząsteczki etanolu a jednym z atomów tlenu należących do grupy hydroksylowej anionu **C8S**. Ze względu na położenie krystalograficznej osi 2-krotnej w pobliżu cząsteczki C₂H₅OH, jest ona nieuporządkowana (s.o.f. = 0,5).

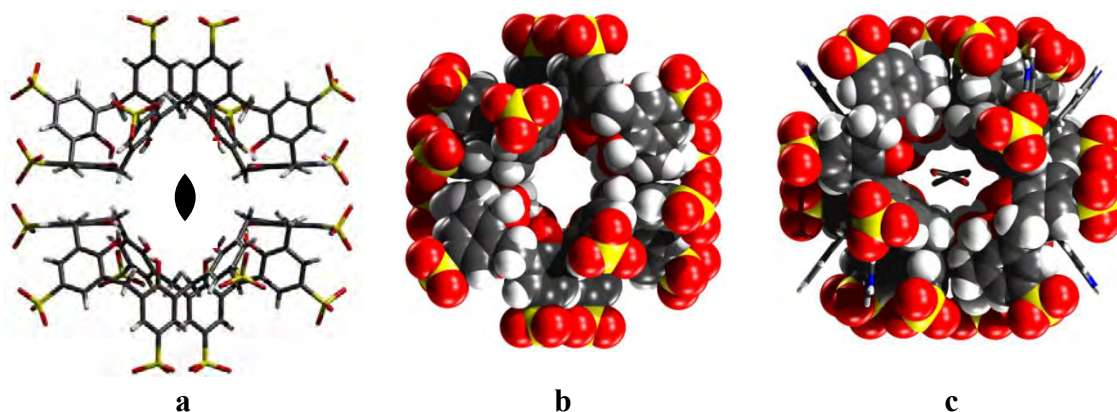
Kationy **BPE** w kryształach **C8S–BPE1**, występują w dwóch różnych konformacjach. Jony w kompleksie inkluzyjnym przyjmują kształt litery V („*V-shaped conformation*”) (Rys. 113a). Ze względu na konformację *gauche* (synklinalną) pierścieni pirydynowych względem centralnego wiązania etylenowego. Kąt między płaszczyznami pierścieni aromatycznych wynosi 34,26°, a konformacja ta może być porównana do izomerów *Z* obserwowanych w podstawionych układach etylenowych.



Rys. 113. Konformacje 1,2-bis(4-pirydylo)-etanu w kryształach **C8S–BPE1**. (a) Konformacja *gauche* kationów **BPE** znajdujących się w lukach **C8S**. (b) Konformacja *anti* kationów **BPE** położonych w kanałach, wzdłuż krystalograficznego kierunku [100].

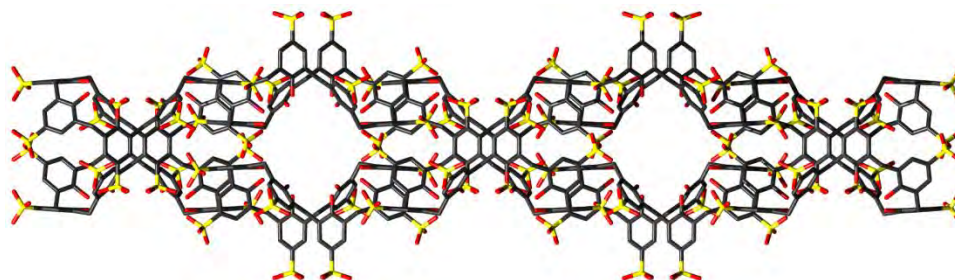
Kationy **BPE**, które nie są inkludowane w lukach kaliksarenu i są zlokalizowane w kanałach położonych wzdłuż krystalograficznego kierunku [100], występują w konformacji *anti* (antiperiplanarnej), a kąt pomiędzy płaszczyznami ich pierścieni aromatycznych wynosi 69,15°. W strukturze **C8S–BPE1** jony gościa i gospodarza wzajemnie dostosowują do siebie swoją konformację, jest to klasyczne dopasowanie typu „klucz do zamka” (Rys. 114c).

Dwa jony kaliksarenowe zależne symetrycznie przez dwukrotną oś symetrii tworzą „toroidalny” dimeryczny układ, pseudokapsułkę (Rys. 114), która stabilizowana jest bezpośrednio przez oddziaływanie C_gC···C_gC pomiędzy pierścieniami aromatycznymi dwóch kaliksarenów (Tabela 35).



Rys. 114. Pseudokapsułka utworzona przez dwa aniony C8S (a) model patyczkowy; (b) model czaszowy; (c) kompleks supramolekularny złożony z dwóch anionów C8S, czterech zainkludowanych kationów BPE i dwóch nieuporządkowanych cząsteczek etanolu znajdujących się wewnątrz pseudokapsułki; jony C8S i BPE wzajemnie dopasowują do siebie swoją konformację.

W przestrzeni znajdującej się w środku pseudokapsułki, która ma wymiary około $9,0 \times 6,4 \text{ \AA}$, są zlokalizowane dwie nieuporządkowane cząsteczki etanolu (Rys. 114c). Obszar ten stanowi część kanału biegnącego w kierunku [010] (Rys. 116b). Sąsiadujące ze sobą pseudokapsułki, poprzez oddziaływania $\text{CgB} \cdots \text{CgB}$ występujące między pierścieniami aromatycznymi anionów C8S oraz wiązania wodorowe $\text{O4B-H1BH} \cdots \text{O1B}$ pomiędzy atomem tlenu grupy sulfonowej jednego kaliksarenu a atomem tlenu grupy hydroksylowej należącej do sąsiedniego jonu C8S, tworzą taśmy wzdłuż kierunku krystalograficznego [010] (Rys. 115).



Rys. 115. Taśma utworzona przez dimeryczne pseudokapsułki kaliksarenowe.

Wybrane oddziaływania występujące w strukturze prezentuje Tabela 35.

Tabela 35. Wybrane oddziaływania w kryształach C8S-BPE1. (Pełny wykaz oddziaływań znajduje się w Aneksie w Tabeli 16).

Wiązania wodorowe (\AA i $^\circ$)				
$D-H \cdots A$	$d(D-H)$	$d(H \cdots A)$	$d(D \cdots A)$	$\angle(D-H \cdots A)$
$\text{O4B-H1BH} \cdots \text{O1B}^1$	0,84	1,73	2,558(9)	176
$\text{N1X-H1XN} \cdots \text{O4WB}^2$	0,88	1,69	2,56(2)	170
$\text{N2X-H2X1} \cdots \text{O3D1}^3$	0,88	2,38	3,09(4)	137
$\text{N2X-H2X1} \cdots \text{O2D1}^3$	0,88	2,47	3,32(4)	164
$\text{N1Z-H1ZN} \cdots \text{O4WB}$	0,88	2,02	2,84(3)	154

N2Z—H2Z1···O2D2 ³	0,88	2,00	2,64(3)	129
N2Z—H2Z1···O3D2 ³	0,88	2,30	3,15(3)	165
C4X—H4X···O2B	0,95	2,47	3,34(2)	153

Operacje symetrii: (1) 1/2-x, 1/2-y, -z; (2) -1/4+x, -1/4+y, -z; (3) x-1/4, y-1/4, -z+1.

Oddziaływania X–H··· π (Å i °)

C–H···CgJ	d(H···Cg)	$\perp d(\text{H}\cdots\pi)$	γ	$\angle \text{C–H}\cdots\text{Cg}$	d(C···Cg)	$\angle \text{C–H}, \pi$
C2X–H2X···CgD	2,51	-2,50	4,14	139	3,29(1)	53
C11X–H11X···CgB	2,85	-2,82	9,00	167	3,83(2)	80
C12X–H13X···CgA	2,89	-2,79	15,19	155	3,81(3)	74

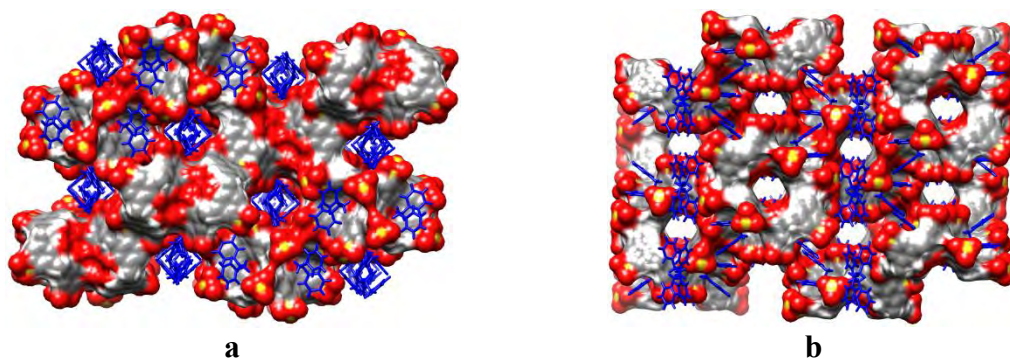
Oddziaływania π ··· π (Å i °)

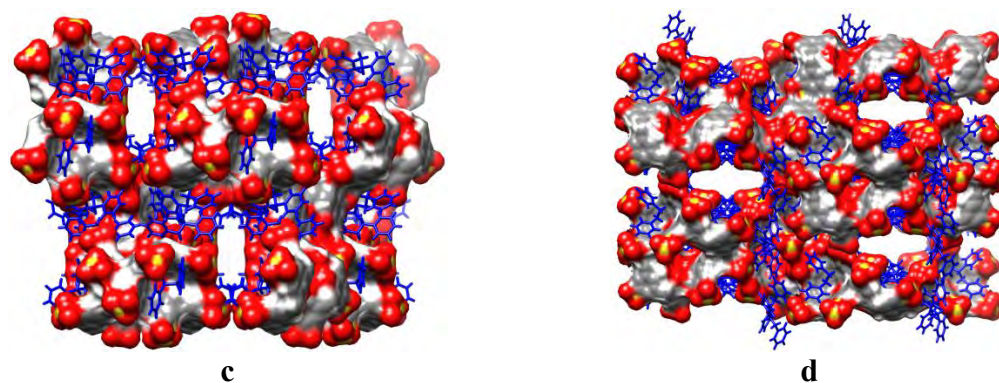
CgI···CgJ	d(CgI···CgJ)	α	β	γ	CgI perp.	CgJ perp.
CgB···CgB ¹	3,605(5)	0	19,17	19,17	3,406(3)	3,406(3)
CgC···CgC ²	3,651(5)	6	19,70	19,70	-3,434(3)	-3,434(3)
CgC···CgX1	3,929(7)	7,8(6)	18,44	10,69	-3,858(3)	3,724(6)

Operacje symetrii: (1) 1/2-x, 1/2-y, -z; (2) 1/4-x, 1/4-y, z.

CgI – środek ciężkości pierścienia I; α – kat dwuścienny pomiędzy płaszczyznami pierścieni I i J (°); β – kąt pomiędzy wektorem CgI···CgJ i normalną do płaszczyzny pierścienia I (°); γ – kąt pomiędzy wektorem CgI···CgJ i normalną do płaszczyzny pierścienia J (°); Cg···Cg – odległość pomiędzy centroidami pierścieni (Å); CgI perp. – odległość pomiędzy CgI a płaszczyzną pierścienia J (Å); CgJ perp. – odległość pomiędzy CgJ a płaszczyzną pierścienia I (Å); $\perp d(\text{H}\cdots\pi)$ – odległość pomiędzy atomem H a płaszczyzną pierścienia.

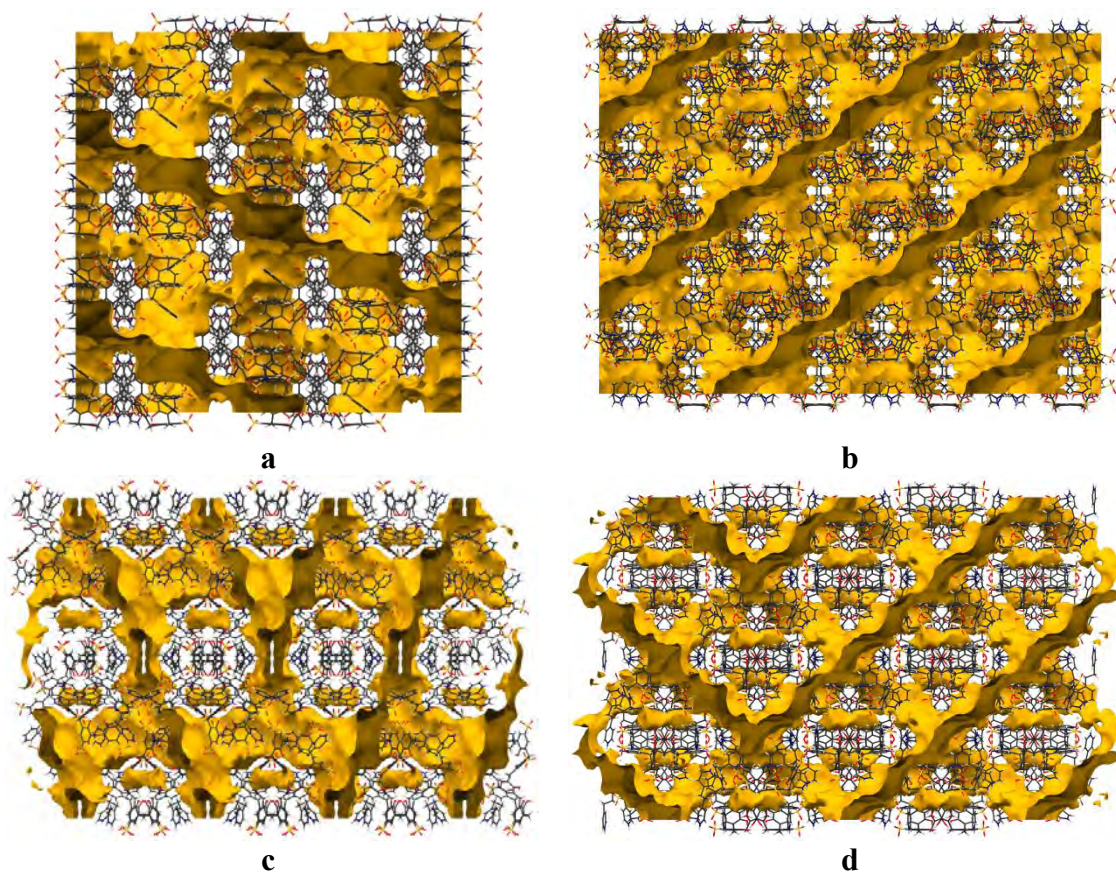
W wyniku samoorganizacji jonów i cząsteczek w kryształ C8S–BPE1 powstaje złożona trójwymiarowa sieć kanałów, które są ze sobą połączone i rozchodzą się w wielu kierunkach (Rys. 116 i Rys. 117). Kanały mają różne wymiary np.: kanał leżący wzdłuż krystalograficznej osi [100] ma przybliżony wymiar 11,4 × 15,2 Å; [010]: 4,1 × 8,2 Å; [110]: 8,3 × 7,1 Å; [101]: 6,5 × 11,7 Å. Inne węższe kanały znajdują się wzdłuż krystalograficznych kierunków [001] i [011].

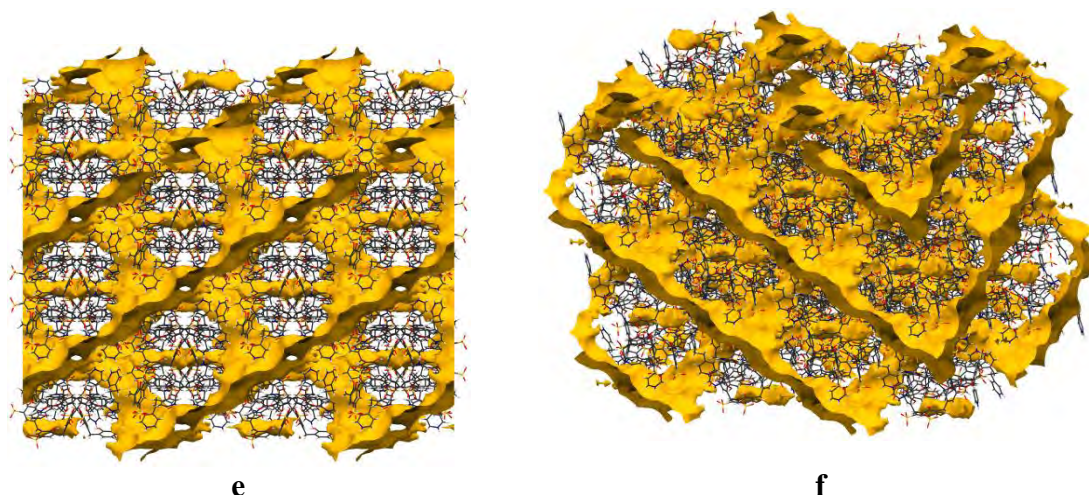




Rys. 116. Upakowanie anionów *p*-sulfonowanego kaliks[8]arenu przedstawiające sieć kanałów w strukturze C8S-BPE1: (a) widok wzdłuż krystalograficznej osi [100]; (b) widok wzdłuż krystalograficznej osi [010]; (c) widok wzdłuż krystalograficznej osi [101]; (d) widok wzdłuż krystalograficznej osi [110]. Cząsteczki rozpuszczalnika zostały pominięte w celu pokazania kanałów; kationy BPE przedstawione są kolorem niebieskim.

Kanały w strukturze nie są puste, pozostają luźno wypełnione nieuporządkowanymi cząsteczkami rozpuszczalników oraz kationami BPE. Wnętrza kanałów są hydrofilowe i ujemnie naładowane podobnie jak te obserwowane w strukturze *p*-sulfonowanego kaliks[8]arenu z $[\text{Co}(\text{Phen})_3]^{3+}$ [PEJNUO]⁹⁷ (rozdział 2.4.4). Całkowita objętość dostępna dla cząsteczek rozpuszczalnika wynosi 3915 Å³ i stanowi 7% objętości komórki elementarnej kryształu C8S-BPE1, przestrzeń ta oznaczona jest kolorem żółtym na (Rys. 117).





e

f

Rys. 117. Upakowanie jonów C8S i BPE w kryształach C8S–BPE1 przedstawiające przestrzeń dostępną dla cząsteczek rozpuszczalników: (a) widok wzdłuż osi krystalograficznej [010]; (b) widok wzdłuż osi krystalograficznej [001]; (c) widok wzdłuż osi krystalograficznej [110]; (d) widok wzdłuż osi krystalograficznej [011]; (e) widok wzdłuż osi krystalograficznej [101]; (f) widok wzdłuż osi krystalograficznej [-111].

4.3.2 Struktura krystaliczna *p*-sulfonowanego kaliks[8]arenu z 1,3-bis(4-pirydylo)-propanem – C8S–BPP1

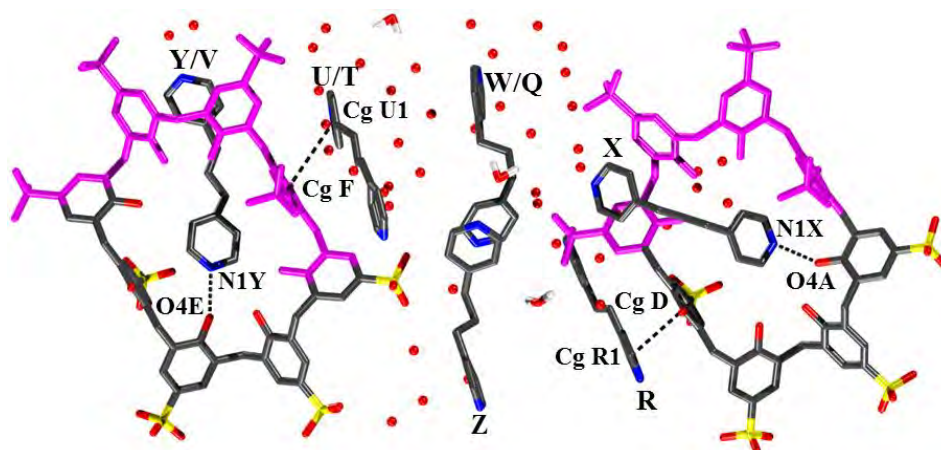
Kryształy kompleksu C8S–BPP1 otrzymano z mieszaniny rozpuszczalników etanol/metanol/woda. Podstawowe dane krystalograficzne struktury przedstawia Tabela 36.

Tabela 36. Podstawowe dane krystalograficzne i eksperymentalne oraz końcowe parametry udokładnienia struktury C8S–BPP1.

Wzór chemiczny	$C_{56}H_{38}O_{32}S_8^{10-} \cdot 5C_{13}H_{16}N_2^{2+} \cdot 29H_2O$	
Masa cząsteczkowa	3002,86	
Temperatura	100(2) K	
Długość fali	0,71073 Å	
Układ krystalograficzny	trójskośny	
Grupa przestrzenna	$P\bar{1}$	
Parametry komórki elementarnej	$a = 14,6443(4) \text{ Å}$	$\alpha = 99,790(2)^\circ$
	$b = 19,4468(6) \text{ Å}$	$\beta = 90,699(1)^\circ$
	$c = 26,594(1) \text{ Å}$	$\gamma = 107,796(4)^\circ$
Objętość komórki elementarnej V	7089,5(4) Å ³	
Liczba cząstek w komórce elementarnej Z	2	
Gęstość obliczona	1,406 Mg·m ⁻³	
Współczynnik absorpcji	0,223 mm ⁻¹	
$F(000)$	3176	
Wielkość kryształu	0,50 × 0,25 × 0,20 mm	
Zakres kąta θ	2,77 do 22,46°	
Zakres wskaźników hkl	$0 \leq h \leq 15, -20 \leq k \leq 20, -27 \leq l \leq 28$	
Liczba refleksów zmierzonych	67445	

Liczba refleksów niezależnych	18369 [$R_{\text{int}} = 0,178$]
Kompletność do kąta $\theta = 22,02^\circ$	100 %
Poprawka na absorpcję	brak
Metoda udokładniania parametrów	pełnomacierzowa na F^2
Liczba danych / ograniczeń / parametrów	18369/ 2218 /2459
Wskaźnik dopasowania (<i>GOOF</i>)	1,00
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R = 0,110$, $wR = 0,273$
R (wszystkie refleksy)	$R = 0,177$, $wR = 0,312$
Współczynnik ekstynkcji	0
Maksimum i minimum gęstości elektronowej na końcowej mapie różnicowej	1,92 i -0,81 $e \cdot \text{\AA}^{-3}$

W części asymetrycznej komórki elementarnej struktury **C8S–BPP1** (Rys. 118) znajdują się dwie połówki anionu **C8S**, z których jedna posiada nieuporządkowaną grupę sulfonową oraz pięć kationów **BPP**, z których dwa (Z) i (X) są uporządkowane; dwa nieuporządkowane kationy **BPP** (Y/V) i (W/Q), z których każdy był udokładniany w dwóch pozycjach, każda o współczynniku obsadzenia s.o.f. = 0,5; dwa nieuporządkowane kationy **BPP** (R) i (U/T) znajdujące się w pobliżu centrum symetrii, kation **BPP** (R) posiada współczynnik obsadzenia s.o.f. = 0,5 a kation **BPP** (T/U) został udokładniany w dwóch pozycjach, każda z czynnikiem obsadzenia o wartości 0,25. W części asymetrycznej komórki elementarnej znajduje się również 29 cząsteczek wody krystalizacyjnej, z których 15 jest nieuporządkowanych.

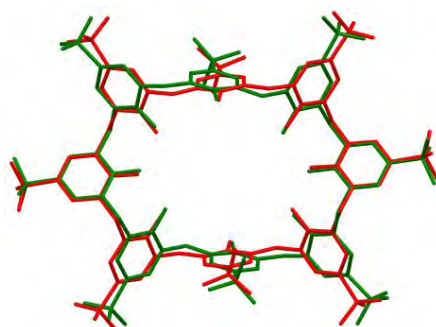


Rys. 118. Część asymetryczna komórki elementarnej kryształu **C8S–BPP1**. Kolorem fuksji zaznaczony jest fragment cząsteczki nienależący do części niezależnej komórki elementarnej.

Wszystkie kationy **BPP** są dwuprotonowane, wskazuje na to obecność cząsteczek wody lub fenolowych atomów tlenu **C8S** przy wszystkich atomach azotu jonów **BPP**, w odległościach typowych dla wiązań wodorowych. Zrównoważenie ładunków

elektrycznych w kryształach jest osiągnięte przy założeniu, że deprotonowaniu ulega wszystkie osiem grup sulfonowych **C8S** oraz dwie grupy hydroksylowe w każdym niezależnym kaliksarenie, wskazuje na to obecność silnych wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych O4B–H4BH···O4A i O4H–H4HH···O4E o długości 2,44(2) Å pomiędzy atomami tlenu należącymi do grup OH a deprotonowanymi atomami tlenu położonymi na dolnym obrzeżu kaliksarenu (Rys. 120a) i (Tabela 38).

Dwa symetrycznie niezależne aniony **C8S** mają podobną, nieznacznie różniącą się od siebie konformację (Rys. 119).



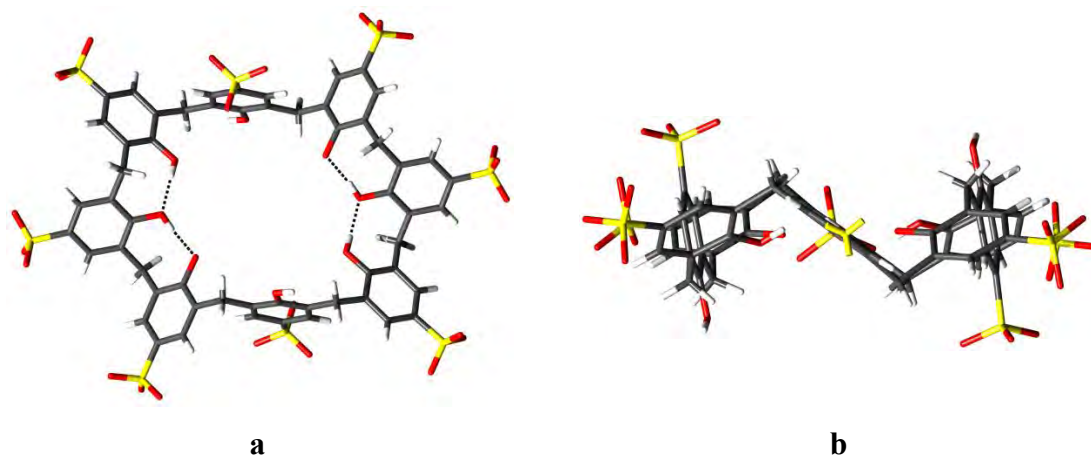
Rys. 119. Nałożenie dwóch krystalograficznie niezależnych anionów *p*-sulfonowanego kaliks[8]arenu występujących w kryształach **C8S–BPP1**.

Obydwa aniony **C8S** położone są na krystalograficznych środkach inwersji i przyjmują centrosymetryczną konformację „*up-flat-down*” (Rys. 120). Konformacja ta charakteryzuje się obecnością dwóch odwróconych względem siebie naprzeciwległych pierścieni grup fenolowych leżących niemalże prostopadle do płaszczyzny makrocyklu. Pozostałe sześć pierścieni fenolowych kaliksarenu leży w przybliżeniu w płaszczyźnie pierścienia makrocyklicznego. Wartości kątów nachylenia płaszczyzn pierścieni do płaszczyzny odniesienia przedstawia Tabela 37.

Tabela 37. Kąty dwuścienne pomiędzy płaszczyznami pierścieni grup fenolowych a płaszczyzną odniesienia w dwóch niezależnych kaliksarenach w kryształach **C8S–BPP1**.

Pierścień	Kąt(°)	Pierścień	Kąt(°)
A	32,12(3)	G	32,68(3)
B	45,67(2)	H	44,28(3)
C	32,65(3)	E	30,12(3)
D	88,74(3)	F	86,69(3)

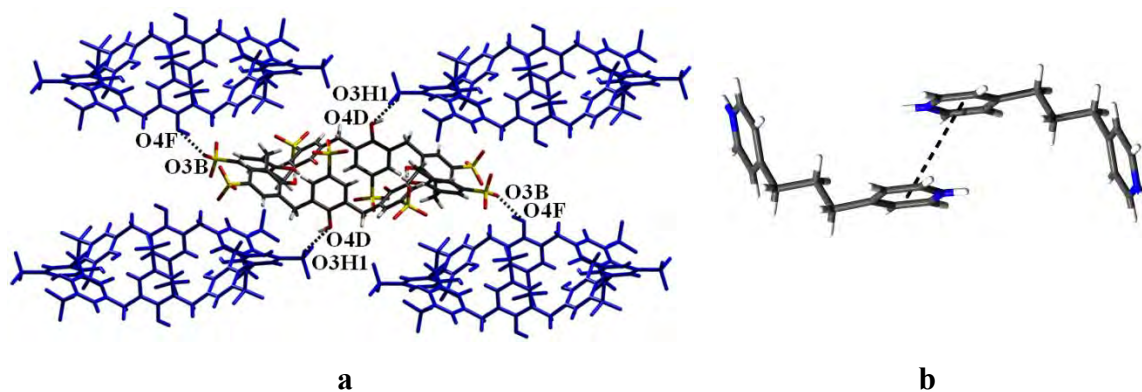
Fenolowe atomy tlenu kaliksarenów biorą udział w wiązaniach wodorowych O4B–H4BH···O4A, O4C–H4CH···O4B, O4H–H4HH···O4E i O4G–H4GH···O4H stabilizujących konformację **C8S** (Rys. 120a), (Tabela 38).



Rys. 120. Konformacja „up-flat-down” *p*-sulfonowanego kaliks[8]arenu w kryształach C8S-BPP1; widok z góry (a), widok z boku (b).

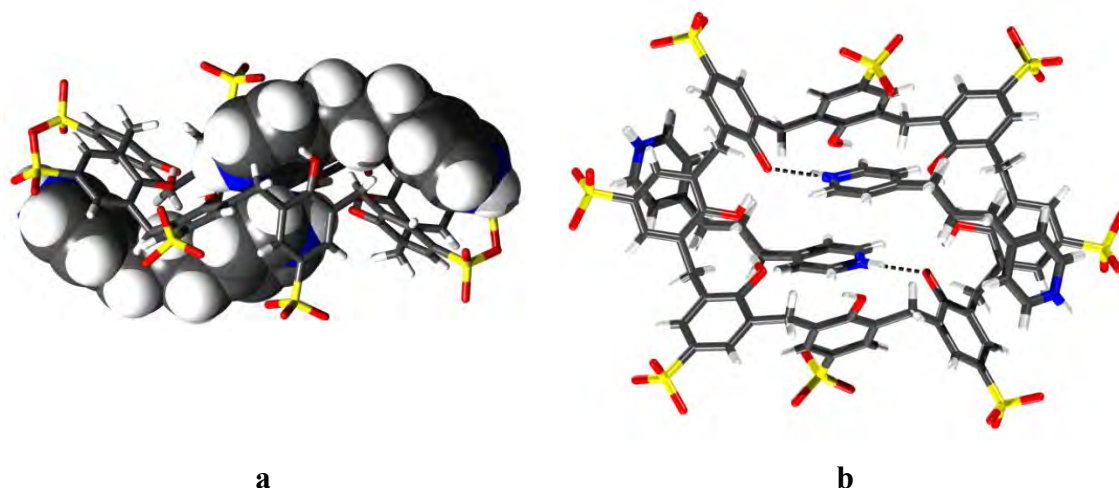
Podobnie, jak miało to miejsce w przypadku kryształu C8S-BPE1, konformacja, którą przyjmuje *p*-sulfonowany kaliks[8]aren w strukturze C8S-BPP1 nie była obserwowana wcześniej dla sulfonowanych kaliks[8]arenów, jedynie dla niepodstawionego kaliks[8]arenu.^{143,144,145}

Każdy anion C8S jest otoczony przez cztery sąsiednie, krystalograficznie niezależne aniony kaliksarenowe i oddziałuje z każdym z nich poprzez wiązania wodorowe O4D–H4DH···O3H1 i O4F–H4FH···O3B obecne pomiędzy atomami tlenu grup sulfonowych i hydroksylowych (Rys. 121a), (Tabela 38).



Rys. 121. (a) Wiązania wodorowe O–H···O pomiędzy anionami C8S. (b) Oddziaływanie π – π między dwoma kationami BPP (X) w kompleksie inkluzyjnym, w kryształach C8S-BPP1; jony BPP (X) przyjmują konformację *anti-anti*.

Każdy anion C8S oddziałuje z dwoma kationami BPP (X) lub (Y/V) tworząc kompleks supramolekularny gość-gospodarz o stechiometrii 2:1 (Rys. 122). Jony BPP (X), ze względu na położenie pierścieni pirydynowych względem dwóch wiązań C(sp³)–C(sp³) mostka propylenowego, występują w konformacji *anti-anti* (Rys. 121b).



Rys. 122. (a i b) Kompleks inkluzyjny utworzony przez anion C8S i dwa kationy BPP (X); (b) wiązania wodorowe N1X–H1XN···O4A pomiędzy kationami BPP i anionem C4S.

Kation gościa jest związany bezpośrednio z pierścieniem makrocyklicznym C8S przez wiązanie wodorowe N1X–H1XN···O4A (N1Y–H1YN···O4E w symetrycznie niezależnym kompleksie), którego donorem jest jeden z atomów azotu BPP a akceptorem atom tlenu deprotonowanej grupy hydroksylowej kaliksarenu (Rys. 122b). Druga grupa N–H kationu BPP jest donorem wiązania wodorowego N2X–H2XN···O8W (N2Y–H2YN···O9W w symetrycznie niezależnym kompleksie) utworzonego z cząsteczką wody, która pełni funkcję mostka pomiędzy jonem gościa i gospodarza tworząc dalej wiązanie O–H···O, którego akceptorem jest atom tlenu grupy sulfonowej C8S. Dodatkowo, na stabilizację kompleksu gość-gospodarz ma wpływ oddziaływanie C1X–H1X···CgD lub C5Y–H5Y···CgF pomiędzy atomem węgla pierścienia aromatycznego BPP a pierścieniem C8S. Wybrane oddziaływania występujące w strukturze C8S–BPP1 prezentuje Tabela 38.

Tabela 38. Wybrane oddziaływania w kryształce C8S–BPP1. (Pełny wykaz oddziaływań znajduje się w Aneksie w Tabeli 17).

Wiązania wodorowe (Å i °)				
<i>D</i> – <i>H</i> ··· <i>A</i>	<i>d</i> (<i>D</i> – <i>H</i>)	<i>d</i> (<i>H</i> ··· <i>A</i>)	<i>d</i> (<i>D</i> ··· <i>A</i>)	<(<i>D</i> – <i>H</i> ··· <i>A</i>)
O4B–H4BH···O4A	0,84	1,80	2,44(2)	132
O4C–H4CH···O4B	0,84	1,80	2,55(2)	149
O4D–H4DH···O3H1 ¹	0,84	1,88	2,64(7)	149
O4F–H4FH···O3B	0,84	1,96	2,72(2)	150
O4G–H4GH···O4H	0,84	1,72	2,56(2)	171
O4H–H4HH···O4E ²	0,84	1,61	2,44(2)	169
N1Z–H1ZN···O2W ³	0,88	1,88	2,72(2)	159
N2Z–H2ZN···O1W ⁴	0,88	1,80	2,67(2)	167
N1X–H1XN···O4A ⁵	0,88	1,83	2,68(2)	163
N2X–H2XN···O8W ¹	0,88	1,88	2,75(2)	170
N1Y–H1YN···O4E ⁶	0,88	1,83	2,71(3)	172
N2Y–H2YN···O9W ¹	0,88	1,66	2,52(2)	165

N1V—H1VN···O9W	0,88	1,92	2,75(2)	157
N2V—H2VN···O4E ⁷	0,88	1,88	2,67(2)	148
N1W—H1WN···O5W ³	0,88	1,67	2,53(4)	164
N2W—H2WN···O6W	0,88	1,85	2,73(3)	169
N1Q—H1QN···O5W	0,88	1,80	2,67(2)	174
N2Q—H2QN···O6W	0,88	1,96	2,73(2)	146
N1R—H1RN···O3WB ⁹	0,88	1,70	2,58(5)	179
N2R—H2RN···O2WB	0,88	2,01	2,85(4)	163
N1T—H1TN···O8WA	0,88	2,28	3,09(4)	153
N2T—H2TN···O7WC ⁹	0,88	2,55	3,20(6)	131
N1U—H1UN···O29W	0,88	2,09	2,75(9)	130
N2U—H2UN···O29W ⁹	0,88	1,93	2,59(1)	130
N2U—H2UN···O22W ⁸	0,88	2,44	3,23(7)	150

Operacje symetrii: (1) $x, -1+y, z$; (2) $2-x, -y, 1-z$; (3) $1-x, 1-y, 1-z$; (4) $2-x, 1-y, -z$; (5) $1-x, -y, -z$; (6) $-1+x, y, z$; (7) $-x+2, -y+1, -z+1$; (8) $-x, -y+2, -z+1$; (9) $-x, -y+1, -z+1$.

Oddziaływania X—H··· π (Å i °)

C—H···CgJ	$d(\text{H}\cdots\text{Cg})$	$\perp d(\text{H}\cdots\pi)$	γ	$\langle \text{C—H}\cdots\text{Cg}$	$d(\text{C}\cdots\text{Cg})$	$\langle \text{C—H}, \pi$
C1X—H1X···CgD	2,55	-2,55	3,73	134	3,29(2)	45
C5Y—H5Y···CgF	2,47	2,47	17,12	147	3,31(2)	34

Oddziaływania $\pi\cdots\pi$ (Å i °)

CgI···CgJ	$d(\text{CgI}\cdots\text{CgJ})$	α	β	γ	CgI perp.	CgJ perp.
CgX1···CgX1 ¹	4,34(2)	0	33,63	33,63	3,62(1)	-3,62(1)
CgY1···CgY1 ²	3,76(2)	0	26,94	26,94	3,35(1)	-3,35(1)
CgV2···CgV2 ²	4,00(2)	0	26,66	26,66	3,58(1)	-3,58(1)
CgZ2···CgZ2 ³	4,55(1)	0	29,78	29,78	3,95(1)	-3,95(1)
CgW1···CgW1 ⁴	3,63(1)	0	31,03	31,03	3,11(1)	-3,11(1)
CgZ1···CgW2	4,00(2)	19,05	17,68	35,78	3,81(2)	-3,25(2)
CgW1···CgT2	4,23(1)	9,44	23,54	14,45	-4,10(1)	3,88(1)
CgW1···CgT1	4,14(1)	18,02	20,56	5,83	-4,12(1)	3,88(1)
CgZ2···CgR1	3,97(1)	16,92	16,16	5,85	-3,81(1)	3,94(1)
CgZ2···CgR2	4,05(1)	7,59	18,46	14,30	-3,84(1)	3,93(1)
CgD···CgR1	3,79(1)	18,32	6,74	24,98	3,44(1)	3,76(1)
CgD···CgR2	3,96(1)	14,54	12,07	26,55	3,54(1)	3,88(1)
CgF···CgT1	4,61(1)	24,35	17,09	35,12	2,96(1)	4,14(1)
CgF···CgU1	4,56(1)	31,51	16,99	34,54	2,67(1)	4,21(1)

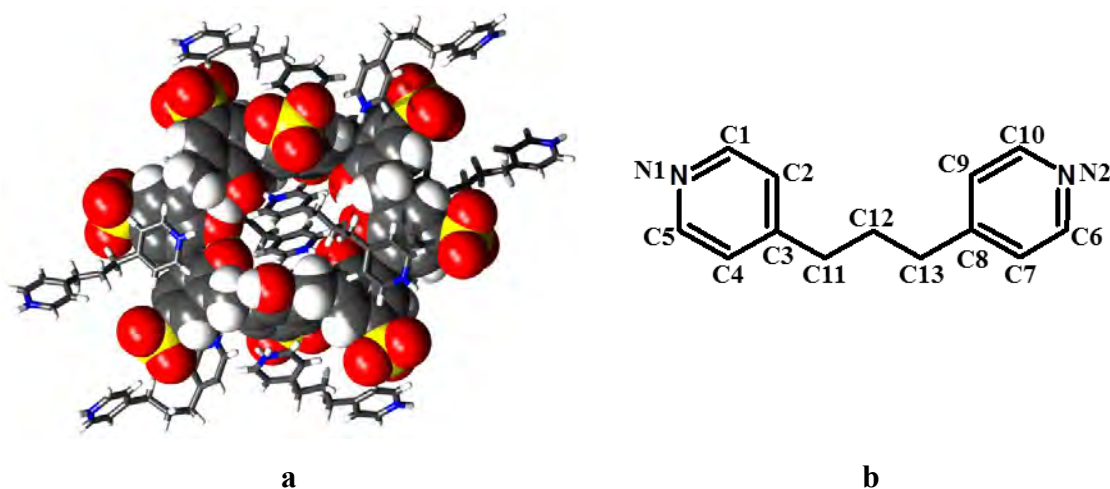
Operacje symetrii: (1) $1-x, -y, -z$; (2) $-x, -y, 1-z$; (3) $-x, 1-y, -z$; (4) $1-x, 1-y, 1-z$.

CgI – środek ciężkości pierścienia I; α – kąt dwuścienny pomiędzy płaszczyznami pierścieni I i J (°); β – kąt pomiędzy wektorem CgI···CgJ i normalną do płaszczyzny pierścienia I (°); γ – kąt pomiędzy wektorem CgI···CgJ i normalną do płaszczyzny pierścienia J (°); Cg···Cg – odległość pomiędzy centroidami pierścieni (Å); CgI perp. – odległość pomiędzy CgI a płaszczyzną pierścienia J (Å); CgJ perp. – odległość pomiędzy CgJ a płaszczyzną pierścienia I (Å); $\perp d(\text{H}\cdots\pi)$ – odległość pomiędzy atomem H a płaszczyzną pierścienia.

Kationy **BPP** (X) i (Y/V), które wchodzi w skład dwóch krystalograficznie niezależnych kompleksów inkluzyjnych tworzą swoistego rodzaju dimery (Rys. 121b). Jony gościa leżą po obu stronach luki makrocyklicznej kaliksarenu i ich pierścienie pirydynowe poprzez lukę makrocykliczną oddziałują ze sobą za pomocą wiązania CgX1···CgX1 (CgY1···CgY1 w symetrycznie niezależnym kompleksie). Odległości między płaszczyznami pierścieni pirydynowych wynoszą 3,619(2) Å (X—X)

i 3,354(2) Å (Y–Y). Podobny sposób samoorganizowania się cząsteczek gościa i gospodarza był obserwowany w kompleksie niepodstawionego kaliks[8]arenu z pirydyną.¹⁴⁵

Supramolekularny kompleks gość-gospodarz oddziałuje z pozostałymi kationami **BPP** obecnymi w kryształach poprzez oddziaływania van der Waalsa. Obserwuje się wzajemne dopasowanie pomiędzy konformacją anionu gospodarza a konformacjami jonów gościa w kryształach **C8S–BPP1** (Rys. 123a). Kationy **BPP** przyjmują różną konformację w zależności od ich położenia w strukturze. Wartości kątów torsyjnych C3–C11–C12–C13 oraz C11–C12–C13–C8 jonów **BPP** (Rys. 123b) przedstawia Tabela 39.



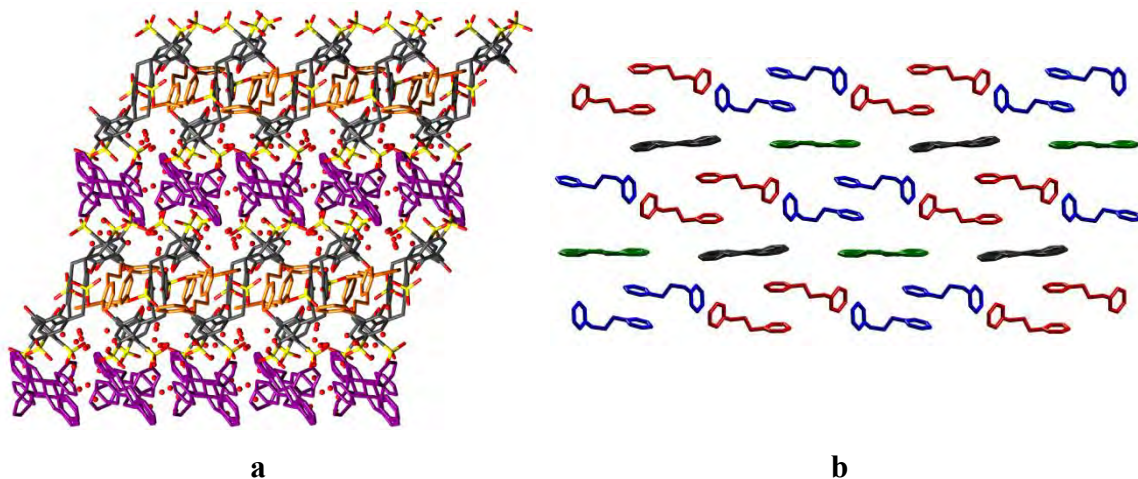
Rys. 123. (a) Wzajemne dopasowanie konformacji jonów **C8S** i **BPP** w strukturze **C8S–BPP1**. (b) Schemat numeracji atomów w **BPP**.

Tabela 39. Wartości kątów torsyjnych C3–C11–C12–C13 oraz C11–C12–C13–C8 w jonach **BPP**.

C3X–C11X–C12X–C13X	179(2)	C11X–C12X–C13X–C8X	176(2)
C3Y–C11Y–C12Y–C13Y	169(3)	C11Y–C12Y–C13Y–C8Y	-168(3)
C3V–C11V–C12V–C13V	-89(4)	C11V–C12V–C13V–C8V	-164(3)
C3Z–C11Z–C12Z–C13Z	-82(3)	C11Z–C12Z–C13Z–C8Z	-175(2)
C3W–C11W–C12W–C13W	-179(3)	C11W–C12W–C13W–C8W	-63(4)
C3Q–C11Q–C12Q–C13Q	177(3)	C11Q–C12Q–C13Q–C8Q	78(4)
C3R–C11R–C12R–C13R	174(3)	C11R–C12R–C13R–C8R	-176(4)
C3T–C11T–C12T–C13T	139(5)	C11T–C12T–C13T–C8T	168(6)
C3U–C11U–C12U–C13U	-144(4)	C11U–C12U–C13U–C8U	-123(4)

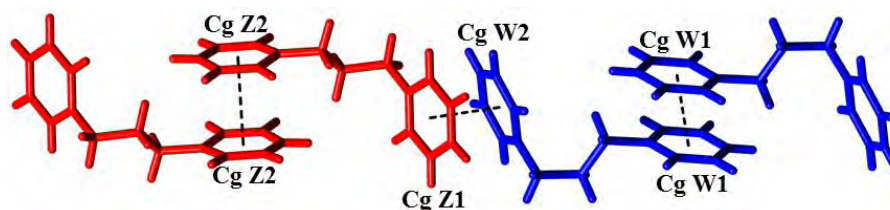
Jak pokazano na (Rys. 124) struktura kryształu **C8S–BPP1** charakteryzuje się typowym dwuwarstwowym upakowaniem, które było obserwowane po raz pierwszy dla soli sodowej *p*-sulfonowanego kaliks[4]arenu.¹⁴⁶ Jedna warstwa utworzona jest przez aniony **C8S** wraz z kationami **BPP** (X) i (Y/V) zaangażowanymi w tworzenie

kompleksów gość-gospodarz; natomiast w skład drugiej warstwy wchodzi pozostałe kationy **BPP** (Rys. 124b). Większość cząsteczek wody obecnej w kryształach, znajduje się pomiędzy warstwami w pobliżu grup sulfonowych **C8S**. Cząsteczki wody odgrywają pomocniczą rolę przy tworzeniu struktury **C8S–BPP1** wiążąc warstwy między sobą.



Rys. 124. (a) Dwuwarstwowe upakowanie cząsteczek w kryształach **C8S–BPP1**, widok wzdłuż krystalograficznej osi $[001]$, kationy **BPP** wchodzące w skład kompleksu gość-gospodarz oznaczone są kolorem pomarańczowym, pozostałe kationy **BPP** fioletowym, cząsteczki wody są przedstawione jako czerwone kulki. (b) Upakowanie kationów **BPP** w warstwie oznaczonej na rysunku *a* kolorem fioletowym; kationy symetrycznie niezależne oznaczone są różnymi kolorami, cząsteczki wody zostały pominięte ze względu na czytelność rysunku.

Kationy **BPP**, które nie wchodzi w skład kompleksu gość-gospodarz w kryształach **C8S–BPP1** (Rys. 124b) oddziałują między sobą bezpośrednio poprzez π -stacking oraz pośrednio poprzez wiązania wodorowe $N-H\cdots O$ tworzone z cząsteczkami wody znajdującymi się w warstwie. Dwa symetrycznie niezależne kationy **BPP** (W/Q) i (Z) (oznaczone kolorem niebieskim i czerwonym na Rys. 124b) przyjmują konformację *gauche-anti*, ze względu na położenie pierścieni pirydynowych względem dwóch wiązań $C(sp^3)-C(sp^3)$ mostka propylenowego. Tworzą one centrosymetryczne dimery poprzez wiązania $CgW1\cdots CgW1$ i $CgZ2\cdots CgZ2$ (odpowiednio, dla dimeru niebieskiego i czerwonego). Następnie oddziałują również poprzez wiązanie $CgZ1\cdots CgW2$ (Rys. 125), (Tabela 38).



Rys. 125. Oddziaływania π - π pomiędzy kationami **BPP** (Z) i **BPP** (W).

Symetryczne niezależne jony **BPP** (W/Q) i (Z) tworzą wzdłuż krystalograficznej osi [-101] nieskończone wstęgi. Pomiedzy wstęgami znajdują się dwa inne, symetrycznie niezależne kationy **BPP** (R) i (T/U) oznaczone na (Rys. 124b) kolorem szarym i zielonym. Jony **BPP** (R) i (T/U) są płaskie i leżą na krystalograficznym centrum symetrii. Oddziałują one poprzez słabe oddziaływania π - π z kationami **BPP** (W/Q) i (Z) tworzącymi wstęgę.

4.3.3 Podsumowanie: struktury **C8S-BPE1**, **C8S-BPP1**

Struktury soli organicznych *p*-sulfonowanego kaliks[8]arenu z giętkimi cząsteczkami gości takimi jak **BPE** i **BPP**, różniącymi się od siebie jedynie brakiem/obecnością jednego atomu węgla w mostku pomiędzy pierścieniami pirydynowymi, wykazują znaczące różnice. Kompleks **C8S** z 1,2-bis(4-pirydylo)-etanem ma strukturę kanałową z sześcioma różnych wzajemnie połączonymi kanałami, podczas gdy związek supramolekularny **C8S** i 1,3-bis(4-pirydylo)-propanu wykazuje typowe upakowanie dwuwarstwowe. W obydwu kryształach występują kompleksy inkluzyjne gość-gospodarz 2:1, jednak w przypadku kompleksu **C8S-BPE1** inkluzja stabilizowana jest głównie oddziaływaniami π - π , natomiast w kompleksie **C8S-BPP1** za pomocą wiązania wodorowego N-H \cdots O. Cząsteczki gościa w obydwu związkach są dwuprotonowane i przybierają kilka różnych konformacji dopasowując się do kształtu anionu gospodarza. *p*-Sulfonowany kaliks[8]aren także dostosowuje swoją konformację do kształtu jonów **BPE** i **BPP** i przyjmuje dwie różne nieopisywane dotąd konformacje: podwójnego stożka oraz „up-flat-down”. Na przykładzie struktur **C8S-BPE1** i **C8S-BPP1** pokazano, że niewielka zmiana w budowie cząsteczki gościa może odgrywać znaczną rolę w samoorganizowaniu się jonów i cząsteczek w kompleksie.

4.3.4 Struktura krystaliczna *p*-sulfonowanego kaliks[8]arenu z 1,10-fenantroliną – C8S–Phen1

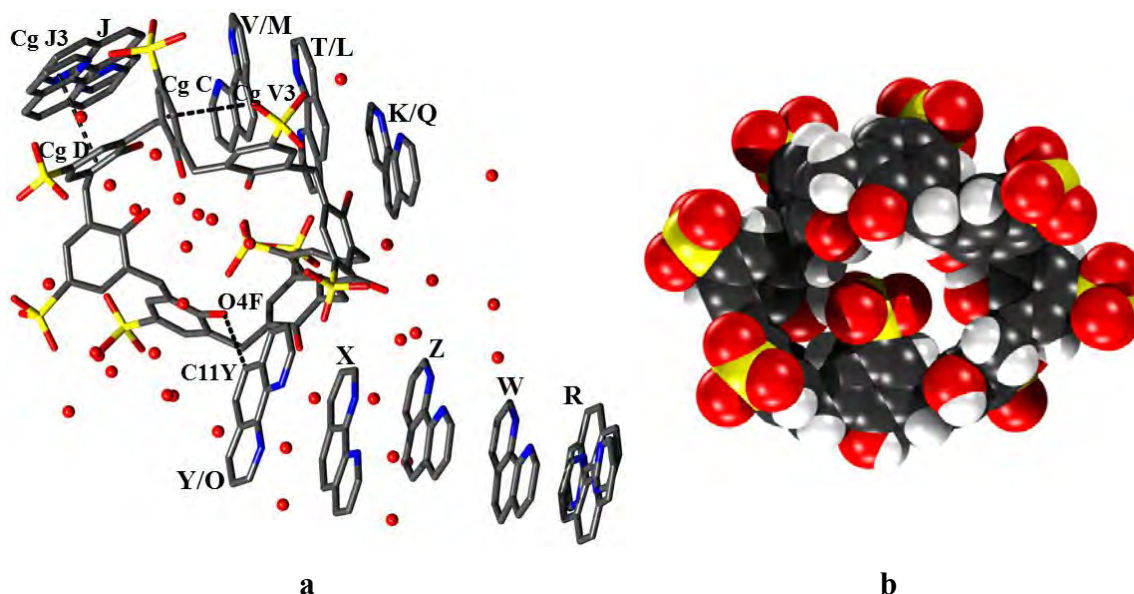
Kryształy kompleksu **C8S–Phen1** otrzymano z mieszaniny rozpuszczalników metanol/woda. Podstawowe dane krystalograficzne struktury przedstawia Tabela 40.

Tabela 40. Podstawowe dane krystalograficzne i eksperymentalne oraz końcowe parametry udokładnienia struktury C8S–Phen1.

Wzór chemiczny	$C_{56}H_{40}O_{32}S_8^{8-} \cdot 8C_{12}H_9N_2^+ \cdot 15H_2O$	
Masa cząsteczkowa	3201,30	
Temperatura	100(2) K	
Długość fali	0,71073 Å	
Układ krystalograficzny	trójskośny	
Grupa przestrzenna	$P\bar{1}$	
Parametry komórki elementarnej	$a = 18,0000(9)$ Å	$\alpha = 76,131(2)^\circ$
	$b = 18,933(1)$ Å	$\beta = 71,402(3)^\circ$
	$c = 28,187(2)$ Å	$\gamma = 86,574(3)^\circ$
Objętość komórki elementarnej V	8837,5(9) Å ³	
Liczba cząstek w komórce elementarnej Z	2	
Gęstość obliczona	1,203 Mg·m ⁻³	
Współczynnik absorpcji	0,179 mm ⁻¹	
$F(000)$	3340,0	
Wielkość kryształu	0,60 × 0,35 × 0,28 mm	
Zakres kąta θ	2,76 do 18,84°	
Zakres wskaźników hkl	$-16 \leq h \leq 15, -17 \leq k \leq 17, -25 \leq l \leq 25$	
Liczba refleksów zmierzonych	48332	
Liczba refleksów niezależnych	13785 [$R_{int} = 0,2024$]	
Kompletność do kąta $\theta = 22,02^\circ$	99 %	
Poprawka na absorpcję	brak	
Metoda udokładniania parametrów	blokowo-diagonalna	
Liczba danych / ograniczeń / parametrów	13785/2899/2691	
Wskaźnik dopasowania ($GOOF$)	1,678	
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R = 0,220, wR = 0,485$	
R (wszystkie refleksy)	$R = 0,321, wR = 0,524$	
Współczynnik ekstynkcji	0,005(1)	
Maksimum i minimum gęstości elektronowej na końcowej różnicowej mapie	0,69 i -0,50 e·Å ⁻³	

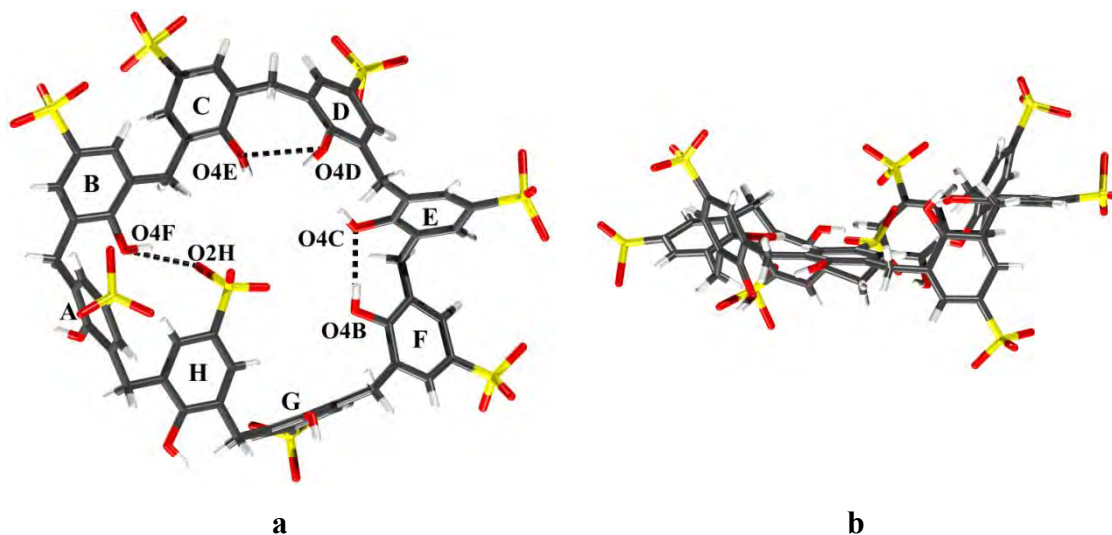
W części asymetrycznej komórki elementarnej kryształu **C8S–Phen1** (Rys. 126a) znajduje się jeden anion **C8S**, osiem jednoprotonowanych kationów fenantroliny oraz 15 cząsteczek wody. Struktura charakteryzuje się wysokim stopniem nieuporządkowania. Nieuporządkowane są prawie wszystkie cząsteczki wody oraz pięć z ośmiu grup sulfonowych kaliksarenu. Nieuporządkowanych jest także sześć jonów

Phen, z których cztery występują w dwóch orientacjach (Y/O), (V/M), (T/L), (K/Q), każda o współczynniku obsadzenia s.o.f. = 0,5, a dwa kationy **Phen** (R) i (J) położone są na centrum symetrii co wymusza obsadzenie połówkowe każdej z dwóch symetrycznie zależnych orientacji tych kationów.



Rys. 126. (a) Część asymetryczna komórki elementarnej kryształu C8S-Phen1. (b) Luka makrocykliczna C8S zablokowana przez grupę sulfonową kaliksarenu.

Anion *p*-sulfonowanego kaliks[8]arenu przyjmuje kolejną, nieopisywaną do tej pory konformację (Rys. 127).



Rys. 127. Nietypowa konformacja *p*-sulfonowanego kaliks[8]arenu w strukturze C8S-Phen1; widok z góry (a), widok z boku (b).

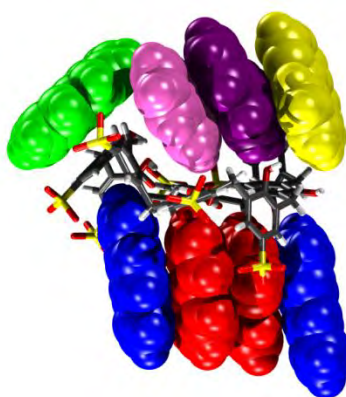
Konformacja ta, znacznie odbiega od popularnej „plisowanej pętli” oraz konformacji podwójnego stożka, które zostały wyróżnione jako dwie skrajne konformacje

8-członowych kaliksarenów.¹⁰¹ Jeden z sulfonowanych pierścieni grup fenolowych (H) kaliksarenu leży płasko w płaszczyźnie pierścienia makrocyklicznego z grupą sulfonową skierowaną do wnętrza kaliksarenu. Dwa sąsiadujące z nim pierścienie (A) i (G) zorientowane są antyrównoległe i prostopadle do pierścienia makrocyklicznego, pozostałe pierścienie są położone płasko, z grupami sulfonowymi skierowanymi na zewnątrz kaliksarenu. Taka konformacja powoduje, że luka wewnątrz kaliksarenu jest „zablokowana” przez grupę sulfonową pierścienia (H), poprzez autoinkluzyję grupy sulfonowej. Kąty nachylenia płaszczyzn pierścieni fenolowych do płaszczyzny odniesienia kaliksarenu przedstawia Tabela 41.

Tabela 41. Kąty dwuścienne pomiędzy płaszczyznami pierścieni grup fenolowych a płaszczyzną odniesienia C8S (płaszczyzna zdefiniowana przez atomy węgla grup metylenowych C8S) w kryształach C8S–Phen1.

Pierścień	Kąt(°)	Pierścień	Kąt(°)
A	73,92(5)	E	57,05(5)
B	26,90(5)	F	10,89(5)
C	52,79(5)	G	87,27(5)
D	52,92(4)	H	13,07(5)

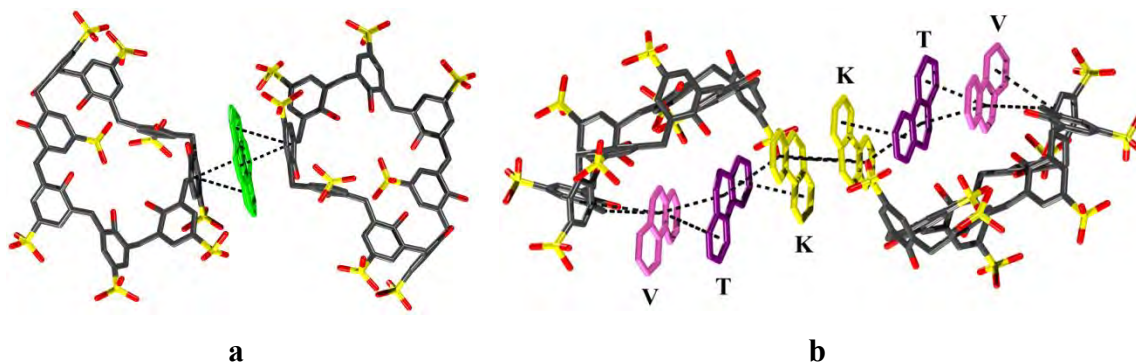
Konformacja anionu **C8S** stabilizowana jest przez wiązania wodorowe O4B–H4B1···O4C i O4D–H4D1···O4E pomiędzy atomami tlenu fenolowych grup hydroksylowych oraz wiązanie O4F–H4F1···O2H, którego donorem jest atom tlenu grupy hydroksylowej a akceptorem atom tlenu grupy sulfonowej **C8S** (Tabela 42). Na konformację przyjmowaną przez kaliksaren mają też wpływ oddziaływania pomiędzy anionem kaliksarenu a kationami **Phen** (Rys. 128).



Rys. 128. Kationy Phen X (niebieski), Y (czerwony), J (zielony), V(różowy), T (fioletowy), K (żółty) są położone w bezpośrednim sąsiedztwie anionu kaliksarenowego i wywierają wpływ na konformację C8S.

W kryształach **C8S–Phen1** opisana wyżej konformacja kaliksarenu uniemożliwia tworzenie się związku inkluzyjnego. Kationy **Phen** (J) są interkalowane pomiędzy dwa

sąsiednie kaliksareny i tworzą wiązanie $C7C-H7C2 \cdots CgJ3$ pomiędzy atomem węgla grupy metylenowej **C8S** a centroidem środkowego pierścienia **Phen**. Interkalację stabilizuje również oddziaływanie $\pi-\pi$ między pierścieniem aromatycznym **C8S** a kationem **Phen** (J) (Rys. 129a oraz Rys. 126a). Wybrane oddziaływania występujące w strukturze **C8S-Phen1** prezentuje Tabela 42.



Rys. 129. Kationy Phen interkalowane pomiędzy dwa sąsiednie aniony C8S; (a) pojedynczy kation Phen(J) (b) heksamer. Kationy Phen są nieuporządkowane; ze względu na czytelność rysunku pokazano tylko jedną orientację dla kationów V/M, T/L i K/Q.

Kationy **Phen** (K), poprzez krystalograficzne centrum symetrii tworzą równoległy dimer, w którym odległość międzypłaszczyznowa wynosi $3,72(4)$ Å. Dimer **Phen** (K) oddziałuje z jonami **Phen** (T) oraz (V) tworząc heksamer (Rys. 129b), w którym oszacowane odległości między centrosymetrycznymi π -stackingowymi płaszczyznami **Phen** wynoszą: (K-K) 3,5 Å, (K-T) 3,4 Å, (T-V) 3,2 Å. Heksamer jest zlokalizowany między dwoma anionami **C8S**. Zewnętrzny jon **Phen** (V), oddziałuje z kaliksarenem poprzez oddziaływanie $C7C-H7C1 \cdots CgV3$ pomiędzy atomem węgla grupy metylenowej **C8S** a centroidem środkowego pierścienia **Phen**, wiązanie wodorowe $C3V-H3V \cdots O3H$ pomiędzy atomem węgla nieprotonowanego pierścienia **Phen** i tlenem grupy sulfonowej kaliksarenu, a także tworzy oddziaływanie $\pi-\pi$ między pierścieniem aromatycznym **C8S** oraz środkowym i protonowanym pierścieniem kationu **Phen**. Natomiast kation **Phen** (T) oddziałuje z anionem kaliksarenowym za pomocą wiązania $C2T-H2T \cdots O3G$ występującego między atomem węgla nieprotonowanego pierścienia **Phen** a atomem tlenu grupy sulfonowej **C8S** oraz poprzez oddziaływanie $C11T-H11T \cdots O4A$ między atomem węgla środkowego pierścienia **Phen** a atomem tlenu grupy hydroksylowej **C8S**. Jon **Phen** (K) nie oddziałuje bezpośrednio z kaliksarenem.

Tabela 42. Wybrane oddziaływania w kryształach C8S–Phen1. (Pełny wykaz oddziaływań znajduje się w Aneksie w Tabeli 18).

Wiązania wodorowe (Å i °)				
$D-H\cdots A$	$d(D-H)$	$d(H\cdots A)$	$d(D\cdots A)$	$\angle(D-H\cdots A)$
O4A—H4A1 \cdots O1A1 ¹	0,84	2,39	2,82(3)	113
O4B—H4B1 \cdots O4C	0,84	2,02	2,86(2)	174
O4D—H4D1 \cdots O4E	0,84	2,65	2,89(2)	99
O4F—H4F1 \cdots O2H	0,84	1,94	2,71(2)	152
O4G—H4G1 \cdots O2G ²	0,84	1,91	2,74(2)	167
O4H—H4H1 \cdots O1B1 ¹	0,84	1,84	2,59(3)	149
N2X—H2X1 \cdots O5W	0,88	1,84	2,69(3)	163
N2Y—H2Y1 \cdots O22W	0,88	1,85	2,71(3)	163
N2O—H2O1 \cdots O32W	0,88	1,95	2,80(4)	163
N1Z—H1ZN \cdots O3B1 ¹	0,88	2,21	3,01(4)	151
N2W—H2W1 \cdots O2C1 ¹	0,88	2,38	3,10(3)	140
N2V—H2V1 \cdots O18W	0,88	1,79	2,51(5)	137
N2M—H2M1 \cdots O18W	0,88	2,09	2,91(5)	156
C7A—H7A1 \cdots O1A1 ¹	0,99	2,58	3,23(3)	124
C2T—H2T \cdots O3G ³	0,95	2,57	3,21(3)	124
C11T—H11T \cdots O4A ³	0,95	2,49	3,24(4)	136
C11Y—H11Y \cdots O4F ⁴	0,95	2,44	3,37(4)	166
C3V—H3V \cdots O3H	0,95	2,17	3,06(2)	156

Operacje symetrii: (1) 1-x,-y,1-z; (2) -x,1-y,1-z; (3) 1-x,1-y,1-z; (4) 1+x,y,z.

Oddziaływania X–H \cdots π (Å i °)

$C-H\cdots CgJ$	$d(H\cdots Cg)$	$\perp d(H\cdots \pi)$	γ	$\angle C-H\cdots Cg$	$d(C\cdots Cg)$	$\angle C-H, \pi$
C7C–H7C1 \cdots CgV3 ¹	3,00	2,76	22,98	121	3,61(2)	53
C7C–H7C2 \cdots CgJ3 ¹	2,85	2,82	8,59	148	3,73(2)	66

Oddziaływania $\pi\cdots\pi$ (Å i °)

$CgI\cdots CgJ$	$d(CgI\cdots CgJ)$	α	β	γ	CgI perp.	CgJ perp.
CgA \cdots CgA ³	3,98(2)	0	23,72	23,72	3,65(2)	3,65(2)
CgC \cdots CgV2 ¹	4,62(2)	6,8	32,75	38,18	3,63(2)	3,89(2)
CgC \cdots CgV3 ¹	4,48(2)	11,1	37,86	30,60	3,86(2)	3,54(2)
CgD \cdots CgJ1 ⁴	3,77(2)	3,7	20,14	23,78	-3,45(2)	3,54(2)
CgD \cdots CgJ1 ¹	4,81(2)	3,7	44,57	42,46	3,55(2)	3,42(2)
CgD \cdots CgJ2 ⁴	4,54(2)	7,4	45,08	41,37	-3,41(2)	3,21(2)
CgD \cdots CgJ2 ¹	4,20(2)	7,4	26,66	33,93	3,49(2)	3,76(2)
CgD \cdots CgJ3 ⁴	3,52(2)	6,6	18,56	11,94	-3,44(2)	3,34(2)
CgD \cdots CgJ3 ¹	4,62(2)	6,6	38,34	39,03	3,59(2)	3,63(2)
CgG \cdots CgG ⁵	3,69(2)	0	25,53	25,53	-3,33(2)	-3,33(2)
CgK1 \cdots CgK2 ¹	4,13(2)	6,1	30,35	26,67	3,70(2)	3,57(2)
CgK1 \cdots CgK3 ¹	4,71(2)	7,0	39,35	33,28	-3,93(2)	3,64(2)
CgK1 \cdots CgT1 ¹	3,58(2)	1,2	22,92	23,30	-3,29(2)	-3,30(2)
CgK1 \cdots CgT3 ¹	4,83(2)	1,5	46,48	46,24	-3,34(2)	-3,33(2)
CgK2 \cdots CgK3 ¹	4,00(2)	7,9	16,81	24,56	-3,64(2)	3,83(2)
CgK2 \cdots CgT1 ¹	4,25(2)	7,3	43,55	40,57	-3,23(2)	-3,08(2)
CgK2 \cdots CgT3 ¹	4,00(2)	5,2	32,88	34,17	-3,31(2)	-3,36(2)
CgK3 \cdots CgK3 ¹	3,91(2)	0	13,39	13,39	-3,80(2)	-3,80(2)
CgK3 \cdots CgT1 ¹	3,47(2)	7,7	18,48	25,86	-3,12(2)	3,29(2)
CgK3 \cdots CgT3 ¹	4,55(2)	5,6	42,89	44,59	-3,24(2)	3,34(2)
CgR1 \cdots CgW1	3,73(2)	6,9	26,50	19,73	-3,51(2)	3,34(2)
CgR1 \cdots CgW2 ⁷	3,41(2)	6,9	10,34	16,53	-3,26(2)	-3,35(2)
CgR1 \cdots CgW3	4,22(2)	6,9	34,59	33,71	-3,51(2)	3,48(2)

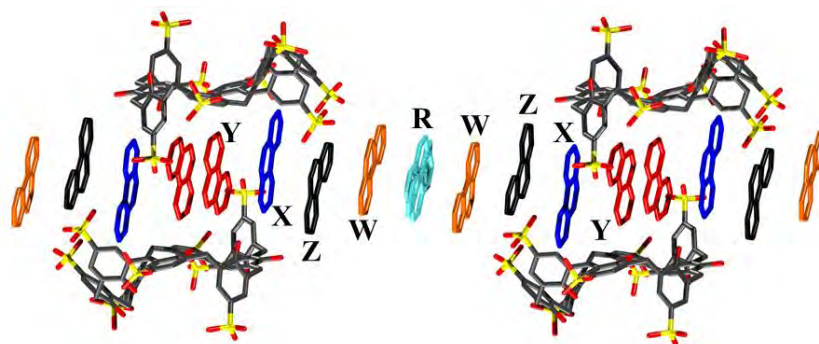
CgR1...CgW3 ⁷	4,28(2)	6,9	35,07	40,24	-3,26(2)	-3,50(2)
CgR2...CgW1	4,77(2)	2,2	46,75	44,54	-3,40(2)	3,27(2)
CgR2...CgW1 ⁷	3,71(2)	2,2	24,13	24,51	-3,38(2)	-3,39(2)
CgR2...CgW2	3,74(2)	2,2	23,99	24,37	-3,40(2)	3,41(2)
CgR2...CgW3	4,28(2)	2,2	39,07	37,27	-3,40(2)	3,32(2)
CgR2...CgW3 ⁷	3,76(2)	2,2	24,08	26,17	-3,38(2)	-3,43(2)
CgR3...CgW1	3,56(2)	2,0	19,40	19,76	-3,35(2)	3,35(2)
CgR3...CgW1 ⁷	4,63(2)	2,0	43,91	42,13	-3,43(2)	-3,33(2)
CgR3...CgW2	4,87(2)	2,0	44,98	46,60	-3,35(2)	3,45(2)
CgR3...CgW2 ⁷	3,88(2)	2,0	28,18	27,94	-3,43(2)	-3,42(2)
CgR3...CgW3	4,19(2)	2,0	35,04	37,04	-3,35(2)	3,43(2)
CgR3...CgW3 ⁷	3,52(2)	2,0	13,97	12,52	-3,43(2)	-3,41(2)
CgT1...CgV1	4,33(2)	7,9	38,34	32,53	-3,65(2)	3,40(2)
CgT2...CgV1	3,72(2)	8,9	22,48	31,22	-3,18(2)	3,44(2)
CgT2...CgV2	4,10(2)	5,9	42,17	44,51	-2,92(2)	3,04(2)
CgT2...CgV3	3,58(2)	6,4	26,72	27,73	-3,16(2)	3,20(2)
CgT3...CgV1	3,74(2)	6,6	22,94	27,14	-3,34(2)	3,45(2)
CgT3...CgV3	3,79(2)	2,8	31,10	28,57	-3,33(2)	3,24(2)
CgW1...CgZ1	3,90(2)	2,3	29,27	28,17	-3,44(2)	3,40(2)
Cg W1...CgZ2	4,07(2)	3,0	34,33	31,51	-3,47(2)	3,36(2)
Cg W1...CgZ3	3,58(2)	1,9	15,91	17,04	3,42(2)	3,44(2)
Cg W2...CgZ2	3,85(2)	3,0	29,18	32,17	-3,25(2)	3,36(2)
Cg W3...CgZ2	3,63(2)	3,0	22,39	23,02	-3,34(2)	3,36(2)
Cg W3...CgZ3	3,94(2)	1,9	29,24	30,45	-3,40(2)	3,44(2)
CgX1...CgY1 ⁶	3,59(2)	4,0	19,10	19,14	-3,39(2)	3,39(2)
CgX1...CgY2 ⁶	4,57(2)	5,8	41,44	44,69	-3,24(2)	3,42(2)
CgX1...CgY3 ⁶	3,73(2)	5,6	21,22	25,46	-3,37(2)	3,48(2)
CgX1...CgZ1	3,59(2)	3,0	18,29	20,51	3,36(2)	-3,41(2)
CgX1...CgZ2	4,59(2)	4,1	43,95	44,48	3,28(2)	-3,31(2)
CgX1...CgZ3	3,60(2)	1,9	21,00	21,60	3,35(2)	-3,36(2)
CgX2...CgY2 ⁶	4,64(2)	7,9	40,64	47,53	-3,13(2)	3,52(2)
CgX2...CgZ2	4,11(2)	3,0	35,26	32,67	3,46(2)	-3,36(2)
CgX2...CgZ3	4,39(2)	0,5	40,47	40,03	3,36(2)	-3,34(2)
CgX3...CgY1 ⁶	4,85(2)	4,6	47,17	46,10	-3,37(2)	3,30(2)
CgX3...CgY2 ⁶	3,64(2)	7,5	15,23	22,73	-3,36(2)	3,51(2)
CgX3...CgY3 ⁶	4,20(2)	6,1	34,13	37,59	-3,33(2)	3,48(2)
CgX3...CgZ1	4,76(2)	3,4	43,19	46,35	3,28(2)	-3,47(2)
CgX3...CgZ2	4,54(2)	1,7	42,49	41,73	3,39(2)	-3,35(2)
CgX3...CgZ3	3,56(2)	1,1	19,31	20,00	3,35(2)	-3,36(2)
CgY1...CgY1 ²	3,98(2)	0	31,29	31,29	3,40(2)	3,40(2)
CgY1...CgY2 ²	4,03(2)	3,8	34,06	30,23	3,48(2)	3,34(2)
CgY1...CgY3 ²	3,83(2)	1,6	27,82	26,22	3,43(2)	3,38(2)

Operacje symetrii: (1) 1-x,1-y,1-z; (2) 2-x,-y,1-z; (3) 1-x,-y,1-z; (4) -1+x,-1+y,1+z; (5) -x,1-y,1-z; (6) -1+x,y,z; (7) 1-x,1-y,-z.

CgI – środek ciężkości pierścienia I; α – kat dwuścienny pomiędzy płaszczyznami pierścieni I i J ($^{\circ}$); β – kat pomiędzy wektorem CgI...CgJ i normalną do płaszczyzny pierścienia I ($^{\circ}$); γ – kat pomiędzy wektorem CgI...CgJ i normalną do płaszczyzny pierścienia J ($^{\circ}$); Cg...Cg – odległość pomiędzy centroidami pierścieni (Å); CgI perp. – odległość pomiędzy CgI a płaszczyzną pierścienia J (Å); CgJ perp. – odległość pomiędzy CgJ a płaszczyzną pierścienia I (Å); $\perp d(H\cdots\pi)$ – odległość pomiędzy atomem H a płaszczyzną pierścienia.

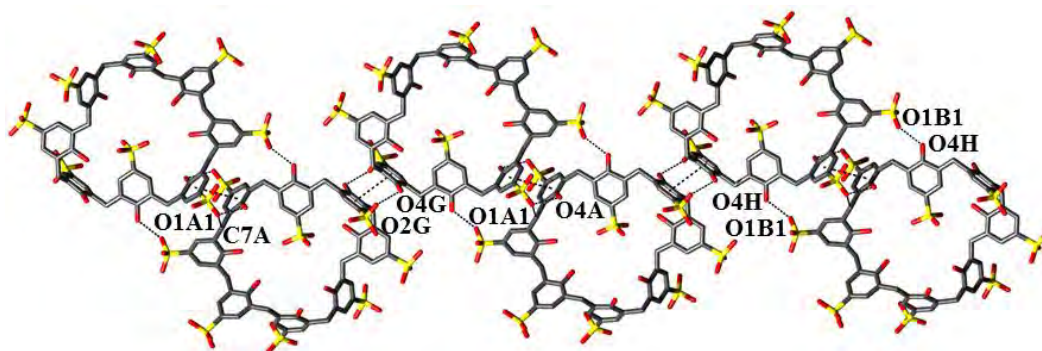
Pozostałe kationy fenantroliny oznaczone symbolami Y, X, Z, W, R tworzą nieskończony stos (Rys. 130) stabilizowany oddziaływaniami π - π , oszacowana odległość pomiędzy kationami **Phen** w stosie wynosi 3,4 Å. Kationy fenantroliny

wchodzące w skład stosu oddziałują z kaliksarenami poprzez wiązania wodorowe C–H···O i C–H··· π oraz oddziaływania π – π (Tabela 42). Podobna samoorganizacja kationów fenantroliny w stosy obserwowana była w strukturach **C4S/Phen**: [REFZAE], **C4S–Phen3** oraz **C4S–Phen4**.



Rys. 130. Stos złożony z kationów fenantroliny w strukturze **C8S–Phen1**.

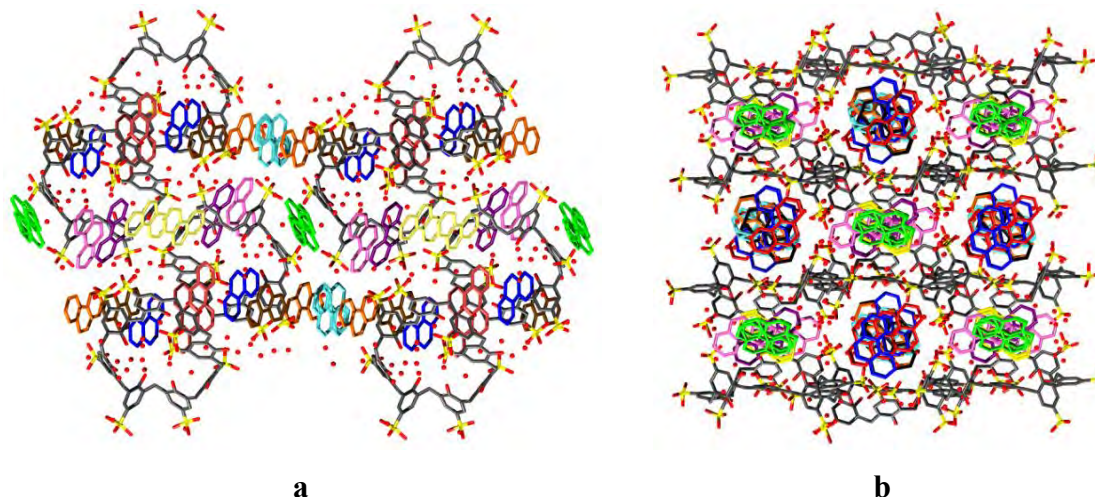
Każdy anion **C8S** oddziałuje bezpośrednio z dwoma kaliksarenami (Rys. 131) poprzez oddziaływania CgG···CgG i CgA···CgA pomiędzy pierścieniami aromatycznymi dwóch sąsiednich kaliksarenów oraz wiązania wodorowe O4H–H4H1···O1B1, O4A–H4A1···O1A1, O4G–H4G1···O2G, w których donorami są atomy tlenu grup hydroksylowych jednego kaliksarenu a akceptorami atomy tlenu grup sulfonowych sąsiedniego anionu **C8S**, a także poprzez wiązanie C7A–H7A1···O1A1 pomiędzy atomem węgla grupy metylenowej jednego kaliksarenu a atomem tlenu grupy sulfonowej sąsiedniego (Tabela 42). Aniony **C8S** ulegają samoorganizacji w podwójne taśmy, przedstawione na (Rys. 131). Pomiedzy sąsiednimi taśmami kaliksarenów nie występują oddziaływania.



Rys. 131. Sąsiednie aniony **C8S** oddziałujące poprzez wiązania π – π , O–H···O oraz C–H···O – budowa podwójnej taśmy.

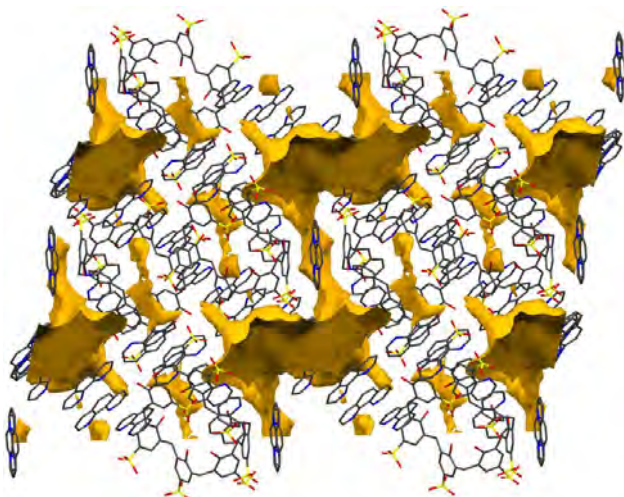
Upakowanie jonów i cząsteczek w kryształach **C8S–Phen1** wykazuje charakter zbliżony do warstwowego. Stosy fenantrolin oraz heksamery oddzielone są od siebie anionami **C8S** (Rys. 132). Struktura jest dość silnie uwodniona jednak nie można w niej

wyróżnić typowych warstw hydrofobowych lub hydrofilowych. Podobne upakowanie obserwowane było w kryształach **C4S–Phen3** oraz **C4S–Phen4**, jednak struktura **C8S–Phen1** jest bardziej „zwarta” ze względu na obecność silniejszych oddziaływań międzycząsteczkowych.



Rys. 132. Upakowanie jonów i cząsteczek w kryształach **C8S–Phen1**; (a) widok wzdłuż osi [010]; (b) widok wzdłuż osi [11-1].

W wyniku samoorganizacji anionów **C8S** i kationów **Phen**, w sieci krystalicznej **C8S–Phen1** tworzą się klatki o wymiarach około $16 \times 6 \times 6 \text{ \AA}$. Objętość dostępna dla cząsteczek rozpuszczalnika to 733 \AA^3 , co stanowi 8,3% objętości komórki elementarnej (Rys. 133).



Rys. 133. Klatki w sieci krystalicznej **C8S–Phen1**; widok wzdłuż osi [100]. Cząsteczki wody zostały pominięte w celu uzyskania przejrzystości rysunku.

Klatki wypełnione są cząsteczkami wody. Trzy ścianki wnętrza klatki utworzone są z hydrofobowych fragmentów kationów **Phen**, jedną ścianę stanowią grupy sulfonowe **C8S** oraz protonowane pierścienie kationów fenantroliny.

4.3.5 Struktura krystaliczna *p*-sulfonowanego kaliks[8]arenu z 1,10-fenantroliną – C8S–Phen2

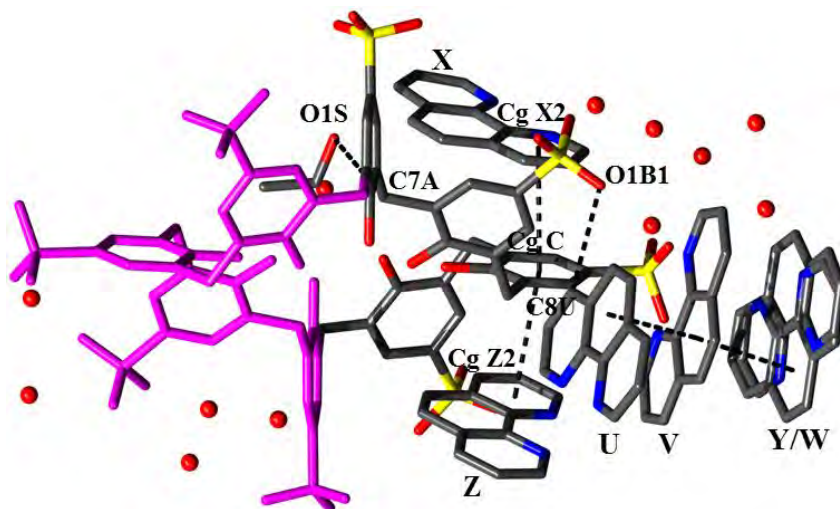
Kryształy kompleksu **C8S–Phen2** otrzymano z mieszaniny rozpuszczalników etanol/woda. Podstawowe dane krystalograficzne struktury zamieszczone są w Tabeli 43.

Tabela 43. Podstawowe dane krystalograficzne i eksperymentalne oraz końcowe parametry udokładnienia struktury C8S–Phen2.

Wzór chemiczny	$C_{56}H_{38}O_{32}S_8^{10-} \cdot 10C_{12}H_9N_2^+ \cdot 2C_2H_5OH \cdot 21H_2O$
Masa cząsteczkowa	3761,94
Temperatura	100(2) K
Długość fali	1,5418 Å
Układ krystalograficzny	jednoskośny
Grupa przestrzenna	<i>C2/c</i>
Parametry komórki elementarnej	$a = 34,8241(9)$ Å $b = 11,9401(2)$ Å $\beta = 98,010(3)^\circ$ $c = 41,747(1)$ Å
Objętość komórki elementarnej <i>V</i>	17189,2(7) Å ³
Liczba cząstek w komórce elementarnej <i>Z</i>	4
Gęstość obliczona	1,454 Mg·m ⁻³
Współczynnik absorpcji	1,773 mm ⁻¹
<i>F</i> (000)	7880,0
Wielkość kryształu	0,25 × 0,15 × 0,10 mm
Zakres kąta θ	4,55 do 72,04°
Zakres wskaźników <i>hkl</i>	$-42 \leq h \leq 25, -14 \leq k \leq 14, -51 \leq l \leq 50$
Liczba refleksów zmierzonych	56227
Liczba refleksów niezależnych	16682 [$R_{int} = 0,0429$]
Kompletność do kąta $\theta = 22,02^\circ$	100 %
Poprawka na absorpcję	multi-scan
Metoda udokładniania parametrów	pełnomacierzowa na F^2
Liczba danych / ograniczeń / parametrów	16682/359/1416
Wskaźnik dopasowania (<i>GOOF</i>)	1,203
<i>R</i> [$I > 2\sigma(I)$]	$R = 0,137, wR = 0,149$
<i>R</i> (wszystkie refleksy)	$R = 0,371, wR = 0,375$
Współczynnik ekstynkcji	0
Maksimum i minimum gęstości elektronowej na końcowej mapie różnicowej	0,89 i -0,64 e·Å ⁻³

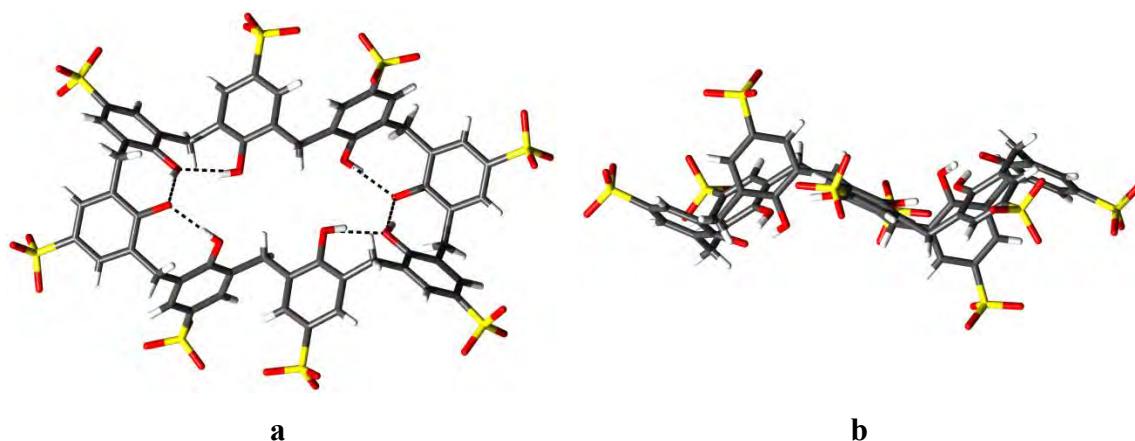
W części asymetrycznej komórki elementarnej struktury **C8S–Phen2** (Rys. 134) znajduje się połowa anionu **C8S** z trzema nieuporządkowanymi grupami sulfonowymi, pięć jednoprotonowanych kationów fenantroliny, jedna cząsteczka etanolu oraz 10,5 cząsteczek wody. W strukturze, jeden kation **Phen** (Y/W) jest nieuporządkowany,

współczynniki obsadzenia każdej z dwóch pozycji tego kationu wynoszą s.o.f. = 0,79 (Y) i 0,21 (W). Nieuporządkowane są również 4,5 cząsteczki wody.

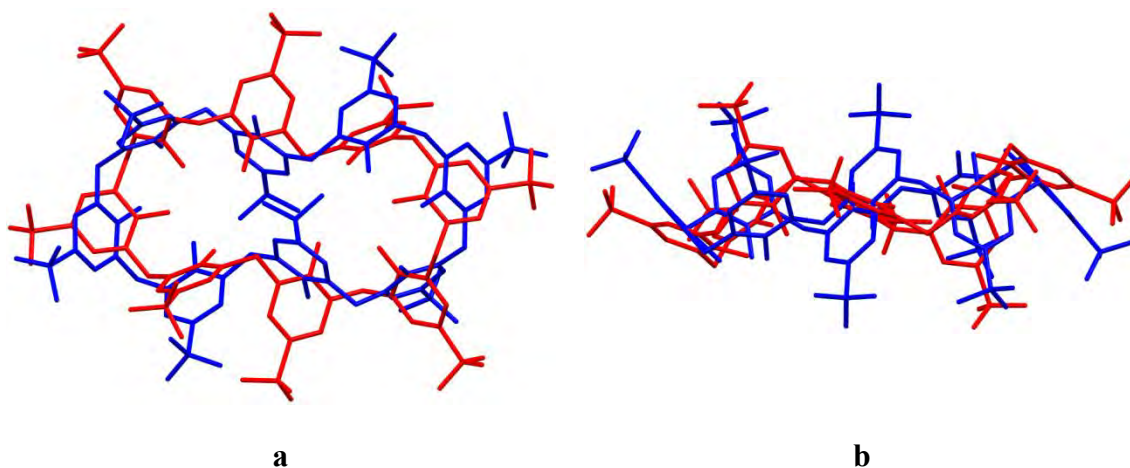


Rys. 134. Część asymetryczna komórki elementarnej struktury C8S–Phen2. Kolorem fukcji zaznaczony jest fragment cząsteczki nienależący do części niezależnej komórki elementarnej.

Obecność cząsteczek wody oraz jednego atomu tlenu grupy sulfonowej C8S w pobliżu atomów azotu kationów fenantroliny, w odległościach typowych dla wiązań wodorowych wskazuje, że wszystkie cząsteczki fenantroliny są jednoprotowane. Bilans ładunków w komórce elementarnej wskazuje na deprotonację dwóch grup hydroksylowych kaliksarenu. Świadczy o tym bardzo krótka odległość pomiędzy atomami tlenu grup fenolowych O4C i O4D (2,477(5) Å) wskazująca na obecność wiązania wodorowego wspomaganego ładunkiem. Anion C8S położony jest na krystalograficznym środku inwersji i przyjmuje centrosymetryczną konformację (Rys. 135) zbliżoną do odwróconego podwójnego częściowego stożka, jednak różni się od konformacji *p*-sulfonowanego kaliks[8]arenu obserwowanej w strukturach [LUKBUP]¹⁰⁰ oraz [QULJUD],¹⁴⁷ [QULJUD01],¹⁴⁷ [QULKAK]¹⁴⁷ i [VERBEA].¹⁰¹ Superpozycję konformacji *p*-sulfonowanego kaliks[8]arenu ze struktur C8S–Phen2 oraz VERBEA przestawia (Rys. 136).

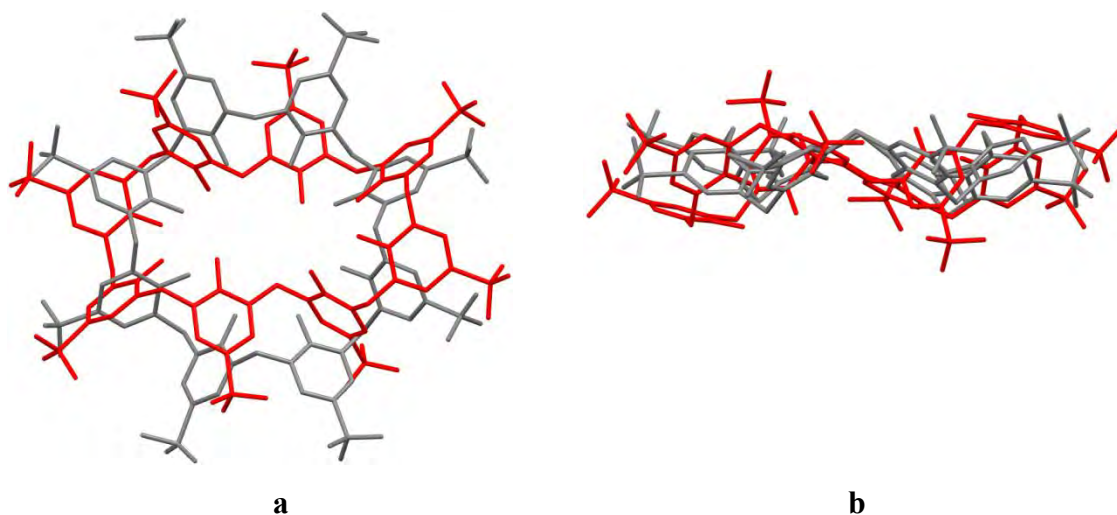


Rys. 135. Konformacja *p*-sulfonowanego kaliks[8]arenu w strukturze C8S–Phen2; widok z góry (a), widok z boku (b).



Rys. 136. Nałożenie konformacji odwróconego podwójnego częściowego stożka C8S ze struktury [VERBEA] (kolor niebieski) oraz konformacji kaliksarenu ze struktury C8S–Phen2 (kolor czerwony); widok z góry (a), widok z boku (b).

Dwa częściowe stożki utworzone przez kaliks[8]aren w kryształach **C8S–Phen2** położone są antyrównoległe względem siebie. Każdy częściowy stożek utworzony jest przez pierścienie (A, C i D), natomiast pierścienie fenolowe **C8S** oznaczone jako B są skierowane na zewnątrz makrocyklu, a ich płaszczyzny tworzą kąt $-36,73(2)^\circ$ z płaszczyzną odniesienia kaliksarenu. Pierścienie fenolowe leżące pomiędzy dwoma częściowymi stożkami pozostają w znacznej odległości od siebie nie zamykając tym samym wewnętrznej luki makrocyklicznej, co powoduje to, że konformację *p*-sulfonowanego kaliks[8]arenu w kryształach **C8S–Phen2** można porównać również do konformacji plisowanej pętli (Rys. 137).¹⁰¹



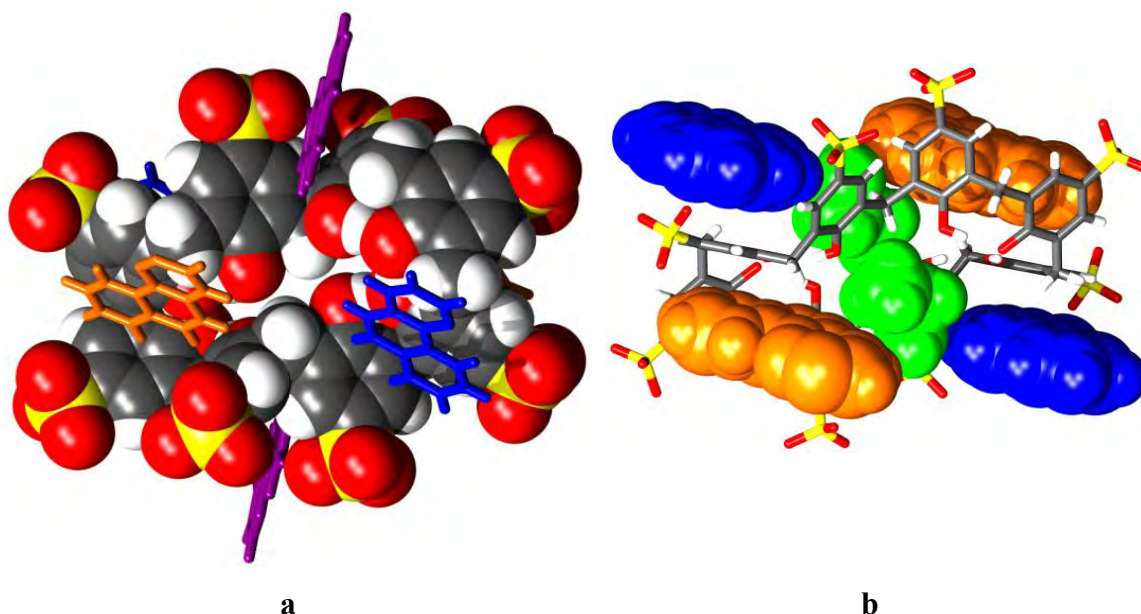
Rys. 137. Nalożenie konformacji plisowanej pętli C8S ze struktury [VERBAW]¹⁰¹ (kolor szary) oraz konformacji kaliksarenu ze struktury C8S-Phen2 (kolor czerwony); widok z góry (a), widok z boku (b).

Kąty nachylenia płaszczyzn pierścieni grup fenolowych do płaszczyzny odniesienia kaliksarenu przedstawia Tabela 44.

Tabela 44. Kąty dwusienne pomiędzy płaszczyznami pierścieni grup fenolowych a płaszczyzną odniesienia C8S (płaszczyzna zdefiniowana przez atomy węgla grup metylenowych C8S) w kryształ C8S-Phen2.

Pierścień	Kąt(°)
A	77,65(2)
B	36,73(2)
C	33,59(2)
D	37,87(2)

Konformacja jonu C8S w strukturze C8S-Phen2 stabilizowana jest przez wiązania wodorowe O4A-H4A1...O4D, O4B-H4B1...O4C, O4C-H4C1...O4D (Tabela 45) pomiędzy atomami tlenu fenolowych grup hydroksylowych, jak również przez aromatyczne, elektrostatyczne i hydrofobowe oddziaływania pomiędzy kaliksarenem a otaczającymi go kationami Phen (Rys. 138a). W anionie C8S, oprócz dwóch częściowych stożków można wyróżnić cztery „faldy” utworzone w wyniku skręcenia mostków metylenowych kaliksarenu. W „faldach” zlokalizowane są kationy Phen (X) lub (U) (Rys. 138a). Kationy Phen (Z) są zlokalizowane wewnątrz częściowych stożków.



Rys. 138. (a) Kationy Phen Z (kolor pomarańczowy) zlokalizowane w częściowych stożkach C8S oraz kationy Phen X (kolor niebieski) i U (kolor fioletowy) położone w „faldach” po obu stronach anionu kaliksarenowego mają wpływ na konformację C8S. (b) Kompleks inkluzyjno-addycyjny utworzony przez anion C8S, cztery kationy fenantroliny i dwie cząsteczki etanolu (kolor zielony).

Anion C8S wraz z czterema kationami (dwoma Phen (Z) i dwoma Phen (X)) oraz dwiema cząsteczkami etanolu tworzą kompleks inkluzyjno-addycyjny (Rys. 138b). Głębokość inkluzji kationu Phen (Z) wewnątrz częściowego stożka C8S mierzona jako odległość pomiędzy centroidem zainkludowanego protonowanego pierścienia fenantroliny a płaszczyzną odniesienia wynosi 3,782(6) Å, natomiast kąt między płaszczyzną kationu Phen (Z) a płaszczyzną odniesienia C8S wynosi 43,89(5)°. Kation Phen nie jest inkludowany równoległe do osi częściowego stożka tak, jak to miało miejsce w przypadku *p*-sulfonowanych kaliks[4]arenów (struktury C4S–Phen1, C4S–Phen3, C4S–Phen4, C4S–Phen5), lecz skośnie, podobnie jak w strukturach C6S–Phen1 i C6S–Phen2. Inkluzję kationów Phen (Z) w kryształach C8S–Phen2 stabilizują oddziaływania π – π CgC \cdots CgZ2 pomiędzy znajdującym się w luce heterocyklicznym protonowanym pierścieniem Phen a pierścieniem aromatycznym makrocyklu, oddziaływanie C7B–H7B1 \cdots CgZ3 pomiędzy atomem węgla grupy metylenowej C8S a środkowym pierścieniem kationu gościa, wiązania C8Z–H8Z \cdots CgD i C12Z–H12Z \cdots CgA pomiędzy atomami węgla należącymi do heterocyklicznego protonowanego i środkowego pierścienia Phen a pierścieniami C8S oraz jedno wiązanie wodorowe C6Z–H6Z \cdots O1C, którego donorem jest atom węgla należący do protonowanego pierścienia Phen a akceptorem jest atom tlenu grupy sulfonowej anionu

gospodarza. Kationy **Phen** (X) położone w „fałdach” anionu gospodarza oddziałują z nim za pomocą oddziaływań CgC...CgX2 i CgC...CgX3 pomiędzy pierścieniem aromatycznym **C8S** a znajdującym się w „fałdzie” kalikarenu heterocyklicznym protonowanym i środkowym pierścieniem **Phen**, C7C–H7C1...CgX3 pomiędzy atomem węgla grupy metylenowej **C8S** a środkowym pierścieniem kationu fenantroliny oraz C8X–H8X...CgB pomiędzy atomem węgla należącym do heterocyklicznego protonowanego pierścienia **Phen** a pierścieniem **C8S**. Odległość pomiędzy centroidem zainkludowanego w „fałdzie” protonowanego pierścienia **Phen** (X) a płaszczyzną odniesienia **C8S** wynosi 2,931(4) Å, natomiast kąt między płaszczyzną kationu **Phen** (X) a płaszczyzną odniesienia wynosi 38,80(5)°. Wchodząca w skład kompleksu inkluzyjno-addycyjnego cząsteczka etanolu oddziałuje z kaliksaremem za pomocą wiązania wodorowego C7A–H7A1...O1S występującego między atomem węgla grupy metylenowej **C8S** a atomem tlenu etanolu. Jon **Phen** (U) znajdujący się w „fałdzie” kaliksarenu oddziałuje z **C8S** jedynie poprzez dwa wiązania wodorowe C1U–H1U...O3B1 i C2U–H2U...O4A pomiędzy atomami węgla należącymi do heterocyklicznego protonowanego pierścienia **Phen** (U) a atomami tlenu grupy sulfonowej i hydroksylowej **C8S**. Wybrane oddziaływania obserwowane w strukturze **C8S–Phen2** prezentuje Tabela 45.

Tabela 45. Wybrane oddziaływania w kryształach **C8S–Phen2**. (Pełny wykaz oddziaływań znajduje się w Aneksie w Tabeli 19).

Wiązania wodorowe (Å i °)				
<i>D–H...A</i>	<i>d(D–H)</i>	<i>d(H...A)</i>	<i>d(D...A)</i>	<i><(D–H...A)</i>
O4A–H4A1...O4D ¹	0,84	1,81	2,628(8)	164
O4B–H4B1...O4C	0,84	1,87	2,685(7)	164
O4C–H4C1...O4D	0,84	1,68	2,477(8)	159
N2X–H2X1...O3C ²	0,88	1,97	2,772(9)	151
N2Z–H2Z1...O1W	0,88	1,91	2,705(9)	150
N1V–H1V1...O3W	0,88	1,91	2,73(1)	155
N1U–H1U1...O4W	0,88	1,97	2,80(1)	157
N2Y–H2YN...O13W	0,88	1,85	2,676(1)	155
N2W–H2W1...O14W	0,88	1,88	2,747(1)	167
C7A–H7A1...O1S	0,99	2,38	3,37(1)	174
C1U–H1U...O3B1	0,95	2,63	3,43(2)	142
C2U–H2U...O4A	0,95	2,69	3,27(2)	120
C6Z–H6Z...O1C ²	0,95	2,45	3,24(1)	141
C8U–H8U...O1B1	0,95	2,38	3,31(1)	167

Operacje symetrii: (1) $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, -z$; (2) $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$.

Oddziaływania X–H... π (Å i °)

<i>C–H...CgJ</i>	<i>d(H...Cg)</i>	$\perp d(H...Cg)$	γ	<i>< C–H...Cg</i>	<i>d(C...Cg)</i>	<i>< C–H, π</i>
C7B–H7B1...CgZ3	2,87	-2,78	14,16	136	3,643(9)	48
C3Y–H3Y...CgD ¹	2,94	-2,78	19,40	161	3,85(1)	84

C7C–H7C1…CgX3 ²	2,84	2,82	7,66	140	3,656(8)	43
C8X–H8X…CgB ³	2,89	-2,69	21,24	165	3,816(9)	59
C8Z–H8Z…CgD	2,66	2,65	6,45	151	3,526(8)	58
C12Z–H12Z…CgA ⁴	2,58	2,56	6,41	154	3,453(8)	58

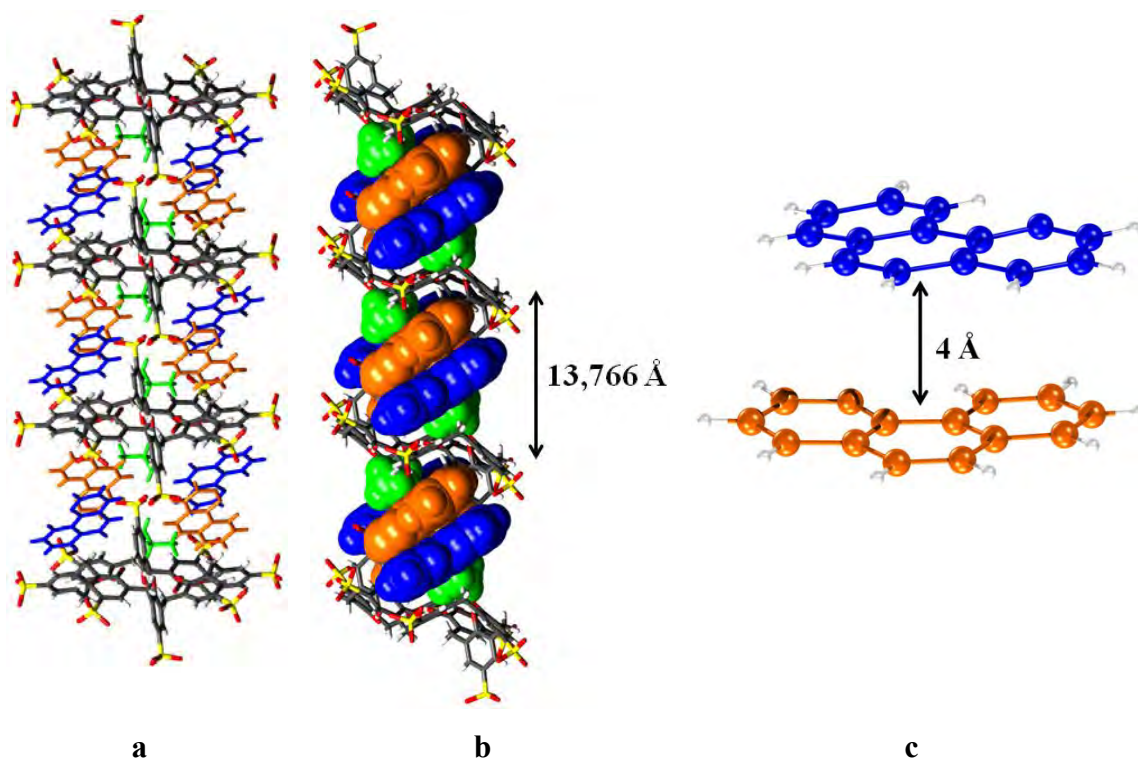
Oddziaływania $\pi \cdots \pi$ (Å i °)

CgI…CgJ	d(CgI…CgJ)	α	β	γ	CgI perp.	CgJ perp.
CgC…CgX2 ²	3,497(4)	4,0(4)	18,27	21,30	3,259(3)	-3,321(3)
CgC…CgX3 ²	4,763(5)	6,0(4)	42,30	48,30	3,168(3)	-3,523(4)
CgC…CgZ2	3,665(4)	8,7(4)	19,54	24,71	-3,330(3)	3,454(3)
CgU1…CgU2 ⁶	3,818(5)	0,6(4)	25,68	26,15	-3,427(3)	-3,441(4)
CgU1…CgU3 ⁶	3,687(5)	1,5(4)	22,30	22,56	-3,405(3)	-3,411(3)
CgU1…CgV3	4,901(5)	8,6(4)	45,61	44,81	-3,477(3)	3,428(3)
CgU2…CgU3 ⁶	4,411(5)	1,0(4)	39,04	39,33	-3,412(4)	-3,426(3)
CgU2…CgV1	4,719(5)	8,2(4)	48,71	40,64	-3,581(4)	3,114(3)
CgU2…CgV2	3,839(5)	8,2(4)	15,09	21,31	-3,576(4)	3,707(3)
CgU2…CgV3	3,730(5)	8,0(4)	23,37	16,28	-3,580(4)	3,424(3)
CgU3…CgU3 ⁶	3,597(5)	0	18,14	18,14	-3,418(3)	-3,418(3)
CgU3…CgV1	4,269(5)	7,2(4)	42,05	37,95	-3,366(3)	3,170(3)
CgU3…CgV3	3,644(5)	7,0(4)	19,24	22,28	-3,372(3)	3,440(3)
CgV1…CgY1	3,618(6)	8,0(5)	21,39	29,28	-3,156(3)	3,369(5)
CgV1…CgY3	4,585(6)	8,3(5)	40,48	46,57	-3,152(3)	3,487(5)
CgV2…CgY2	3,660(7)	9,1(6)	28,46	19,42	-3,451(3)	3,217(6)
CgV2…CgY3	3,764(6)	8,7(5)	21,94	23,36	-3,456(3)	3,492(5)
CgV3…CgY1	3,698(6)	8,0(5)	24,55	20,83	-3,456(3)	3,363(5)
CgV3…CgY2	4,566(7)	8,6(6)	44,75	40,25	-3,485(3)	3,242(6)
CgV3…CgY3	3,621(6)	8,3(5)	15,58	17,36	-3,456(3)	3,488(5)
CgX1…CgZ2	3,594(5)	2,1(4)	5,28	3,22	3,588(3)	-3,580(3)
CgX1…CgZ3	4,413(5)	3,5(4)	38,02	35,04	3,614(3)	-3,477(3)
CgX2…CgZ1	4,580(5)	8,4(4)	44,37	45,26	3,224(4)	-3,274(3)
CgX3…CgZ1	3,964(5)	6,2(4)	33,66	29,51	3,450(4)	-3,299(3)
CgX3…CgZ2	4,133(5)	2,8(4)	29,81	32,35	3,491(4)	-3,586(3)
CgX3…CgZ3	3,908(5)	4,1(4)	25,77	27,83	3,456(4)	-3,519(3)
CgY1…CgY1 ⁵	3,955(7)	7	30,92	30,92	3,393(5)	3,393(5)
CgY1…CgY2 ⁵	4,078(7)	6,6(7)	31,13	33,83	3,388(5)	3,491(6)
CgY1…CgY3 ⁵	3,785(7)	6,5(6)	19,49	25,96	3,403(5)	3,568(5)
CgY3…CgY3 ⁵	3,999(7)	6	27,15	27,15	3,558(5)	3,558(5)

Operacje symetrii: (1) $-1/2+x, 1/2+y, z$; (2) $x, -1+y, z$; (3) $x, 1+y, z$; (4) $1/2-x, 1/2-y, -z$; (5) $-x, y, 1/2-z$; (6) $-x, 1-y, -z$.

CgI – środek ciężkości pierścienia I; α – kąt dwuścienny pomiędzy płaszczyznami pierścieni I i J (°); β – kąt pomiędzy wektorem CgI…CgJ i normalną do płaszczyzny pierścienia I (°); γ – kąt pomiędzy wektorem CgI…CgJ i normalną do płaszczyzny pierścienia J (°); Cg…Cg – odległość pomiędzy centroidami pierścieni (Å); CgI perp. – odległość pomiędzy CgI a płaszczyzną pierścienia J (Å); CgJ perp. – odległość pomiędzy CgJ a płaszczyzną pierścienia I (Å); $\perp d(H \cdots \pi)$ – odległość pomiędzy atomem H a płaszczyzną pierścienia.

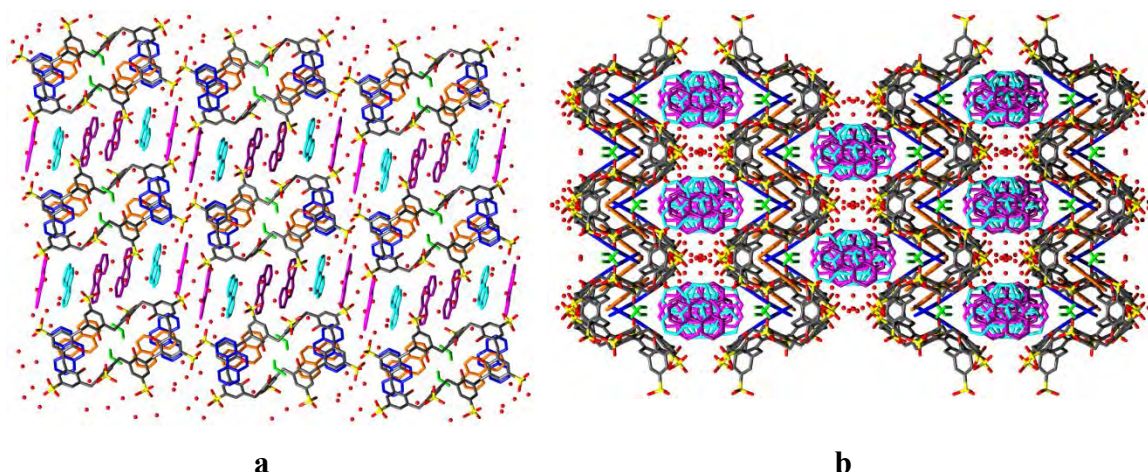
Kationy **Phen** (X) i (Z) tworzą dimery (Rys. 139c) umieszczone w polimerycznym układzie pseudokapsulek tworzonych przez sąsiednie kaliksareny (Rys. 139 a i b). Jony **Phen** (X) i (Z) w dimerze obrócone są względem siebie o 43°. Każdy dimer stabilizowany jest za pomocą oddziaływań π – π występujących pomiędzy pierścieniami jonów **Phen**, odległości pomiędzy centroidami ich pierścieni znajdują się w przedziale od 3,594(5) Å do 4,580(5) Å.



Rys. 139. (a, b) Kolumna utworzona przez polimer inkluzyjno-addycyjny zawierający w swym wnętrzu dwa dimery Phen oraz dwie cząsteczki etanolu; (a) model patyczkowy; (b) model czaszowy; (c) π -stacking pomiędzy kationami Phen (X) i (Z) tworzącymi dimer znajdujący się w pseudokapsułce struktury C8S-Phen2.

Wysokość jednostki polimeru inkluzyjno-addycyjnego, w strukturze C8S-Phen2 wynosi 13,766 Å. Polimer ten tworzy kolumny zlokalizowane wzdłuż krystalograficznej osi [010] (Rys. 139a i b). Podobne motywy strukturalne obserwowane były w kryształach C6S-Phen1, C6S-Phen2 i TIKVIT jednak jednostki polimeru inkluzyjnego tworzonego przez *p*-sulfonowany kaliks[6]aren są mniejsze i mieszczą w swym wnętrzu tylko pojedynczy dimer Phen.

Pozostałe trzy kationy Phen (U), (V) i (Y/W) obecne w kryształach C8S-Phen2 tworzą wzdłuż krystalograficznej osi [001] stosy Phen stabilizowane oddziaływaniami π - π . Oszacowane odległości między π -stackingowymi płaszczyznami Phen wynoszą: (V-U) 3,4 Å, (V-Y) 3,4 Å, (Y-Y) 3,4 Å, (U-U) 3,4 Å. Stosy wraz z cząsteczkami wody stanowią oddzielne warstwy w strukturze (Rys. 140). Jony Phen wchodzące w skład stosu oddziałują z kaliksarenami poprzez oddziaływania C-H \cdots O (Phen (U)) i π - π (Phen (Y/W)). Podobna samoorganizacja kationów fenantroliny w stosy ma miejsce w strukturach C4S-Phen3, C4S-Phen4, C8S-Phen1 i REFZAE. W kryształach C8S-Phen2, nie ma bezpośrednich oddziaływań pomiędzy anionami C8S.



Rys. 140. Upakowanie jonów i cząsteczek w kryształach C8S–Phen2; (a) widok wzdłuż krystalograficznej osi [010]; (b) widok wzdłuż osi [001]. Kationy Phen (U) zaznaczone są kolorem fioletowym, (V) kolorem błękitnym, (Y/W) kolorem fukcji.

Struktura **C8S–Phen2** posiada typowe dwuwarstwowe upakowanie. Jedna warstwa utworzona jest przez kolumny anionów **C8S** wraz z kationami **Phen** (X) i (Z) oraz cząsteczkami etanolu zaangażowanymi w tworzenie kompleksów inkluzyjno-addycyjnych; natomiast druga warstwa składa się z pozostałych kationów **Phen** tworzących stos oraz z cząsteczek wody. W strukturze nie obserwuje się wyraźnych warstw hydrofilowych i hydrofobowych. Większość cząsteczek wody obecnej w kryształach, znajduje się w pobliżu grup sulfonowych **C8S** wewnątrz klatek zlokalizowanych równolegle do stosów **Phen** (Rys. 140 b). Klatki te mają wymiary ok. $5,5 \times 8 \times 10 \text{ \AA}$ i są tworzone przez grupy sulfonowe **C8S** i heterocykliczne pierścienie fenantroliny.

4.3.6 Struktura krystaliczna *p*-sulfonowanego kaliks[8]arenu z 1,10-fenantroliną – C8S–Phen3

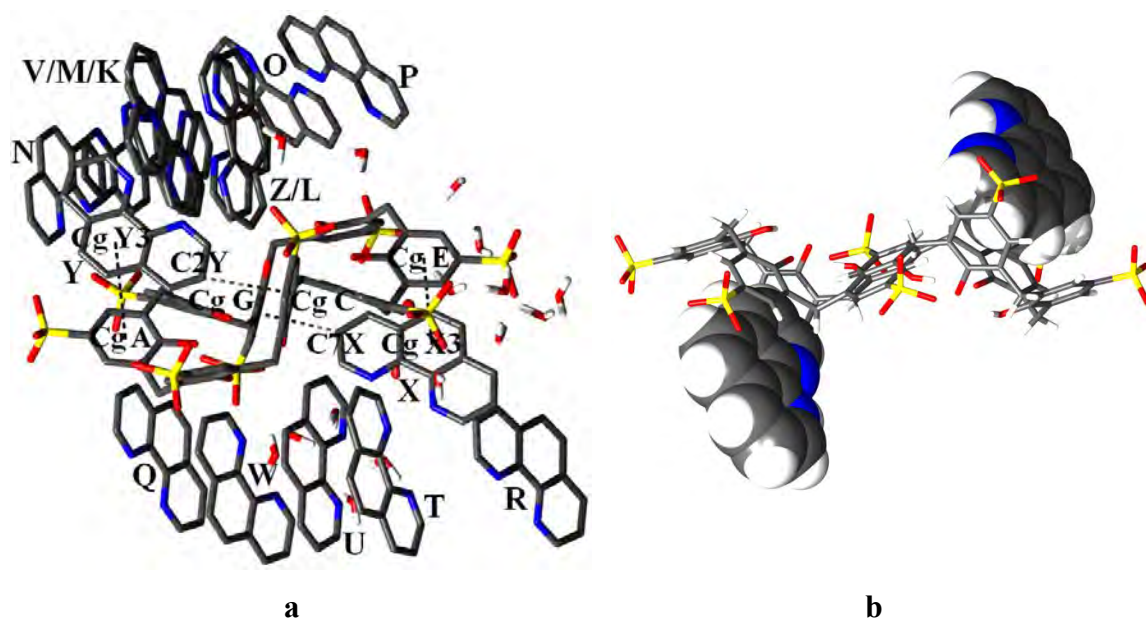
Kryształy **C8S–Phen3** otrzymane zostały w wyniku odparowania rozpuszczalnika z próbki zawierającej związek **C8S–Phen2**. Podstawowe dane krystalograficzne struktury zamieszczone są w Tabeli 46.

Tabela 46. Podstawowe dane krystalograficzne i eksperymentalne oraz końcowe parametry udokładnienia struktury C8S–Phen3.

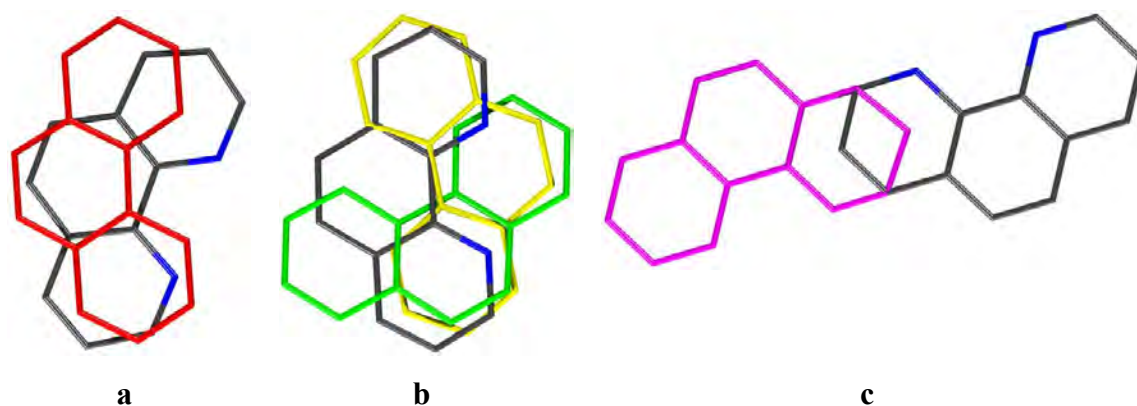
Wzór chemiczny	$C_{56}H_{36}O_{32}S_8^{11,5-} \cdot 11,5 C_{12}H_9N_2^+ \cdot 24 H_2O$
Masa cząsteczkowa	7987,31
Temperatura	100(2) K
Długość fali	1,5418 Å
Układ krystalograficzny	trójskośny
Grupa przestrzenna	$P\bar{1}$

Parametry komórki elementarnej	$a = 14,8749(4) \text{ \AA}$	$\alpha = 97,318(3)^\circ$
	$b = 20,9698(8) \text{ \AA}$	$\beta = 99,924(2)^\circ$
	$c = 30,2225(9) \text{ \AA}$	$\gamma = 95,529(3)^\circ$
Objętość komórki elementarnej V	9142,7(5)	
Liczba cząstek w komórce elementarnej Z	1	
Gęstość obliczona	1,450 Mg·m ⁻³	
Współczynnik absorpcji	1,712 mm ⁻¹	
$F(000)$	4177,0	
Wielkość kryształu	0,40 × 0,30 × 0,25 mm	
Zakres kąta θ	3,42 do 71,38°	
Zakres wskaźników hkl	-18 ≤ h ≤ 17, -16 ≤ k ≤ 25, -36 ≤ l ≤ 36	
Liczba refleksów zmierzonych	67527	
Liczba refleksów niezależnych	34692 [$R_{\text{int}} = 0,0340$]	
Kompletność do kąta $\theta = 22,02^\circ$	98 %	
Poprawka na absorpcję	multi-scan	
Metoda udokładniania parametrów	pełnomacierzowa na F^2	
Liczba danych / ograniczeń / parametrów	34692/1074/3170	
Wskaźnik dopasowania ($GOOF$)	0,946	
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R = 0,078$, $wR = 0,246$	
R (wszystkie refleksy)	$R = 0,098$, $wR = 0,261$	
Współczynnik ekstynkcji	0	
Maksimum i minimum gęstości elektronowej na końcowej mapie różnicowej	0,79 i -0,78 e·Å ⁻³	

W części asymetrycznej komórki elementarnej kryształu **C8S–Phen3** (Rys. 141 a) znajduje się jeden anion **C8S**, w którym cztery grupy sulfonowe są nieuporządkowane; 11,5 kationa fenantroliny oraz 24 cząsteczki wody, z czego 7 jest nieuporządkowanych. Trzy kationy **Phen** są nieuporządkowane (Rys. 142). Jeden występuje w strukturze w dwóch orientacjach (Z/L) o współczynnikach obsadzenia s.o.f = 0,69 i 0,31. Drugi występuje w trzech orientacjach (V/M/K) obróconych względem siebie w płaszczyźnie, o współczynnikach obsadzenia: 0,34; 0,33 i 0,33. Jon fenantroliny oznaczony literą (N) ma obsadzenie połówkowe, gdyż jest zlokalizowany na krystalograficznym środku inwersji.



Rys. 141. (a) Część asymetryczna komórki elementarnej kryształu C8S-Phen3; (b) kompleks inkluzyjny gość-gospodarz utworzony przez anion C8S i dwa kationy fenantroliny (X) i (Y).

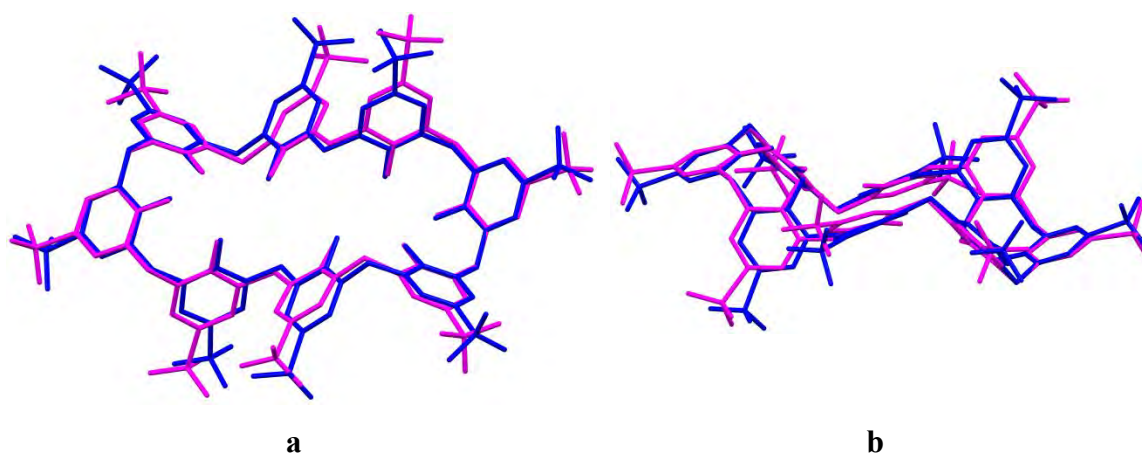


Rys. 142. Nieuporządkowane kationy fenantroliny w kryształ C8S-Phen3; (a) kation (Z/L) (L-kolor czerwony); (b) kation V/M/K (M-kolor żółty, K-kolor zielony); (c) kation N.

Obecność cząsteczek wody przy 10 atomach azotu jonów **Phen**, w odległościach typowych dla wiązań wodorowych sugeruje, że cząsteczki fenantroliny są jednoprotowane. W pobliżu atomów azotu nieuporządkowanych jonów **Phen** (V/M/K) oraz N, cząsteczki wody (nieuporządkowane) położone są nieco dalej; odległości N–O pomiędzy donorem i akceptorem wiązań wodorowych znajdują się w granicach 2,956(1) – 3,22(3) Å. W modelu założono protonowanie tych atomów azotu ze względu na obecność nieporządku. W celu zrównoważenia ładunków elektrycznych zakładamy, że połowa kaliksarenów posiada trzy deprotonowane grupy

hydroksylowe a druga połowa cztery deprotonowane grupy hydroksylowe. O deprotonacji grup –OH w cząsteczce kaliksarenu mogą świadczyć również krótkie odległości pomiędzy fenolowymi atomami tlenu: O4A i O4B (2,436(4) Å); O4E i O4F (2,448(4) Å); O4F i O4G (2,547(4) Å); O4C i O4B (2,558(4) Å). Nie było możliwe zlokalizowanie wszystkich atomów wodoru na mapie różnicowej Fouriera, ze względu dużą ilość atomów w części niezależnej komórki elementarnej oraz duży stopień nieuporządkowania struktury.

Anion **C8S** przyjmuje pseudocentrosymetryczną konformację podobną do odwróconego podwójnego częściowego stożka, bardzo zbliżoną do tej jaką zaobserwowano dla **C8S** w kryształach **C8S–Phen2** (Rys. 143).



Rys. 143. Konformacja *p*-sulfonowanego kaliks[8]arenu w kryształach **C8S–Phen3** (kolor fukcji). Nałożenie pseudocentrosymetrycznego anionu **C8S** ze struktury **C8S–Phen3** (kolor fukcji) na centrosymetryczny anion **C8S** ze struktury **C8S–Phen2** (kolor niebieski); widok z góry (a), widok z boku (b).

Każdy częściowy stożek tworzą trzy pierścienie grup fenolowych (A, B, C) oraz (E, F, G) natomiast dwie grupy fenolowe D i H znajdujące się pomiędzy częściowymi stożkami skierowane są na zewnątrz pierścienia makrocyklicznego, a ich płaszczyzny położone są pod kątem $-36,31(3)$ i $-38,68(3)^\circ$ w stosunku do płaszczyzny odniesienia kaliksarenu. Kąty nachylenia płaszczyzn pierścieni grup fenolowych do płaszczyzny odniesienia kaliksarenu przedstawia Tabela 47.

Tabela 47. Kąty dwusienne pomiędzy płaszczyznami pierścieni grup fenolowych a płaszczyzną odniesienia **C8S** (płaszczyzna zdefiniowana przez atomy węgla grup metylenowych **C8S**) w kryształach **C8S–Phen3**.

Pierścień	Kąt(°)	Pierścień	Kąt(°)
A	35,91(4)	E	33,51(4)
B	28,70(4)	F	31,96(4)
C	72,44(4)	G	67,26(4)
D	36,31(4)	H	38,68(4)

Wewnątrz każdego częściowego stożka **C8S** jest inkludowany jeden kation **Phen** (X) i (Y) (Rys. 141 b). Głębokość inkluzji kationów **Phen** mierzona jako odległość pomiędzy centroidami zainkludowanych nieprotonowanych pierścieni heterocyklicznych fenantroliny a płaszczyzną odniesienia **C8S** wynosi: 3,926(5) Å dla pierścienia **Phen** (X) i 3,979(5) Å dla pierścienia **Phen** (Y). Kąty między płaszczyzną osniesienia kaliksarenu a płaszczyznami kationów **Phen** (X) i (Z) wynoszą 40,87(3) i 46,82(3)°. Kationy **Phen** nie są zainkludowane pionowo w luce kaliksarenu lecz skośnie, podobnie jak w strukturach **C6S–Phen1**, **C6S–Phen2** i **C8S–Phen2**. Jednak wewnątrz luk w kryształach **C8S–Phen3** zlokalizowane są nieprotonowane pierścienie heterocykliczne podobnie jak w kryształach **C4S–Phen1** i **C4S–Phen2**, inaczej niż w przypadku struktur **C6S–Phen1**, **C6S–Phen2** i **C8S–Phen2**, w których zachodzi inkluzja dwóch pierścieni fenantroliny: heterocyklicznego protonowanego oraz środkowego. Kationy **Phen** (X) i (Y) są położone w lukach makrocyklicznych w taki sposób, że środkowy oraz heterocykliczny nieprotonowany pierścień **Phen** tworzą układ π -stackingowy poprzez oddziaływania CgA...CgY3, CgA...CgY1, CgE...CgX3, CgE...CgX2 (Tabela 48) z jednym z pierścieni częściowego stożka, oddziaływania te stabilizują kompleks inkluzyjny. Ponadto, pomiędzy **C8S** a inkludowanymi fenantrolinami występują oddziaływania C7X–H7X...CgG, C8X–H8X...CgF i C2Y–H2Y...CgC pomiędzy atomami węgla należącymi do heterocyklicznych nieprotonowanych pierścieni **Phen** a pierścieniami aromatycznymi **C8S** oraz wiązania wodorowe C1X–H1X...O3F, C2X–H2X...O1G, C3X–H3X...O1G, C6Y–H6Y...O1B1, C8Y–H8Y...O2C1, w których donorami protonu są atomy węgla należące do protonowanych pierścieni jonów **Phen** a akceptorami atomy tlenu grup sulfonowych cząsteczek gospodarza. Protonowane atomy azotu inkludowanych kationów fenantroliny, tworzą dodatkowo wiązania wodorowe N1X–H1XN...O6W i N2Y–H2YN...O7W z cząsteczkami wody. Wybrane oddziaływania występujące w strukturze **C8S–Phen3**, prezentuje Tabela 48.

Tabela 48. Wybrane oddziaływania w kryształach C8S–Phen3. (Pełny wykaz oddziaływań znajduje się w Aneksie w Tabeli 20).

Wiązania wodorowe (Å i °)				
<i>D–H...A</i>	<i>d(D–H)</i>	<i>d(H...A)</i>	<i>d(D...A)</i>	$\angle(D–H...A)$
O4B–H4B1...O4C	0,84	1,86	2,558(4)	139
O4F–H4F1...O4G	0,84	1,86	2,547(4)	138
N1X–H1XN...O6W	0,88	2,07	2,901(4)	156
N2Q–H2QN...O12W	0,88	1,99	2,806(6)	153
N2Z–H2ZN...O7W	0,88	2,02	2,869(7)	161
N1L–H1LN...O7W	0,88	2,27	2,893(8)	127

N1W—H1WN…O13W	0,88	1,87	2,732(5)	166
N2U—H2UN…O6W	0,88	2,12	2,866(5)	142
N1T—H1TN…O11W	0,88	2,00	2,858(5)	166
N2R—H2RN…O1D ¹	0,88	1,98	2,766(4)	149
N2Y—H2YN…O7W	0,88	1,94	2,760(5)	154
N1P—H1PN…O1W ²	0,88	1,85	2,659(4)	151
N2O—H2ON…O9W ³	0,88	1,91	2,696(6)	148
N1V—H1VN…O32W	0,88	2,16	3,02(2)	166
N2M—H2MN…O28W	0,88	2,27	3,12(3)	160
N1K—H1KN…O34W	0,88	2,38	3,22(3)	160
N1N—H1NN…O2H1	0,88	2,24	3,110(1)	168
N1N—H1NN…O2H2	0,88	2,11	2,956(1)	162
C1O—H1O…O3G ³	0,95	2,59	3,283(8)	130
C1P—H1P…O2F ⁵	0,95	2,56	3,153(5)	121
C1X—H1X…O3F ⁴	0,95	2,25	3,180(5)	167
C2P—H2P…O1E ⁴	0,95	2,38	3,197(6)	144
C2X—H2X…O1G ⁴	0,95	2,60	3,205(8)	122
C3P—H3P…O1G	0,95	2,39	3,259(8)	152
C3X—H3X…O1G ⁴	0,95	2,55	3,180(7)	124
C4A—H4A…O3A ⁸	0,95	2,65	3,454(1)	143
C4E—H4E…O3E ⁸	0,95	2,56	3,375(2)	144
C6O—H6O…O2B1 ⁹	0,95	2,43	3,03(2)	121
C6P—H6P…O3C1 ¹⁰	0,95	2,46	3,04(3)	119
C6Y—H6Y…O1B1 ⁶	0,95	2,51	3,45(1)	169
C7O—H7O…O2A ⁷	0,95	2,30	3,165(7)	151
C8Y—H8Y…O2C1 ⁶	0,95	2,43	3,34(1)	160
C11P—H11P…O2G	0,95	2,45	3,322(7)	153
C12O—H12O…O1C1 ¹¹	0,95	2,57	3,34(2)	138

Operacje symetrii: (1) 1-x,-y,1-z; (2) -x,1-y,1-z; (3) 1+x,y,z; (4) 1-x,1-y,1-z; (5) -1+x,y,z; (6) 1-x,-y,-z; (7) 1-x,1-y,-z; (8) 2-x,1-y,1-z; (9) 1+x,1+y,z; (10) -1+x,1+y,z; (11) x,1+y,z.

Oddziaływania X—H… π (Å i °)

C—H…CgJ	d(H…Cg)	$\perp d(\text{H}\cdots\pi)$	γ	< C—H…Cg	d(C…Cg)	< C—H, π
C2Y—H2Y…CgC	2,68	-2,63	10,31	142	3,475(2)	62
C3O—H3O…CgF	2,54	2,51	8,77	144	3,360(2)	59
C3W—H3W…CgD ¹	2,74	2,59	19,34	144	3,554(2)	72
C7Q—H7Q…CgA ²	2,93	-2,92	6,56	139	3,709(2)	56
C7X—H7X…CgG	2,42	2,41	4,86	164	3,342(2)	75
C8P—H8P…CgB ³	2,45	-2,43	6,76	146	3,284(3)	61
C8Q—H8Q…CgH ²	2,86	-2,72	17,98	145	3,681(3)	72
C8X—H8X…CgF	2,77	-2,73	9,68	164	3,689(3)	71
C1V—H1V…CgH	2,98	2,79	20,36	156	3,864(2)	57

Oddziaływania $\pi\cdots\pi$ (Å i °)

CgI…CgJ	d(CgI…CgJ)	α	β	γ	CgI perp.	CgJ perp.
CgA…CgY1	4,198(5)	12,69	32,07	43,09	3,066(1)	3,557(1)
CgA…CgY3	4,131(6)	12,76	31,27	41,99	3,071(4)	3,531(4)
CgE…CgX2	4,423(5)	9,06	35,26	43,49	-3,209(2)	-3,611(2)
CgE…CgX3	3,815(5)	9,47	25,52	32,88	-3,204(4)	-3,443(4)
CgN1…CgO2	4,587(5)	57,88	34,07	24,80	-4,164(4)	3,800(4)
CgN1…CgY2 ⁵	4,416(5)	58,72	32,61	28,91	3,866(4)	-3,720(4)
CgN1…CgV3	4,711(4)	2,21	44,60	43,06	-3,442(4)	3,354(4)
CgN2…CgV1	3,655(5)	1,56	22,12	22,95	-3,365(4)	3,386(4)
CgN2…CgV1 ⁵	3,830(4)	1,56	29,20	28,92	-3,352(3)	-3,343(3)

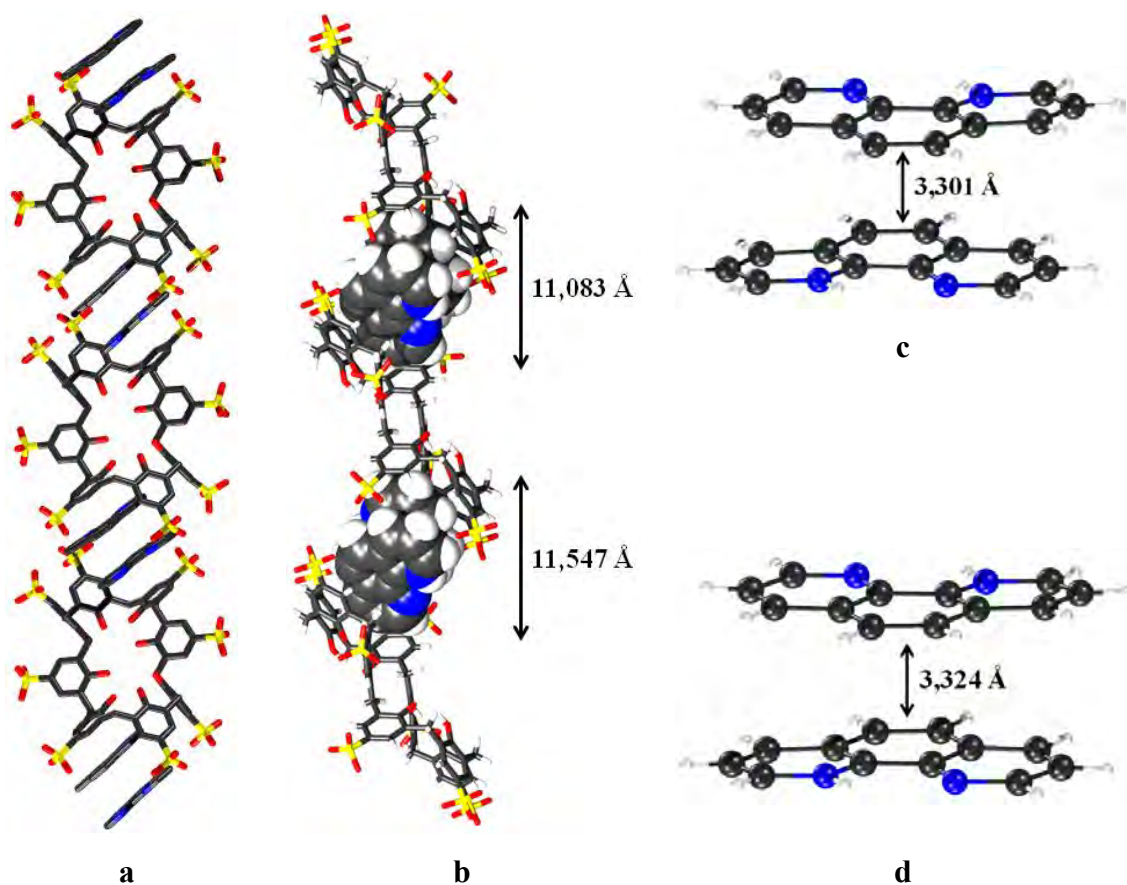
CgN2...CgV2	4,303(4)	3,43	40,79	37,47	-3,415(4)	3,258(4)
CgN2...CgV2 ⁵	4,308(4)	3,43	41,71	39,11	-3,342(3)	-3,216(4)
CgN2...CgV3	3,605(4)	1,85	20,96	21,75	-3,349(4)	3,367(4)
CgN2...CgV3 ⁵	4,088(4)	1,85	35,60	36,89	-3,270(1)	-3,324(1)
CgN3...CgV1	3,933(4)	2,88	30,21	33,04	-3,297(4)	3,399(4)
CgN3...CgV2 ⁵	4,571(4)	2,11	45,51	44,48	-3,262(4)	-3,203(4)
CgN3...CgV3	4,076(4)	0,27	33,62	33,77	-3,389(4)	3,394(4)
CgO1...CgP1 ²	3,747(5)	2,69	24,16	21,64	-3,483(3)	3,419(4)
CgO1...CgP3 ²	4,011(4)	1,36	29,62	29,92	-3,477(4)	3,487(4)
CgO2...CgP2 ²	3,709(5)	3,39	24,95	22,60	-3,424(3)	3,363(3)
CgO2...CgP3 ²	4,059(5)	2,35	31,24	32,10	-3,439(4)	3,471(4)
CgO3...CgP1 ²	4,032(4)	3,45	31,85	31,69	-3,431(4)	3,425(4)
CgO3...CgP2 ²	3,959(4)	3,37	31,81	29,42	-3,448(2)	3,364(2)
CgO3...CgP3 ²	3,578(6)	2,42	14,38	16,67	-3,428(3)	3,466(3)
CgQ1...CgW1 ²	3,848(4)	4,67	29,42	27,94	3,400(3)	-3,352(3)
CgQ1...CgW2 ²	4,078(4)	3,76	34,91	34,45	3,363(2)	-3,344(2)
CgQ1...CgW3 ²	3,635(5)	3,98	25,81	21,84	3,374(4)	-3,272(3)
CgQ1...CgZ1	3,764(5)	5,31	33,01	28,15	3,319(3)	3,156(4)
CgQ1...CgZ3	3,690(5)	6,44	23,89	24,81	3,349(1)	3,374(1)
CgQ2...CgW2 ²	3,709(8)	6,26	25,59	29,78	3,219(4)	-3,345(4)
CgQ2...CgZ2	3,439(4)	5,80	11,36	15,78	3,309(4)	3,371(4)
CgQ2...CgZ3	4,402(4)	6,61	41,62	39,21	3,411(4)	3,291(4)
CgQ3...CgW2 ²	3,628(4)	4,64	24,04	19,44	3,421(4)	-3,313(4)
CgQ3...CgW3 ²	4,618(4)	4,92	44,98	42,15	3,424(4)	-3,266(4)
CgQ3...CgZ1	4,779(5)	5,00	48,47	43,49	3,467(4)	3,168(4)
CgQ3...CgZ2	3,848(4)	6,49	29,77	25,11	3,484(4)	3,340(4)
CgQ3...CgZ3	3,582(5)	5,76	19,26	14,56	3,467(3)	3,382(3)
CgR2...CgT1	4,913(5)	9,70	57,31	49,54	3,188(4)	2,653(4)
CgR2...CgT2 ⁴	3,733(4)	10,09	18,48	28,56	3,279(4)	-3,541(4)
CgR2...CgT3 ⁴	4,397(4)	9,72	37,14	41,18	3,309(4)	-3,505(4)
CgT1...CgU1	3,586(4)	4,93	15,55	13,25	-3,490(2)	-3,454(2)
CgT1...CgU3	4,745(5)	3,49	45,02	44,37	-3,392(3)	-3,354(3)
CgT2...CgU1	4,768(5)	3,59	44,12	45,90	-3,318(4)	-3,423(4)
CgT2...CgU2	4,006(5)	3,96	34,34	31,45	-3,417(4)	-3,308(3)
CgT2...CgU3	3,520(6)	3,28	15,04	14,06	-3,415(4)	-3,400(4)
CgT3...CgU1	3,810(5)	4,07	24,91	24,82	-3,458(4)	-3,456(4)
CgT3...CgU3	3,827(4)	3,10	27,46	25,50	-3,454(3)	-3,396(3)
CgU1...CgW1	3,573(4)	4,28	21,03	17,54	-3,407(4)	3,335(4)
CgU1...CgW2	4,817(4)	4,02	43,30	44,83	-3,416(3)	3,506(3)
CgU1...CgW3	3,681(4)	4,36	18,71	22,46	-3,402(4)	3,487(4)
CgU2...CgW2	4,299(4)	4,97	37,75	41,72	-3,209(4)	3,399(4)
CgU3...CgW1	4,574(4)	5,26	41,63	43,19	-3,335(3)	3,419(3)
CgU3...CgW2	3,591(4)	4,31	18,37	18,89	-3,398(3)	3,408(3)
CgU3...CgW3	3,846(5)	4,51	24,43	28,10	-3,392(4)	3,501(4)
CgX1...CgX2 ⁶	3,489(5)	4,01	16,90	18,50	3,308(3)	3,338(3)
CgX1...CgX3 ⁶	4,245(4)	3,18	41,04	39,57	3,272(4)	3,202(4)
CgX2...CgX2 ⁶	4,966(4)	0	48,58	48,58	3,285(4)	3,285(4)
CgX2...CgX3 ⁶	3,643(5)	1,08	25,18	24,30	3,320(3)	3,297(3)
CgX3...CgX3 ⁶	3,673(4)	0	26,54	26,54	3,286(4)	3,286(4)
CgY1...CgY2 ⁷	3,582(4)	3,25	22,22	19,46	-3,377(4)	-3,316(4)
CgY1...CgY3 ⁷	3,776(4)	1,23	28,37	27,29	-3,356(4)	-3,322(4)
CgY2...CgY3 ⁷	4,083(6)	2,48	36,23	36,28	-3,292(4)	-3,294(4)
CgY3...CgY3 ⁷	3,550(4)	0	20,63	20,63	-3,323(4)	3,323(4)
CgZ1...CgV1	4,039(4)	6,61	27,89	33,32	3,375(3)	-3,570(3)
CgZ2...CgV2	3,629(4)	3,71	11,74	14,16	3,519(3)	-3,554(3)

CgZ2...CgV3	4,356(5)	1,37	37,17	36,46	3,504(4)	-3,471(4)
CgZ3...CgV1	3,789(4)	4,74	20,92	23,72	3,469(4)	-3,539(4)
CgZ3...CgV2	4,476(5)	1,89	39,22	39,87	3,435(4)	-3,467(4)
CgZ3...CgV3	3,840(4)	2,16	23,60	23,96	3,509(4)	-3,518(4)

Operacje symetrii: (1) $-1+x,y,z$; (2) $1+x,y,z$; (3) $x,1+y,z$; (4) $1-x,-y,1-z$; (5) $1-x,1-y,-z$; (6) $1-x,1-y,1-z$; (7) $1-x,-y,-z$.

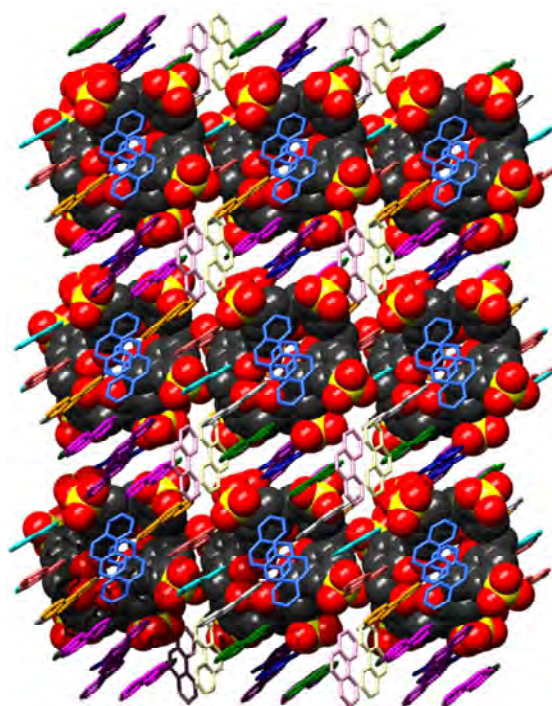
CgI – środek ciężkości pierścienia I; α – kat dwuścienny pomiędzy płaszczyznami pierścieni I i J ($^\circ$); β – kat pomiędzy wektorem CgI...CgJ i normalną do płaszczyzny pierścienia I ($^\circ$); γ – kat pomiędzy wektorem CgI...CgJ i normalną do płaszczyzny pierścienia J ($^\circ$); Cg...Cg – odległość pomiędzy centroidami pierścieni (\AA); CgI perp. – odległość pomiędzy CgI a płaszczyzną pierścienia J (\AA); CgJ perp. – odległość pomiędzy CgJ a płaszczyzną pierścienia I (\AA); $\perp d(\text{H}\cdots\pi)$ – odległość pomiędzy atomem H a płaszczyzną pierścienia.

Każdy z zainkludowanych kationów fenantroliny (X) i (Y) poprzez krystalograficzne centrum symetrii tworzy π -stackingowy dimer **Phen** (X–X) i **Phen** (Y–Y) (Rys. 144c i d), tworząc w ten sposób wraz z anionem gospodarza jednowymiarowy polimer inkluzyjny (Rys. 144a i b), w którym tworzą się dwa typy pseudokapsulek. Polimer ten jest podobny do analogicznego obserwowanego w kryształach kompleksów koordynacyjnych *p*-sulfonowanego kaliks[8]arenu QULJUD i QULKAK (Rozdział 2.4.4).



Rys. 144. (a i b) Polimer inkluzyjny utworzony przez C8S, Phen (X) i Phen (Y) w kryształach C8S–Phen3; (c) dimer utworzony przez kationy Phen (X) (d) dimer utworzony przez kationy Phen (Y).

Wewnątrz pseudokapsułki o wysokości 11,083 Å znajduje się dimer **Phen** (X) stabilizowany za pomocą wiązań π - π dla których odległości pomiędzy centroidami pierścieni znajdują się w przedziale od 3,489(5) Å do 4,966(4) Å; odległość pomiędzy płaszczyznami jonów **Phen** (X) w dimerze wynosi 3,301(5) Å. Natomiast w pseudokapsułce o wysokości 11,547 Å znajduje się dimer **Phen** (Y) stabilizowany za pomocą wiązań π - π , dla których odległości między centroidami pierścieni znajdują się w przedziale od 3,550(4) Å do 4,083(6) Å; odległość pomiędzy płaszczyznami jonów **Phen** (Y) wynosi 3,324(6) Å. W kryształach **C6S-Phen1**, **C6S-Phen2** oraz TIKVIT *p*-sulfonowany kaliks[6]aren i fenantrolina również tworzyły polimery inkluzyjne, a ich jednostki miały prównywalną wysokość. Polimeryczne łańcuchy kapsulek, w kryształce **C8S-Phen3** ułożone są równoległe do kierunku krystalograficznego [011] (Rys. 145).

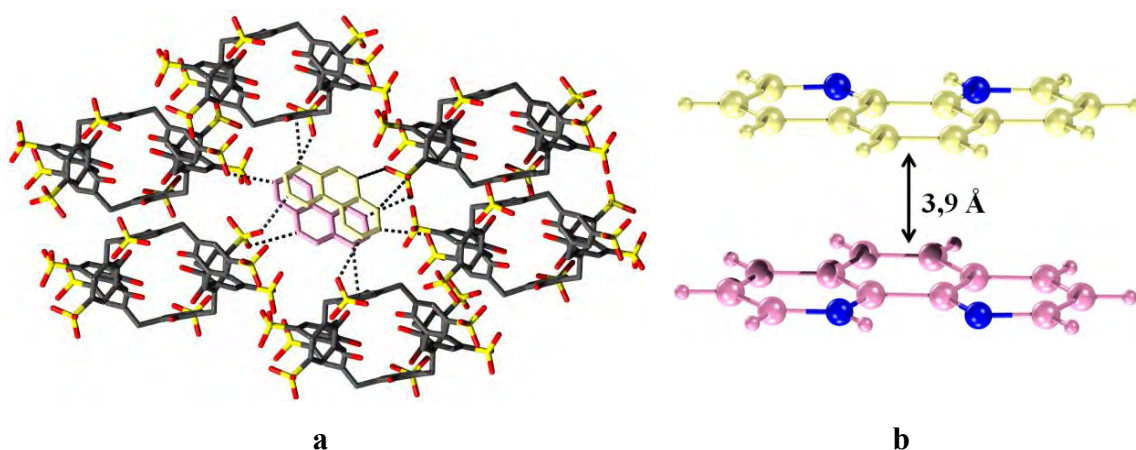


Rys. 145. Upakowanie jonów w kryształce **C8S-Phen3**, widok wzdłuż kierunku krystalograficznego [011]. Równoległe łańcuchy zbudowane z polimerycznych kapsulek. Cząsteczki wody zostały pominięte ze względu na czytelność rysunku.

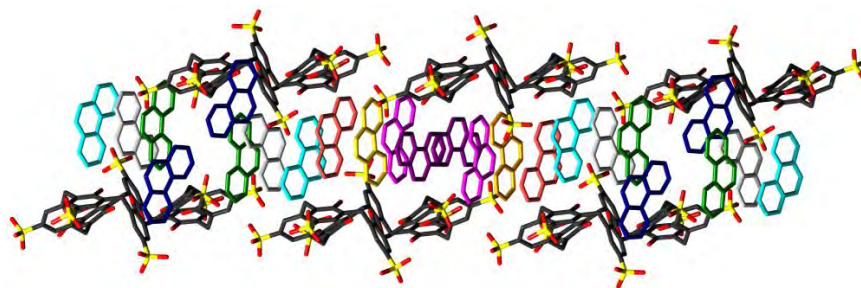
Pomiędzy anionami **C8S** z sąsiednich łańcuchów występują słabe oddziaływania C4E-H4E \cdots O3E i C4A-H4A \cdots O3A (Tabela 48) między atomami węgla pierścieni grup fenolowych jednego anionu **C8S** a atomami tlenu grup sulfonowych drugiego kaliksarenu, dzięki tym oddziaływaniom łańcuchy kaliksarenów wraz z zainkludowanymi kationami **Phen** tworzą zwartą warstwę. Przestrzeń pomiędzy

warstwami wypełnione są pozostałymi kationami **Phen** oraz cząsteczkami wody. Podobne upakowanie występowało w kryształach **C6S–Phen1**, **C6S–Phen2** oraz **TIKVIT**. Jednak w strukturach tych nie było bezpośrednich oddziaływań między **C8S** i wszystkie kolumny były od siebie odseparowane.

Pozostałe jony **Phen**, które nie wchodzą w skład kompleksu inkluzyjnego, tworzą dimery **Phen** (O, P) interkalowane pomiędzy sześć sąsiednich anionów kaliksarenowych (Rys. 146) oraz π -stackingowe nieskończone stosy **Phen** (W, U, T, R, Q, Z, V, N) (Rys. 147).



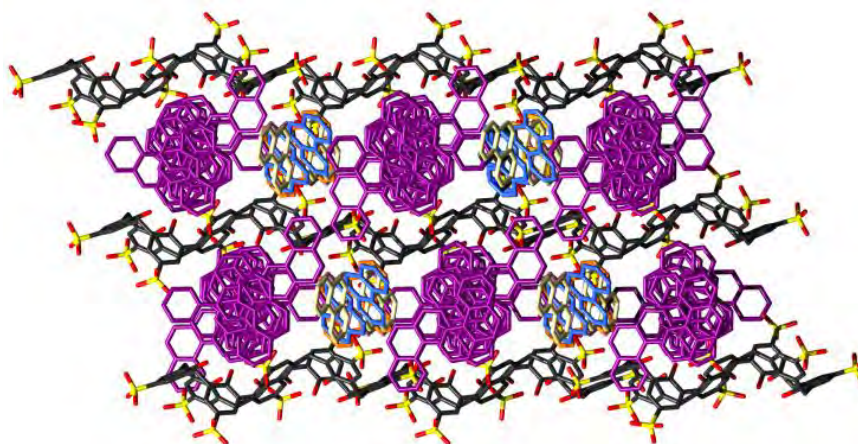
Rys. 146. (a) Dimer **Phen** (O, P) interkalowany pomiędzy aniony **C8S**; (b) π -stacking pomiędzy kationami **Phen** (O) i (P) tworzącymi dimer znajdujący się pomiędzy sześcioma kaliksarenami w strukturze **C8S–Phen3**.



Rys. 147. Stos złożony z kationów **Phen** (W, U, T, R, Q, Z, V, N) w strukturze **C8S–Phen3**; W-kolor błękitny, U-kolor biały, T-kolor zielony, R-kolor niebieski, Q-kolor różowy, Z-kolor żółty, V-kolor fuksji, N-kolor fioletowy.

Dimer **Phen** (O, P) przedstawiony na (Rys. 146b) tworzą dwa krystalograficznie niezależne, nierównoległe kationy fenantroliny. Dimer stabilizowany jest oddziaływaniami π - π , odległości pomiędzy centroidami pierścieni tych jonów znajdują się w przedziale od 3,578(6) Å do 4,059(5) Å, a szacowana odległość pomiędzy płaszczyznami jonów tworzących dimer wynosi 3,9 Å. Dimer **Phen** (O, P) otoczony jest przez sześć anionów **C8S**, każdy kation **Phen** uczestniczy w jednym oddziaływaniu

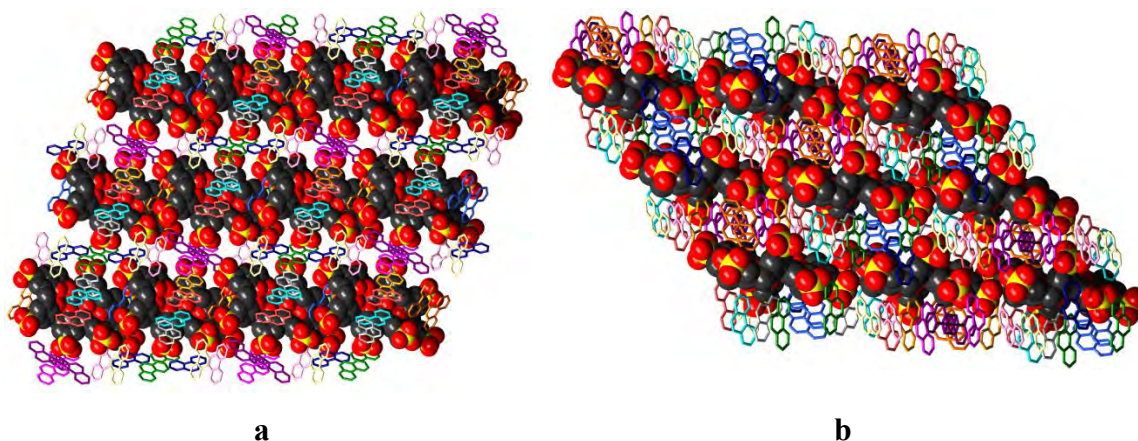
C3O–H3O···CgF lub C8P–H8P···CgB pomiędzy atomem węgla protonowanego pierścienia heterocyklicznego **Phen** a pierścieniem aromatycznym kaliksarenu. Interkalacja dimeru **Phen** (O, P) stabilizowana jest także oddziaływaniami C1O–H1O···O3G, C1P–H1P···O2F, C2P–H2P···O1E, C3P–H3P···O1G, C6O–H6O···O2B1, C6P–H6P···O3C1, C7O–H7O···O2A, C11P–H11P···O2G, C12O–H12O···O1C1 między atomami węgla **Phen** a atomami tlenu grup sulfonowych **C8S** (Tabela 48). Pozostałe 7,5 krystalograficznie niezależnych jonów **Phen** (W, U, T, R, Q, Z, V, N) tworzy nieskończony stos wzdłuż kierunku krystalograficznego [11-2] (Rys. 147 i Rys. 148).



Rys. 148. Upakowanie jonów w kryształ **C8S–Phen3**; widok wzdłuż kierunku krystalograficznego [11-2]. Kolorem fioletowym oznaczone są kationy **Phen** (W, U, T, R, Q, Z, V, N). Cząsteczki wody zostały pominięte ze względu na czytelność rysunku.

Kationy fenantroliny tworzące π -stackingowy stos z dwóch stron sąsiadują z kaliksarenami, z którymi oddziałują poprzez wiązania N–H···O i C–H···O oraz oddziaływania C–H··· π i π - π . Podobna samoorganizacja kationów fenantroliny w stosy obserwowana była w strukturach REFZAE, **C4S–Phen3**, **C4S–Phen4**, **C8S–Phen1** oraz **C8S–Phen2**.

W strukturze **C8S–Phen3** występuje upakowanie warstwowo-kolumnowe (Rys. 149).



Rys. 149. Upakowanie jonów w kryształach C8S–Phen3; (a) widok wzdłuż osi krystalograficznej [100]; (b) widok wzdłuż osi krystalograficznej [010]. Cząsteczki wody zostały pominięte ze względu na czytelność rysunku.

Warstwy utworzone przez polimery inkluzyjne C8S/Phen (X, Y) ułożone są naprzemiennie z warstwami zbudowanymi z pozostałych kationów Phen. Cała struktura jest silnie uwodniona w związku z tym nie można wyróżnić w niej typowych warstw hydrofobowych lub hydrofilowych.

4.3.7 Podsumowanie: struktury C8S–Phen1 – C8S–Phen3.

W wyniku kokrystalizacji *p*-sulfonowanego kaliks[8]arenu z fenantroliną z mieszaniny rozpuszczalników alkohol (metanol, etanol)/woda otrzymano pseudopolimorficzne kryształy C8S–Phen1 – C8S–Phen3. Kryształ C8S–Phen3 powstał na skutek odparowania rozpuszczalnika z próbki, w której wykrył się związek C8S–Phen2. Odmienność otrzymanych kryształów wynika z bogactwa oraz wzajemnej konkurencyjności oddziaływań międzycząsteczkowych zaangażowanych w tworzenie kompleksów. W kryształach C8S–Phen1 receptor C8S nie posiada luki i nie inkluduje kationu gościa, ale aniony C8S oddziałują między sobą dość silnie za pomocą oddziaływań O–H···O, π – π i C–H···O tworząc taśmy. W kryształach C8S–Phen3 obserwowana jest inkluzja Phen w częściowych stożkach anionu gospodarza w stosunku 2:1; tworzą się polimeryczne łańcuchy inkluzyjne, a pomiędzy kaliksarenami z sąsiednich łańcuchów występują słabe oddziaływania C–H···O. Natomiast w związku C8S–Phen2 powstaje kompleks inkluzyjno-addycyjny posiadający dwa typy nierównocennych miejsc wiążących złożony z anionem C8S, czterech kationów Phen i dwóch cząsteczek etanolu, w kryształach tym kationy gościa odseparowują aniony C8S na tyle, że nie ma między nimi oddziaływań. We wszystkich

trzech strukturach kaliksaren oddziałuje z kationami **Phen** głównie za pomocą oddziaływań π - π oraz C-H $\cdots\pi$. W omawianych strukturach krystalicznych zawsze zachodzi interkalacja jonów **Phen** między anionami **C8S**: w strukturze **C8S-Phen1** między sąsiednimi jonami **C8S** zlokalizowane są monokationy oraz heksamery **Phen**, w **C8S-Phen3** dimery a także stosy fenantrolin, które występują także w **C8S-Phen1** i **C8S-Phen2**.

5 WNIOSKI

p-Sulfonowane kaliks[*n*]areny (*n* = 4, 6, 8) wykazują dużą zdolność do wchodzenia w interakcje z aminami aromatycznymi takimi jak 4,4'-bipirydyna (**BP**), 1,2-bis(4-pirydylo)-etan (**BPE**), 1,3-bis(4-pirydylo)-propan (**BPP**) i 1,10-fenantrolina (**Phen**). W niniejszej pracy opisano 20 nowych kompleksów utworzonych przez w/w związki. Zbadane zostały cztery kompleksy *p*-sulfonowanego kaliks[4]arenu z **BP**, po dwa z **BPE** oraz **BPP** i pięć z **Phen**. Ponadto zbadane zostały dwa związki supramolekularne heksamerycznego *p*-sulfonowanego kaliksarenu z fenantroliną oraz po jednym kompleksie *p*-sulfonowanego kaliks[8]arenu z **BPE** i **BPP** oraz trzy z fenantroliną. Uzyskane układy supramolekularne są solami organicznymi utworzonymi w wyniku deprotonacji cząsteczek kaliksarenów (anion) oraz protonowania cząsteczek gościa (kation).

Aniony receptorowe tworzą z substratami kompleksy inkluzyjne głównie poprzez oddziaływania π - π , C-H $\cdots\pi$ lub N-H $\cdots\pi$, wyjątek stanowi kompleks **C8S-BPP1**, w którym kationy **BPP** utrzymywane są wewnątrz pierścienia makrocyklicznego za pomocą silnych wiązań wodorowych N-H \cdots O. W pięciu przypadkach (**C4S-BP2**, **C4S-BP3**, **C4S-BP4**, **C4S-BPP1**, **C4S-BPP2**) wewnątrz luki *p*-sulfonowanego kaliks[4]arenu znajduje się cząsteczka rozpuszczalnika zamiast kationu aminy, natomiast w kryształach **C8S-Phen1** obserwowana jest autoinkluzja jednej z grup sulfonowych **C8S** do wnętrza luki makrocyklicznej kaliksarenu. W dwóch kryształach, **C8S-BPE** oraz **C8S-Phen2**, powstają złożone kompleksy inkluzyjno-addycyjne, z udziałem cząsteczki etanolu.

Aniony **C4S** to receptory monotopowe, które tworzą z aromatycznymi cząsteczkami gościa kompleksy o stechiometrii 1:1 albo 2:2, w pierwszym przypadku tworzą się tzw. kompleksy *endo*, w których cząsteczka gościa znajduje się w luce kaliksarenu. W drugim dwa kaliksareny tworzą kapsułkę, w której znajdują się dwa kationy gościa tworzące dimer. Aniony **C6S** i **C8S** są receptorami politopowymi, posiadają więcej niż jedno miejsce wiążące. *p*-Sulfonowany kaliks[6]aren z kationami **Phen** tworzy kompleksy inkluzyjne gość-gospodarz o stechiometrii 2:1, które dalej łączą się w polimeryczne łańcuchy stabilizowane oddziaływaniami π - π . W kryształach *p*-sulfonowanego kaliks[8]arenu utworzone kompleksy inkluzyjne wykazują stechiometrię gość-gospodarz 2:1 oraz 4:1. W tym drugim przypadku, receptor **C8S** posiada dwa rodzaje nierównocennych miejsc wiążących. Zarówno w kompleksach

o stechiometrii gość-gospodarz 2:1, jak i kompleksach o stechiometrii 4:1, występuje, w wyniku oddziaływań π - π , samoorganizacja kompleksów inkluzyjnych w polimeryczne łańcuchy.

W kryształach utworzonych przez *p*-sulfonowany kaliks[4]aren stosunek stechiometryczny anionu **C4S** do kationu gościa wynosi dla sześciu kryształów 1:2, w pozostałych przypadkach jest to stosunek 1:1,25; 1:3; 1:4; 1:4,5 a także 1:6. W kryształach *p*-sulfonowanego kaliks[6]arenu wartość ta wynosi 1:6, natomiast dla kryształów *p*-sulfonowanego kaliks[8]arenu 1:2,5; 1:5, 1:8, 1:10 a także 1:11,5. Szczególnie duże różnice stosunków stechiometrycznych występują w kompleksach kaliksarenów z fenantroliną. Tak szeroki zakres stosunków stechiometrycznych jest spowodowany tym, że nie zawsze aminy są w całości protonowane, tj. występują w kryształach jako kationy dwudodatnie. W badanych kryształach oprócz całkowicie protonowanych amin występowały również jednoprotionowane kationy i nieprotonowane cząsteczki amin. Podobnie, sulfonowane kaliksareny, których ładunek ujemny w większości przypadków odpowiada ilości grup sulfonowych w cząsteczce, w niektórych przypadkach (**C4S-Phen2**, **C4S-Phen4**, **C8S-BPP1**, **C8S-Phen2**, **C8S-Phen3**) występuje jako anion (odpowiednio 5-, 6-, 10-, 10-, 11- i 12-), co jest realizowane poprzez deprotonację grup/y hydroksylowej tzw. dolnego obrzeża kaliksarenu.

Wykazano, że duży anion *p*-sulfonowanego kaliks[8]arenu może znacznie zmieniać swoją konformację w zależności od rodzaju oraz ilości kompleksowanych kationów. Otrzymano nowe nieopisywane dotąd konformacje **C8S** w kryształach **C8S-BPE**, **C8S-BPP** oraz **C8S-Phen1**. W badanych kompleksach zaobserwowano występowanie mechanizmu wymuszonego dopasowania, w przypadkach gdy substrat wymusza zmiany konformacyjne receptora oraz mechanizm wzajemnego wymuszonego dopasowania gdy dochodzi do wzajemnego dopasowania się cząsteczek gospodarza i gościa (w **C8S-BPE**, **C8S-BPP**) podczas tworzenia się kompleksów inkluzyjnych oraz kompleksów *egzo*. Ze względu na labilność konformacyjną **C8S** selektywność kompleksowania tego receptora jest mała, ponieważ konformacja pierścienia makrocyklicznego podlega dużym zmianom przy tworzeniu kompleksu.

W odróżnieniu od wielu związków metaloorganicznych opisywanych w części literaturowej niniejszej pracy, w badanych kompleksach, w których występuje kation glinu (**C4S-BPE1**, **C4S-BPE2**, **C4S-Phen5**), jon ten nie jest kompleksowany ani przez

anion kaliksarenu, ani przez kation aminy, ale występuje jako samodzielny jon kompleksowy $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$.

Jony oraz cząsteczki, wchodzące w skład opisanych związków, biorą udział w tworzeniu różnorodnych motywów strukturalnych takich jak: dimery, trimery, tetrametry, nieskończone stopy, kapsułki, kolumny, wstęgi, polimeryczne łańcuchy, kanały. Otrzymane związki supramolekularne charakteryzują się różnorodnym upakowaniem sieci krystalicznych oraz topologiami, od dwuwarstw prostych, stopniowanych oraz typu „zig-zag”, przez upakowanie kolumnowe aż do trójwymiarowych sieci wzajemnie przecinających się kanałów. Zachodzi zależność, że im większe różnice występują pomiędzy molekularnymi konformacjami kaliksarenów tym większe różnice obserwowane są w samoorganizacji tworzonych przez nie związków supramolekularnych, w powstających motywach strukturalnych oraz w upakowaniu składników kryształu.

Na przykładzie otrzymanych związków supramolekularnych można stwierdzić, że układy *p*-sulfonowany kaliks[*n*]aren/amina aromatyczna są zdolne do spontanicznego generowania dobrze zdefiniowanych, zorganizowanych supramolekularnych architektur. Otrzymane wyniki dowodzą strukturalną różnorodność tych układów, ukazują ogromne bogactwo chemii supramolekularnej oraz wykazują, że związki te spełniają rolę obiecujących „cegiełek” do konstruowania kolejnych supramolekularnych architektur o wysokiej złożoności.

Należy zwrócić tutaj uwagę na fakt, że z jednej pary związków gość-gospodarz w wyniku krystalizacji z różnych, a czasem z tych samych rozpuszczalników, można otrzymać różne struktury krystaliczne o różnej zawartości cząsteczek rozpuszczalnika/ów w tych kryształach, a czasem też o innej stechiometrii gość-gospodarz. Obserwowane zjawisko opisywane jest jako pseudopolimorfizm. Jak napisał Walter McCrone „każdy związek chemiczny ma wiele odmian polimorficznych, liczba poznanych polimorfów danego związku jest proporcjonalna do czasu oraz funduszy przeznaczonych na badania nad tym związkiem”.¹⁴⁸ To stwierdzenie jest jeszcze bardziej uzasadnione w przypadku kryształów wieloskładnikowych, jakimi są badane w niniejszej pracy układy. Dlatego można z dużym prawdopodobieństwem stwierdzić, że świat kompleksów *p*-sulfonowanych kaliks[*n*]arenów z badanymi aminami aromatycznymi nie kończy się na opisanych w tej pracy, ale dopiero zaczyna.

6 STRESZCZENIE

Chemia supramolekularna to interdyscyplinarna dziedzina nauki, która zajmuje się projektowaniem, tworzeniem i badaniem układów chemicznych złożonych z mniejszych elementów połączonych niekowalencyjnymi oddziaływaniami międzycząsteczkowymi. Jednym z jej zadań jest poszukiwanie receptorów molekularnych oraz zdobywanie wiedzy na temat rozpoznawania molekularnego, które polega na utworzeniu selektywnego wiązania pomiędzy cząsteczką receptora a cząsteczką substratu, w wyniku czego powstaje kompleks gość-gospodarz. W pracy przedstawiono wyniki badań dotyczące budowy połączeń inkluzyjnych *p*-sulfonowanych kaliks[*n*]arenów ($n = 4, 6, 8$). Jako potencjalne cząsteczki gościa wybrano aminy aromatyczne, takie jak 4,4'-bipirydyna, 1,2-bis(4-pirydylo)-etan, 1,3-bis(4-pirydylo)-propan i 1,10-fenantrolina. Struktury wyizolowanych w formie monokrystalicznej kompleksów gość-gospodarz oznaczano techniką dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego. Przeprowadzono analizę oddziaływań międzycząsteczkowych oraz określono sposób organizacji jonów i cząsteczek w sieci krystalicznej.

p-Sulfonowane kaliks[*n*]areny ($n = 4, 6, 8$) wykazują dużą zdolność do wchodzenia w interakcje z w/w aminami aromatycznymi. Uzyskane układy supramolekularne są solami organicznymi utworzonymi ze zdeprotonowanych cząsteczek kaliksarenów oraz protonowanych cząsteczek gościa. Aniony receptorowe tworzą z substratami kompleksy inkluzyjne głównie poprzez oddziaływania π - π , C-H $\cdots\pi$ lub N-H $\cdots\pi$. Otrzymano nowe, nieopisywane dotąd, konformacje anionu *p*-sulfonowanego kaliks[8]arenu oraz wykazano, że może on znacznie zmieniać swoją konformację w zależności od rodzaju oraz ilości kompleksowanych kationów. W otrzymanych kompleksach zaobserwowano występowanie mechanizmu wymuszonego dopasowania w przypadkach, gdy substrat wymusza zmiany konformacyjne receptora oraz mechanizm wzajemnego wymuszonego dopasowania, gdy dochodzi do wzajemnego dopasowania się cząsteczek gospodarza i gościa.

Jony oraz cząsteczki, wchodzące w skład opisanych związków supramolekularnych, biorą udział w tworzeniu różnorodnych motywów strukturalnych takich jak: dimery, trimery, tetrametry, nieskończone stopy, kapsułki, kolumny, wstęgi, polimeryczne łańcuchy, kanały. Otrzymane związki supramolekularne charakteryzują się różnorodnym upakowaniem sieci krystalicznych oraz topologiami, od dwuwarstw prostych, stopniowanych oraz typu „zig-zag”, przez upakowanie kolumnowe

aż do trójwymiarowych sieci wzajemnie przecinających się kanałów. Zachodzi zależność, że im większe różnice występują pomiędzy molekularnymi konformacjami kaliksarenów, tym większe różnice obserwowane są w samoorganizacji tworzonych przez nie związków supramolekularnych, w powstających motywach strukturalnych oraz w upakowaniu składników kryształu.

Na przykładzie otrzymanych związków supramolekularnych można stwierdzić, że układy *p*-sulfonowany kaliks[*n*]aren/amina aromatyczna są zdolne do spontanicznego generowania dobrze zdefiniowanych, zorganizowanych supramolekularnych architektur. Otrzymane wyniki dowodzą strukturalną różnorodność tych układów, ukazują ogromne bogactwo chemii supramolekularnej, oraz wykazują, że związki te spełniają rolę obiecujących „cegiełek” do konstruowania kolejnych supramolekularnych architektur o wysokiej złożoności. Uzyskane informacje o strukturach krystalicznych kompleksów *p*-sulfonowanych kaliks[*n*]arenów z aminami aromatycznymi mogą wnieść istotny wkład dla rozwoju chemii supramolekularnej i inżynierii krystalicznej – dziedziny, która zajmuje się otrzymywaniem zaplanowanych struktur krystalicznych o przewidzianych z góry właściwościach, a także dla chemii materiałów, mającej na celu otrzymywanie nowych materiałów funkcjonalnych.

7 **BLBLIOGRAFIA**

1. J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, 1995.
2. H. Dodziuk, *Wstęp do chemii supramolekularnej*, WUW, Warszawa, 2008.
3. J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.*, 2000, 6, 2097.
4. J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, 2009.
5. Y. S. Rosokha, S. V. Lindeman, S. V. Rosokha, J. K. Kochi, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2004, 43, 4650.
6. G. D. Andreotti, R. Ungaro, A. Pochini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1979, 1005.
7. G. R. Desiraju, *J. Chem., Soc., Dalton Trans.*, 2000, 3745.
8. G. R. Desiraju, T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond: In Structural Chemistry and Biology*, Oxford University Press, 2001.
9. A. D. McNaught, A. Wilkinson, *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, 2nd Revised edition, WileyBlackwell, 1997.
10. P. A. Gale, J. W. Steed, *Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, 2012.
11. J. F. Malone, C. M. Murray, M. H. Charlton, R. Docherty, A. J. Lavery, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1997, 93, 3429.
12. D. Braga, F. Grepioni, K. Biradha, G. R. Desiraju, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1996, 3925.
13. D. S. Reddy, B. S. Goud, K. Panneerselvam, T. Pilati, G. Desiraju, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1993, 663.
14. K. Suwińska, B. Leśniewska, M. Wszelaka-Rylik, L. Straver, S. Jebors, A. W. Coleman, *Chem Commun.*, 2011, 47, 8766.
15. G. A. Jeffrey, H. Maluszynska, J. Mitra, *Int. J. Biol. Macromol.* 1985, 7, 336.
16. T. Steiner, *Cryst. Rev.*, 1996, 6, 1.
17. C. A. Hunter, K. R. Lawson, J. Perkins, C. J. Urch, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2001, 651.
18. C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, 112, 5525.
19. C. Janiak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2000, 3885.
20. P. Hobza, H. L. Selzle, E. W. Schlag, *Chem. Rev.*, 1994, 94, 1767.
21. R. L. Jaffe, G. D. Smith, *J. Chem. Phys.*, 1996, 105, 2780.
22. M. Nishio, M. Hirota, Y. Umezawa, *The CH/π Interaction (Evidence, Nature and Consequences)*, Wiley-VCH, New York, 1998.
23. G. R. Desiraju, T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond* (IUCr Monograph on Crystallography 9), Oxford Science Publ., 1999.
24. E. R. T. Tiekink, J. Zukerman-Schpector, *The Importance of Pi-Interactions in Crystal Engineering*, John Wiley & Sons 2012.
25. C. D. Gutsche, *Tetrahedron*, 1983, 39, 409.
26. O. Danylyuk, B. Lesniewska, K. Suwinska, N. Matoussi, A. W. Coleman *Cryst. Growth Des.*, 2010, 10, 4542
27. C. D. Gutsche, *Calixarenes: An Introduction*; 2nd ed.; Royal Society of Chemistry, 2008.
28. G. D. Andreotti, G. Calestani, F. Ugozzoli, A. Arduini, E. Ghidini, A. Pochini, R. Ungaro, *J. Inclusion Phenom.* 1987, 5, 123.
29. A. N. Novikov, V. A. Bacherikov, A. I. Gren, *Russian J. Gen. Chem.*, 2002, 72, 1396.

30. M. Halit, O. Oehler, M. Perrin, A. Thozet, R. Perrin, J. Vicens, M. Bourakhodar, *J. Inclusion Phenom.*, 1988, 6, 613.
31. P. Thuéry, N. Keller, M. Lance, J.-D. Vigner, M. Nierlich, *J. Inclusion Phenom. Molec. Recognit. Chem.*, 1994, 20, 373.
32. A. Ettahiri, A. Thozet, M. Perrin, *Supramol. Chem.*, 1994, 3, 191.
33. G. D. Andreotti, F. Ugozzoli, A. Casnati, E. Ghidini, A. Pochini, R. Ungaro, *Gazz. Chim. Ital.*, 1989, 119, 47.
34. W. J. Wolfgang, L. K. Talafuse, J. M. Smith, M. J. Adams, F. Adeobga, M. Valenzuela, E. Rodriguez, K. Contreras, D. M. Carter, A. Bacchus, A. R. McGuffey, S. G. Bott, *Supramol. Chem.*, 1996, 7, 67.
35. J. I. Atwood, D. L. Clark, R. K. Juneja, G. W. Orr, K. D. Robinson, R. L. Vincent, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 7558.
36. S. H. Dale, M. R. J. Elsegood, C. Redshaw, *CrystEngComm*, 2003, 5, 368.
37. A. Specht, F. Ziarelli, P. Bernard, M. Goeldner, L. Peng, *Helvetica Chimica Acta*, 2005, 88, 2641.
38. A. W. Coleman, S. G. Bott, S. D. Morley, C. M Means, K. D. Robinson, H.-M. Zhang, J. L. Atwood, *Angew. Chem., Int. Ed.* 1988, 27, 1361.
39. S. J. Dalgarno, J. L. Atwood, C. L. Raston, *Chem. Commun.*, 2006, 44, 4567.
40. S. J. Dalgarno, C. L. Raston, *Chem. Commun.*, 2002, 2216.
41. J. L. Atwood, L. J. Barbour, S. J. Dalgarno, M. J. Hardie, C. L. Raston, H. R. Webb, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126, 13170.
42. S. J. Dalgarno, J. Fisher, C. L. Raston, *Chem.–Eur. J.*, 2006, 12, 2772.
43. S. J. Dalgarno, M. J. Hardie, C. L. Raston, *Cryst.Growth Des.*, 2004, 4, 227.
44. W. Liao, C. Liu, X. Wang, G. Zhu, X. Zhao, H. Zhang, *CrystEngComm*, 2009, 11, 2282.
45. J. L. Atwood, L. J. Barbour, S. J. Dalgarno, C. L. Raston, H. R. Webb, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2002, 4351.
46. A. Drljaca, M.J. Hardie, J. A. Johnson, C. L. Raston, H. R. Webb, *Chem. Commun.*, 1999, 12, 1135.
47. M. J. Hardie, C. L. Raston, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2000, 2483.
48. C. B. Smith, L. J. Barbour, M. Makha, C. L. Raston, A. N. Sobolev, *Chem. Commun.*, 2006, 950.
49. A. Lazar, E. D. Silva, A. Navaza, C. Barbey, A. W. Coleman, *Chem. Commun.* 2004, 19, 2162.
50. M. Makha, A. N. Sobolev, C. L. Raston, *Chem. Commun.*, 2006, 511.
51. G. W. Orr, L. J. Barbour, J. L. Atwood, *Science*, 1999, 285, 1049.
52. Z. Asfari, V. Bohmer, *Calixarenes 2001*, Kluwer Academic Publications, Dordrecht, 2001.
53. L. Mandolini, R. Ungaro, *Calixarenes in Action*, Imperial College Press, London, 2000.
54. F. Perret, A. N. Lazar, A.W. Coleman, *Chem. Commun.*, 2006, 23, 2425.
55. A. Toutianoush, J. Schnepf, A. El Hashani, B. Tieke, *Adv. Funct. Mater.*, 2005, 15, 700.
56. K. Goto, Y. Yano, E. Okada, C-W. Liu, K. Yamamoto, R. Ueoka, *J. Org. Chem.*, 2003, 68, 865.
57. R. Kaliappan, L. S. Kaanumalle, V. Ramamurthy, *Chem. Commun.*, 2005, 4056.
58. E. Da Silva, D. Ficheux, A. W. Coleman, *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.*, 2005, 52, 201.
59. K. M. Hwang, Y. M. Qi, S. Y. Liu, T. C. Lee, W. Choy, J. Chen, *U.S. Pat.*, 5 196 452, 1991.

60. S. J. Harris, *PCT Int. Appl.*, WO Patent 0244121, 2002.
61. D. J. S. Hulmes, E. Aubert-Foucher, A. W. Coleman, *Fr Pat.*, 98 10074, 1998.
62. N. Douteau-Guevel, A. W. Coleman, J-P. Morel, N. Morel-Desrosiers *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2*, 1999, 629.
63. E. Da Silva, A. W. Coleman, *Tetrahedron*, 2003, 59, 7357.
64. N. Douteau-Guevel, F. Perret, A. W. Coleman, J-P. Morel, N. Morel-Desrosiers *J C S Perkin Trans 2*, 2002, 524.
65. E. Da Silva, C. F. Rousseau, I. Zanella-Cleon, M. Becchi, A. W. Coleman, *J Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.*, 2006, 55, 53.
66. L. Memmi, A. N. Lazar, A. Brioude, V. Ball, A. W. Coleman, *Chem. Commun.*, 2001, 2474.
67. A. W. Coleman, F. Perret, S. Cecillon, A. Moussa, A. Martin, M. Dupind, H. Perrond *New J Chem* 2007, 31, 711.
68. F. Perret, H. Peron, M. Dupin, A. W. Coleman, *Calix-arenes as Protein Sensors. Topics in Current Chem Creative Chemical Sensor Systems*, ed., T. Schrader 2007, 277, 31, Springer, Berlin.
69. S. B. Pruniser, *Prion Biology and Disease* 2nd Edition, Cold Spring Harbour Laboratory Press, Cold Spring Harbour, USA, 2004.
70. S. Shinkai, S. Mori, T. Tsubaki, T. Sone, O. Manabe, *Tetrahedron Lett.*, 1984, 25, 5315.
71. S. Shinkai, K. Araki, T. Tsubaki, T. Arimura, O. Manabe, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1987, 2297.
72. L. J. Barbour, J. L. Atwood; *Chem. Commun.*, 2001, 2020.
73. Y. Liu, D-S. Guo, E-C. Yang, H-Y. Zhang, Y-L. Zhao *Eur. J. Org. Chem.* 2005, 162.
74. J. Zhang, D-S. Guo, Y. Liu, *Chin. J. Chem.*, 2010, 28, 1575.
75. Y. Liu, D-S. Guo, H-Y. Zhang, Y-H. Ma, E-C. Yang *J. Phys. Chem. B*, 2006, 3428.
76. C. Liu, F. Luo, W. Liao, D. Li, X. Wang, R. Dronskowski, *Cryst. Growth Des.*, 2007, 7, 2282.
77. Y. Bi, W. Liao, H. Zhang, *Cryst. Growth Des.*, 2008, 8, 10, 3630.
78. W. Liao, Y. Bi, S. Gao, D. Li, H. Zhang, R. Dronskowski *Eur. J. Org. Chem.* 2008, 2959.
79. X. Wang, Y. Xiong, W. Liao, *Journal of Molecular Structure*, 2010, 967, 20.
80. C. Liu, F. Luo, Y. Bi, W. Liao, H. Zhang, *Journal of Molecular Structure*, 2008, 888, 313.
81. P. J. Nichols, C. L. Raston, J. W. Steed, *Chem. Commun.*, 2001, 1062.
82. W. Liao, C. Liu, X. Wang, G. Zhu, X. Zhao, H. Zhang, *CrystEngComm*, 2009, 11, 2282.
83. Y. Liu, K. Chen, D-S. Guo, Q. Li, H-B. Song, *Cryst. Growth Des.*, 7, 12, 2007, 2601.
84. Y. Liu, Q. Li, D-S. Guo, K. Chen, *CrystEngComm*, 2008, 10, 675.
85. O. Shkurenko, K. Suwińska, A. W. Coleman, *CrystEngComm*, 2008, 10, 821.
86. J. L. Atwood, G. W. Orr, F. Hamada, S. G. Bott, K. D. Robinson, *Supramolecular Chemistry*, 1992, 1, 15.
87. B-T. Zhao, H. Wang, H-Y. Zhang, Y. Liu, *Journal of Molecular Structure*, 740, 2005, 101.
88. Y. Liu, Q. Li, D-S. Guo, K. Chen, *Cryst. Growth Des.*, 7, 9, 2007, 1672.
89. S. J. Dalgarno, M. J. Hardie, J. L. Atwood, C. L. Raston, *Inorganic Chemistry*, 2004, 43, 6351.

90. J. L. Atwood, S. J. Dalgarno, M.J. Hardie, C. L. Raston, *New J. Chem.*, 2004, 28 326.
91. Y. Liu, Y. Bi, W. He, X. Wang, W. Liao, H. Zhang, *Journal of Molecular Structure*, 2009, 919, 235.
92. Y. Liu, W. Liao, Y. Bi, X. Wang, H. Zhang, *Cryst. Growth Des.*, 2009, 5311.
93. T. Hatano, A-H. Bae, K. Sugiyasu, N. Fujita, M. Takeuchi, A. Ikeda, S. Shinkai, *Org Biomol Chem*, 2003, 1, 2343.
94. C. Li, T. Hatano, M. Takeuchi, S. Shinkai, *Tetrahedron*, 2004, 60, 8037.
95. S. Jebors, F. Fache, S. Balme, F. Devoge, M. Monachino, S. Cecillon, A. W. Coleman, *Org Biomol Chem*, 2008, 6, 319.
96. S. J. Dalgarno, M. J. Hardie, J. L. Atwood, J. E. Warren, C. L. Raston, *New J. Chem.*, 29, 2005, 649.
97. C. B. Smith, L. J. Barbour, M. Makha, C. L. Raston and A. N. Sobolev, *New J. Chem.*, 2006, 30, 991.
98. L. Liu, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, T. A. Hanna, *Chem. Commun.*, 2004, 1472.
99. Y. Liu, W. Liao, Y. Bi, M. Wang, Z. Wu, X. Wang, Z. Su, H. Zhang, *CrystEngComm*, 2009, 11, 1803.
100. W. He, Y. Bi, W. Liao, D. Li, *Journal of Molecular Structure*, 937, 2009, 95.
101. F. Perret, V. Bonnard, O. Danylyuk, K. Suwinska, A. W. Coleman, *New Journal of Chemistry*, 30, 2006, 987.
102. Nonius. *COLLECT*; Nonius BV: Delft, The Netherlands, 1998.
103. Carter, C. W.; Sweet, R. M. *Methods in Enzymology, Volume 276: Macromolecular Crystallography, Part A*; 1st ed.; Academic Press, 1997.
104. Agilent. *CrysAlis Pro*, Agilent Technologies: Yarnton, Oxfordshire, England, 2011.
105. G. M. Sheldrick, *SHELX97: Program for Crystal Structure Analysis*, University of Göttingen, Germany, 1997.
106. L. J. Farrugia, *J Appl Crystallogr.*, 1999, 32, 837.
107. M. Nardelli, *J Appl Crystallogr.*, 1995, 28, 659.
108. A. L. Spek, *PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool*, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, 2004.
109. K. Brandenburg, *DIAMOND*, Crystal Impact GbR: Bonn, Germany, 1999.
110. E. F. Pettersen, T. D. Goddard, C. C. Huang, G. S. Couch, D. M. Greenblatt, E. C. Meng, T. E. Ferrin, *J. Comput. Chem.*, 2004, 25, 1605.
111. C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek, P. A. Wood, *J. Appl. Cryst.*, 2008, 41, 466.
112. C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van de Streek, *J. Appl. Cryst.*, 2006, 39, 453.
113. P. Müller, R. Herbst-Irmer, A. L. Spek, T. R. Schneider, M. R. Sawaya, *Crystal Structure Refinement A Crystallographer's Guide to SHELXL*, Oxford University Press, 2006.
114. D.-S. Guo, X. Su, Y. Liu, *Cryst. Growth Des.*, 2008, 8, 3514.
115. J. L. Atwood, L. J. Barbour, M. J. Hardie, C. R. Raston, *Coord. Chem. Rev.* 2001, 222, 3.
116. P. Nichols, M. Makha, C. L. Raston, *Cryst. Growth. Des.*, 2006, 6, 1161.
117. M. Makha, Y. Alias, C. L. Raston, A. N. Sobolev, *New J. Chem.* 2007, 31, 662.
118. M. Makha, C. L. Raston, A. N. Sobolev, A. H. White, *Chem. Commun.*, 2004, 1066.

119. M. Makha, C. L. Raston, A. N. Sobolev, A. H. White, *Chem. Commun.*, 2005, 15, 1962.
120. I. Ling, Y. Alias, A. N. Sobolev, C. L. Raston, *Cryst. Growth Des.*, 2010, 10, 1312.
121. I. Ling, Y. Alias, A. N. Sobolev, C. L. Raston, *CrystEngComm* 2010, 12, 573.
122. I. Ling, Y. Alias, A. N. Sobolev, C. L. Raston, *New J. Chem.* 2010, 34, 414.
123. I. Ling, Y. Alias, A. N. Sobolev, C. L. Raston, *Cryst. Growth Des.*, 2009, 9, 4497.
124. M. Selkti, A. W. Coleman, I. Nicolis, N. Douteau-Guevel, F. Villain, A. Thomas, C. De Rango, *Chem. Commun.* 2001, 161.
125. A. Drljaka, M. J. Hardie, C. L. Raston, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1999, 3639.
126. B.-T. Zhao, H. Wang, H.-Y. Zhang, Y. Liu, *J.Mol.Struct.*, 2005, 740, 101.
127. F. Perret, S. Guèret, O. Danylyuk, K. Suwinska, A. W. Coleman, *J. Mol. Struct.* 2006, 797, 1.
128. C. B. Smith, M. Makha, C. L. Raston, A. N. Sobolev, *New J. Chem.*, 2007, 31, 535.
129. Semeniuc, R. F.; Reamer, T. J.; Smith, M. D. *New J. Chem.*, 2010, 34, 439.
130. I. Dance, M. Scudder, *CrystEngComm*, 2009, 11, 2233.
131. C. A. Wright, *Biochim. Biophys. Acta, Bioenerg.*, 2006, 1757, 886.
132. P. C. Junk, *New J. Chem.*, 2008, 32, 762.
133. A. N. Lazar, A. Navaza, A. W. Coleman, *Chem. Commun.*, 2004, 1052.
134. T. Lis, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, 1979, 35, 1230.
135. G. A. Bowmaker, P. C. Junk, A. M. Lee, B. W. Skelton, A. H. White, *Aust. J. Chem.*, 1998, 51, 293.
136. R. Stomberg, *Acta Chem. Scand., Ser. A*, 1982, 36a, 101.
137. Z.-M. Wang, Y.-Q. Wang, C.-S. Liao, C.-H. Yan, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, 1999, 55, 1506.
138. O. Danylyuk, F. Perret, A. W. Coleman, K. Suwinska, *Open Crystallogr. J.*, 2008, 1, 18.
139. B. M. Furphy, J. M. Harrowfield, D. L. Kepert, B. W. Skelton, A. H. White, F. R. Wilner, *Inorg. Chem.*, 1987, 26, 4231.
140. J. M. Harrowfield, M. I. Ogden, A. H. White, *Aust. J. Chem.*, 1991, 44, 1237.
141. S. M. Taylor, S. Sanz, R. D. McIntosh, C. M. Beavers, S. J. Teat, E. K. Brechin, S. J. Dalgarno, *Chem. – Eur. J.*, 2012, 18, 16014.
142. J. M. Harrowfield, M. I. Ogden, A. H. White, F. R. Wilner, *Aust. J. Chem.*, 1989, 42, 949.
143. V. Bohmer, V. Brusko, M. Bolte, OBECUV, Private Communication, CCDC, 2011.
144. Y. Zhang, P. Coppens, RALQAW, Private Communication, CCDC, 2001.
145. V. Bohmer, V. Brusko, K. Rissanen, *Synthesis*, 2002, 1898.
146. A. W. Coleman, S. G. Bott, S. D. Morley, C. M. Means, K. D. Robinson, H. Zhang, J. L. Atwood, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1988, 27, 1361.
147. Y. Liu, W. Liao, Y. Bi, M. Wang, Z. Wu, X. Wang, Z. Su, H. Zhang, *CrystEngComm.*, 2009, 11, 1803.
148. W. C. McCrone, *In Physics and Chemistry of the Organic Solid State*, eds. D. Fox, M. M. Labes, A. Weissberger, Interscience Publishers, London, 1965, vol. 2, pp. 725.

Tabela 1. Oddziaływania w kryształach C4S–BP1.

Wiązania wodorowe (Å i °)				
$D-H\cdots A$	$d(D-H)$	$d(H\cdots A)$	$d(D\cdots A)$	$\angle(D-H\cdots A)$
O4A—H4AA \cdots O6W ¹	0,88(4)	1,86(3)	2,659(3)	150(3)
O1W—H1A \cdots O1D ²	0,85(4)	1,84(4)	2,674(3)	167(4)
O1W—H1B \cdots O1B ³	0,87(4)	1,87(4)	2,736(3)	173(3)
N1Y—H1Y \cdots O5W	0,88	1,75	2,622(3)	171
N1Z—H1Z \cdots O1W	0,88	1,76	2,636(3)	173
O4D—H4DD \cdots O4A	0,84	1,89	2,689(3)	159
N2X—H2X \cdots O1C ⁴	0,88	1,80	2,633(3)	158
O4C—H4CC \cdots O2A ²	0,78(3)	2,05(3)	2,799(3)	161(3)
O4C—H4CC \cdots O4D	0,77(3)	2,61(3)	2,958(2)	109(3)
O3W—H3A \cdots O1B ³	0,80(5)	2,27(5)	3,046(4)	162(4)
O3W—H3B \cdots O4W ⁵	0,83(4)	1,97(4)	2,798(4)	171(5)
O4B—H4BB \cdots O4C	0,84	1,91	2,728(3)	163
O5W—H5A \cdots O1D	0,81(3)	2,58(3)	3,035(3)	117(3)
O5W—H5A \cdots O3D	0,81(3)	2,31(3)	3,062(3)	155(4)
O5W—H5B \cdots O7W	0,83(4)	1,94(3)	2,731(3)	160(3)
O6W—H6A \cdots O3A ³	0,88(3)	1,98(4)	2,782(3)	151(3)
O6W—H6B \cdots O1A ⁶	0,79(3)	1,96(3)	2,744(3)	174(3)
O2W—H2A1 \cdots O2C ²	0,84(4)	2,02(4)	2,844(3)	166(4)
O2W—H2B2 \cdots O1B ³	0,87(4)	2,19(4)	2,992(3)	153(3)
O4W—H4A1 \cdots O3B ³	0,85(4)	1,95(4)	2,797(3)	180(5)
O4W—H4B2 \cdots O3C ⁵	0,88(4)	1,94(4)	2,791(4)	162(4)
O7W—H7WA \cdots O2B ³	0,84(4)	2,05(4)	2,867(3)	164(4)
O7W—H7WB \cdots O3A ³	0,88(4)	1,99(4)	2,823(3)	158(3)
C4D—H4D \cdots O2D ⁶	0,95	2,44	3,315(3)	154
C4Y—H4Y \cdots O2W ⁵	0,95	2,58	3,494(4)	162
C4Z—H4Z \cdots O1A ²	0,95	2,32	3,165(3)	148
C7D—H7D1 \cdots O2D ⁶	0,99	2,59	3,506(3)	154
C5X—H5X \cdots O1W	0,95	2,43	3,160(4)	134
C5Y—H5Y \cdots O2B ²	0,95	2,42	3,372(4)	175
C6X—H6X \cdots O2W ⁷	0,95	2,35	3,106(4)	136
C7C—H7C1 \cdots O2A ²	0,99	2,28	3,261(3)	173
C7X—H7X \cdots O2B ²	0,95	2,59	3,155(4)	119
C7C—H7C2 \cdots O3W	0,99	2,46	3,394(4)	157
C10X—H10X \cdots O4W ⁵	0,95	2,42	3,216(4)	141
C7A—H7A2 \cdots O6W ¹	0,99	2,54	3,510(4)	165
C1Y—H1Y1 \cdots O1D	0,95	2,45	3,260(4)	143

Operacje symetrii: (1) $x, 1+y, z$; (2) $-1+x, y, z$; (3) $-1+x, -1+y, z$; (4) $2-x, 2-y, 1-z$; (5) $1-x, 1-y, 1-z$; (6) $2-x, 1-y, -z$; (7) $1-x, 2-y, 1-z$.

Oddziaływania X–H $\cdots\pi$ (Å i °)

C–H \cdots CgJ	$d(H\cdots Cg)$	$\perp d(H\cdots\pi)$	γ	$\angle C-H\cdots Cg$	$d(C\cdots Cg)$	$\angle C-H, \pi$
N1X—H1X \cdots CgD ¹	2,18	2,16	8,62	165	3,038(2)	83
C2X—H2X1 \cdots CgB ¹	2,91	-2,87	9,19	138	3,676(3)	55
C1X—H1X1 \cdots CgA ¹	2,75	2,71	9,57	113	3,245(3)	33

Operacje symetrii: (1) $x, 1+y, z$.

Oddziaływania $\pi\cdots\pi$ (Å i °)

CgI \cdots CgJ	$d(CgI\cdots CgJ)$	α	β	γ	CgI perp.	CgJ perp.
CgA \cdots CgA ¹	3,745(1)	0	18,95	18,95	-3,542(1)	-3,542(1)
CgB \cdots CgY1 ²	3,807(2)	5,50(1)	29,27	26,44	-3,409(1)	3,321(1)

CgC...CgX1 ³	3,823(2)	3,80(1)	23,87	26,84	3,412(1)	3,497(1)
CgC...CgX2	3,887(2)	9,10(1)	27,94	37,04	-3,103(1)	-3,434(1)
CgD...CgZ1	3,995(2)	1,30(1)	30,88	29,88	3,464(1)	-3,429(1)
CgX2...CgX2 ⁴	3,834(2)	0	30,04	30,04	3,319(1)	3,319(1)
CgD...CgZ1 ⁵	4,143(2)	1,28(2)	32,98	33,72	-3,446(1)	-3,476(1)
CgC...CgX1 ³	4,238(2)	33,2(1)	20,85	53,95	-2,494(1)	3,960(1)

Operacje symetrii: (1) 2-x,2-y,-z; (2) x,1+y,z; (3) 1+x,y,z; (4) 1-x,2-y,1-z; (5) 1-x,1-y,-z.

CgI – środek ciężkości pierścienia I; α – kąt dwuścienny pomiędzy płaszczyznami pierścieni I i J (°); β – kąt pomiędzy wektorem CgI...CgJ i normalną do płaszczyzny pierścienia I (°); γ – kąt pomiędzy wektorem CgI...CgJ i normalną do płaszczyzny pierścienia J (°); Cg...Cg – odległość pomiędzy centroidami pierścieni (Å); CgI perp. – odległość pomiędzy CgI a płaszczyzną pierścienia J (Å); CgJ perp. – odległość pomiędzy CgJ a płaszczyzną pierścienia I (Å); $\perp d(H\cdots\pi)$ – odległość pomiędzy atomem H a płaszczyzną pierścienia.

Tabela 2. Oddziaływania w kryształach C4S–BP2.

Wiązania wodorowe (Å i °)				
D—H...A	d(D—H)	d(H...A)	d(D...A)	<(D—H...A)
N1X—H1X...O1S	0,88	2,03	2,870(2)	159,4
N1Y—H1Y1...O8W ¹	0,83(7)	1,78(7)	2,602(9)	171(7)
N1Z—H1Z...O7W	0,95(6)	1,81(6)	2,721(5)	160(5)
N2Y—H2Y1...O2C ²	0,88	2,08	2,935(8)	162
O4A—H4A...O4D	0,84	1,86	2,696(5)	173
O4B—H4B...O4A	0,84	1,85	2,680(4)	168
O4C—H4C...O4B	0,84	1,91	2,750(4)	173
O4D—H4D...O4C	0,84	1,99	2,714(5)	144
O7W—H7W1...O1B ²	0,82(4)	1,94(4)	2,755(5)	176(5)
O7W—H7W2...O3D ³	0,82(5)	2,05(4)	2,856(7)	166(5)
O2W—H2W1...O1W	0,83(5)	2,05(6)	2,842(6)	160(6)
O2W—H2W2...O1A ³	0,83(4)	2,09(4)	2,916(5)	177(5)
O9W—H9W1...O1D ³	0,82(3)	1,96(3)	2,755(6)	165(9)
O9W—H9W2...O3A ⁴	0,82(4)	1,94(4)	2,755(6)	173(1)
O8W—H8W1...O2D ⁵	0,84(7)	2,01(6)	2,770(1)	150(7)
O8W—H8W2...O2B ²	0,83(6)	1,91(6)	2,703(7)	161(7)
O4W—H4W1...O9W ⁶	0,85(7)	2,05(9)	2,763(8)	142(8)
O4W—H4W2...O3W	0,82(7)	1,86(7)	2,679(9)	177(1)
O5W—H5W1...O4W ⁷	0,82(6)	1,92(6)	2,716(6)	162(5)
O3W—H3W1...O3C ⁸	0,83(5)	2,34(1)	2,760(8)	112(9)
O3W—H3W2...O1B ²	0,83(3)	1,93(3)	2,754(6)	178(1)
O1W—H1W1...O3D ³	0,82(3)	2,18(3)	2,992(8)	173(9)
O1W—H1W2...O1C ⁸	0,83(6)	1,89(8)	2,702(9)	166(8)
O1S1—H1S4...O2A	0,84	2,04	2,730(3)	139,1
C1Y—H1Y...O7W ¹	0,95	2,39	3,305(6)	163
C4X—H4X...O9W ⁹	0,95	2,50	3,190(1)	129
C4Y—H4Y...O1A ⁴	0,95	2,51	3,452(7)	171
C4Z—H4Z...O5W	0,95	2,21	3,141(7)	167
C5Z—H5Z...O1D ³	0,95	2,36	3,262(6)	158
C6Y—H6Y...O1C ²	0,95	2,55	3,298(1)	136
C7Y—H7Y...O1A ⁴	0,95	2,51	3,432(7)	165
C9Y—H9Y...O2D ⁵	0,95	2,44	3,300(1)	150
C1Z—H1Z1...O3B ²	0,95	2,29	3,005(6)	132

Operacje symetrii: (1) 1/2-x,1/2-y,-z; (2) 1/2-x,-1/2+y,1/2-z; (3) 1/2-x,1/2+y,1/2-z; (4) 1-x,y,1/2-z;

(5) x,-y,-1/2+z; (6) -1/2+x,-1/2+y,z; (7) 1/2+x,1/2+y,z; (8) -x,y,1/2-z; (9) -1/2+x,1/2-y,1/2+z.

Oddziaływania X—H... π (Å i °)

C—H...CgJ	d(H...Cg)	$\perp d(H\cdots\pi)$	γ	< C—H...Cg	d(C...Cg)	< C—H, π
O8W—H8W1...CgX1 ¹	2,93(7)	-2,88	10,72	103(6)	3,228(8)	19

C1S—H1S2···CgA	2,84	-2,78	11,44	139	3,635(9)	60
C1S—H1S3···CgC	2,93	2,85	13,32	143	3,755(9)	66
C2S—H2S2···CgB	2,89	-2,80	14,21	137	3,680(2)	58

Operacje symetrii: (1) $x, -y, -1/2+z$.

Oddziaływania $\pi \cdots \pi$ (\AA i $^\circ$)

CgI···CgJ	$d(\text{CgI} \cdots \text{CgJ})$	α	β	γ	CgI perp.	CgJ perp.
CgA···CgZ1	3,792(2)	12,0(2)	28,64	27,02	3,379(2)	3,328(2)
CgY2···CgY2 ¹	3,958(3)	0	29,40	29,40	3,449(2)	3,449(2)
CgA···CgZ1 ²	4,417(2)	11,0(2)	34,15	39,86	3,390(2)	3,655(2)
CgB···CgD ³	4,255(2)	6,6(2)	33,34	37,35	3,382(2)	3,555(2)
CgC···CgC ⁴	4,140(3)	2	33,05	33,05	3,471(2)	-3,471(2)

Operacje symetrii: (1) $1-x, -y, -z$; (2) $1-x, y, 1/2-z$; (3) $1/2-x, 1/2+y, 1/2-z$; (4) $-x, y, 1/2-z$.

CgI – środek ciężkości pierścienia I; α – kąt dwuścienny pomiędzy płaszczyznami pierścieni I i J ($^\circ$); β – kąt pomiędzy wektorem CgI···CgJ i normalną do płaszczyzny pierścienia I ($^\circ$); γ – kąt pomiędzy wektorem CgI···CgJ i normalną do płaszczyzny pierścienia J ($^\circ$); Cg···Cg – odległość pomiędzy centroidami pierścieni (\AA); CgI perp. – odległość pomiędzy CgI a płaszczyzną pierścienia J (\AA); CgJ perp. – odległość pomiędzy CgJ a płaszczyzną pierścienia I (\AA); $\perp d(\text{H} \cdots \pi)$ – odległość pomiędzy atomem H a płaszczyzną pierścienia.

Tabela 3. Oddziaływania w kryształach C4S–BP3.

Wiązania wodorowe (\AA i $^\circ$)				
$D\text{---}H \cdots A$	$d(D\text{---}H)$	$d(H \cdots A)$	$d(D \cdots A)$	$\angle(D\text{---}H \cdots A)$
O4A—H1HA···O4B	0,84	1,93	2,735(3)	160
O6W—H1W···O1A ¹	0,87(4)	1,90(4)	2,769(3)	173(3)
O4D—H1HD···O4A	0,84	1,87	2,682(3)	164
O6W—H2W···O3C ²	0,81(4)	2,00(4)	2,806(3)	172(4)
O4C—H1HC···O4D	0,84	1,92	2,719(3)	159
O7W—H3W···O1D ²	0,91(4)	2,07(4)	2,965(4)	167(4)
O4B—H1HB···O4C	0,84	2,05	2,729(3)	138
O4B—H1HB···O1WB	0,84	2,34	2,989(7)	134
O7W—H4W···O8W	0,91(4)	1,94(4)	2,844(4)	171(3)
O8W—H5W···O3C ²	0,83(4)	2,11(4)	2,930(4)	167(4)
O8W—H6W···O3B1 ³	0,84	1,92(5)	2,724(5)	159(5)
O9W—H7W···O2C ⁴	0,83(5)	1,97(5)	2,793(4)	173(4)
O9W—H8W···O2A ¹	0,83(5)	1,91(4)	2,714(4)	162(4)
O10W—H9W···O11W ⁵	0,94(5)	1,82(5)	2,746(5)	169(5)
O10W—H10W···O1WA	0,80(5)	1,88(5)	2,668(9)	169(5)
O10W—H10W···O1WB	0,80(5)	2,09(5)	2,883(8)	170(5)
O11W—H11W···O1C ²	0,80(6)	1,97(6)	2,765(4)	180(8)
O11W—H12W···O2D ⁶	0,89(5)	1,85(5)	2,739(4)	180(7)
O1SA—H4SA···O2WA	0,84	1,78	2,420(1)	130,9
O1SB—H4SB···O3WB	0,84	2,02	2,450(2)	110,5
N1X—H1XN···O6W	0,88	1,93	2,736(3)	152
N2Y—H12Y···O2WA	0,88	1,84	2,710(1)	168,2
O12W—H13W···O10W ⁷	0,83(4)	1,94(4)	2,754(4)	168(4)
N1Z—H1ZN···O9W ⁸	0,88	1,76	2,629(5)	172
N2Z—H2ZN···O1B1 ¹	0,88	2,02	2,876(5)	165
C1X—H1X···O1C ²	0,95	2,38	3,287(4)	159
C1Z—H1Z···O2D ⁶	0,95	2,59	3,263(4)	128
C2X—H2X···O12W	0,95	2,24	3,172(4)	167
C2Z—H2Z···O1D ⁶	0,95	2,45	3,396(4)	172
C4Z—H4Z···O2C ⁴	0,95	2,59	3,544(4)	178
C5X—H5X···O3A ¹	0,95	2,30	3,003(4)	131
C5Z—H5Z···O6W ⁸	0,95	2,38	3,307(4)	164
C6Z—H6Z···O3B1 ¹	0,95	2,52	3,253(6)	134

C7Z—H7Z...O1D ⁶	0,95	2,52	3,437(5)	163
C9Y—H9Y...O11W ⁹	0,95	2,59	3,340(2)	136
C9Z—H9Z...O2C ⁴	0,95	2,50	3,333(4)	147
C7B—H7B2...O1WB	0,99	2,60	3,557(7)	163
C10Y—H10Y...O2A ¹⁰	0,95	2,59	2,940(1)	102

Operacje symetrii: (1) 1/2-x,-1/2+y,1/2-z; (2) 1/2-x,1/2+y,1/2-z; (3) -x,y,1/2-z; (4) x,-y,-1/2+z; (5) -1/2+x,-1/2+y,z; (6) 1-x,y,1/2-z; (7) 1/2+x,1/2+y,z; (8) 1/2-x,1/2-y,-z; (9) 1-x,1-y,-z; (10) x,1-y,-1/2+z.

Oddziaływania X—H... π (Å i °)

C—H...CgJ	d(H...Cg)	$\perp d(\text{H}\cdots\pi)$	γ	< C—H...Cg	d(C...Cg)	< C—H, π
C1S—H1SA...CgB	2,83	2,78	10,45	145	3,672(6)	65
C1S—H3SA...CgA	2,91	2,85	11,77	156	3,830(7)	69
C1S—H1SB...CgB	2,91	2,87	10,19	137	3,672(6)	57

Oddziaływania π ... π (Å i °)

CgI...CgJ	d(CgI...CgJ)	α	β	γ	CgI perp.	CgJ perp.
CgA...CgC ¹	4,199(2)	5,9(1)	32,43	36,36	-3,381(1)	3,544(1)
CgB...CgB ²	4,219(2)	1	34,60	34,60	-3,473(1)	-3,473(1)
CgD...CgX1	3,884(2)	13,3(1)	30,79	28,43	-3,416(1)	3,337(1)
CgD...CgX1 ³	4,356(2)	10,6(1)	31,89	38,41	3,413(1)	3,698(1)
CgZ2...CgZ2 ⁴	3,874(2)	0	27,85	27,85	3,425(1)	3,425(1)

Operacje symetrii: (1) 1/2-x,1/2+y,1/2-z; (2) -x,y,1/2-z; (3) 1-x,y,1/2-z; (4) 1-x,-y,-z.

CgI – środek ciężkości pierścienia I; α – kąt dwuścienny pomiędzy płaszczyznami pierścieni I i J (°); β – kąt pomiędzy wektorem CgI...CgJ i normalną do płaszczyzny pierścienia I (°); γ – kąt pomiędzy wektorem CgI...CgJ i normalną do płaszczyzny pierścienia J (°); Cg...Cg – odległość pomiędzy centroidami pierścieni (Å); CgI perp. – odległość pomiędzy CgI a płaszczyzną pierścienia J (Å); CgJ perp. – odległość pomiędzy CgJ a płaszczyzną pierścienia I (Å); $\perp d(\text{H}\cdots\pi)$ – odległość pomiędzy atomem H a płaszczyzną pierścienia.

Tabela 4. Oddziaływania w kryształach C4S–BP4.

Wiązania wodorowe (Å i °)				
D—H...A	d(D—H)	d(H...A)	d(D...A)	<(D—H...A)
N1X—H1X...N2X ¹	0,88	1,82	2,699(1)	173
N1Y—H1Y...N2Y ¹	0,88	1,83	2,718(1)	178
N2Z—H2Z...N1Z ²	0,88	1,81	2,680(1)	175
N1W—H1WN...N2W ¹	0,88	1,84	2,72(3)	172
N1V—H1VN...N2V ⁹	0,88	1,84	2,702(3)	168
O4A—H4AH...O4D	0,84	1,95	2,757(8)	160
O4D—H4DH...O5WB	0,84	2,17	2,870(2)	140
O4C—H4CH...O4B	0,84	2,07	2,883(8)	162
O4B—H4BH...O4A	0,84	2,47	2,931(8)	115
O4B—H4BH...O10W	0,84	2,04	2,771(9)	144
C1W—H1W...O2B ³	0,95	2,60	3,46(2)	151
C1Z—H1Z...O4WA	0,95	2,54	3,49(3)	176
C2W—H2W...O7W	0,95	2,45	3,25(2)	141
C2X—H2X...O3C ³	0,95	2,54	3,420(1)	153
C2Y—H2Y...O12W ⁵	0,95	2,37	3,31(1)	168
C4Y—H4Y...O3D1 ³	0,95	2,42	3,37(2)	172
C7B—H7B1...O2A ⁶	0,99	2,44	3,360(1)	155
C5X—H5X...O8W	0,95	2,47	3,341(1)	152
C5Y—H5Y...O2D1 ⁵	0,95	2,57	3,30(2)	134
C5Z—H5Z...O3B ³	0,95	2,57	3,21(2)	125
C6Z—H6Z...O1B ⁶	0,95	2,24	3,15(1)	159
C7A—H7A1...O10W	0,99	2,57	3,545(1)	168
C7W—H7W...O13W ⁷	0,95	2,60	3,53(2)	166

C7Z—H7Z...O3A ⁶	0,95	2,46	3,346(1)	155
C9W—H9W...O11W ⁸	0,95	2,58	3,36(2)	140
C9Z—H9Z...O1C ³	0,95	2,48	3,357(1)	154
C10Z—H10Z...O4WA ²	0,95	2,53	3,44(3)	161
C1X—H1X1...O1D1 ³	0,95	2,28	3,02(2)	134
C1X—H1X1...O1S ³	0,95	2,43	3,041(1)	122
C2Z—H2Z1...O3A ⁶	0,95	2,33	3,227(1)	158
C3S—H3S3...O3C	0,98	2,72	3,620(1)	153

Operacje symetrii: (1) 1/2-x, 1/2+y, z; (2) 1/2-x, -1/2+y, z; (3) -1+x, y, z; (4) 3/2-x, 1/2+y, z; (5) 1-x, 1-y, -z; (6) 3/2-x, -1/2+y, z; (7) -1/2+x, y, 1/2-z; (8) 1/2+x, y, 1/2-z; (9) -x+5/2, y+1/2, z.

Oddziaływania X—H... π (Å i °)

C—H...CgJ	d(H...Cg)	$\perp d(\text{H}\cdots\pi)$	γ	< C—H...Cg	d(C...Cg)	< C—H, π
C7C—H7C2...CgY2 ⁵	2,66	-2,63	8,33	151	3,557(9)	53
C7A—H7A2...CgW2 ³	2,60	2,56	10,02	150	3,494(1)	50

Oddziaływania π ... π (Å i °)

CgI...CgJ	d(CgI...CgJ)	α	β	γ	CgI perp.	CgJ perp.
CgA...CgC ¹	3,549(5)	1,6(4)	17,77	19,30	-3,349(3)	3,380(4)
CgB...CgW1 ²	3,760(9)	6,9(8)	25,25	30,36	3,244(4)	3,401(8)
CgB...CgW2 ³	4,890(1)	8,3(1)	51,50	46,81	3,342(4)	3,040(1)
CgB...CgV1 ²	3,399(1)	7,0(1)	11,12	8,39	3,363(4)	3,335(1)
CgD...CgY1 ⁴	3,759(5)	7,3(4)	24,95	31,99	-3,187(4)	-3,408(4)
CgD...CgY2 ⁵	4,833(5)	17,7(4)	52,59	46,28	-3,340(4)	-2,936(4)
CgW1...CgZ1	3,758(9)	16,1(8)	20,64	12,59	3,668(8)	-3,517(4)
CgW2...CgZ1	4,947(1)	17,0(1)	45,21	44,45	3,533(1)	-3,486(4)
CgW2...CgZ2	3,636(1)	9,0(1)	18,87	26,27	3,261(1)	-3,441(4)
CgX1...CgY2	4,006(5)	7,8(4)	29,56	31,60	3,412(4)	-3,485(4)
CgX1...CgZ1	3,713(5)	4,2(5)	18,27	20,27	-3,482(4)	3,525(4)
CgX2...CgY1 ⁶	3,683(5)	3,0(4)	22,20	25,01	3,338(4)	-3,410(4)
CgX2...CgY2 ⁶	4,958(5)	27,0(4)	48,61	42,76	3,641(4)	-3,278(4)
CgX2...CgZ1	4,823(6)	26,9(5)	45,02	42,58	-3,551(4)	3,409(4)
CgX2...CgZ2	3,724(5)	2,4(4)	25,97	23,86	-3,406(4)	3,348(4)
CgZ1...CgV1	4,686(1)	17,3(1)	40,82	42,80	-3,439(4)	3,547(1)
CgZ1...CgV2	3,794(1)	13,1(9)	18,84	21,22	-3,534(4)	3,591(1)
CgZ2...CgV1 ⁶	4,173(1)	4,1(1)	36,92	40,77	-3,160(4)	3,337(1)
CgZ2...CgV2	4,725(1)	13,0(9)	46,85	41,33	-3,546(4)	3,231(1)

Operacje symetrii: (1) 3/2-x, 1/2+y, z; (2) 1/2+x, y, 1/2-z; (3) 1-x, 1/2+y, 1/2-z; (4) 1-x, 1-y, -z; (5) 1/2+x, 1/2-y, -z; (6) 1/2-x, -1/2+y, z.

CgI – środek ciężkości pierścienia I; α – kąt dwuścienny pomiędzy płaszczyznami pierścieni I i J (°); β – kąt pomiędzy wektorem CgI...CgJ i normalną do płaszczyzny pierścienia I (°); γ – kąt pomiędzy wektorem CgI...CgJ i normalną do płaszczyzny pierścienia J (°); Cg...Cg – odległość pomiędzy centroidami pierścieni (Å); CgI perp. – odległość pomiędzy CgI a płaszczyzną pierścienia J (Å); CgJ perp. – odległość pomiędzy CgJ a płaszczyzną pierścienia I (Å); $\perp d(\text{H}\cdots\pi)$ – odległość pomiędzy atomem H a płaszczyzną pierścienia.

Tabela 5. Oddziaływania w kryształach C4S–BPE1.

Wiązania wodorowe (Å i °)				
D—H...A	d(D—H)	d(H...A)	d(D...A)	<(D—H...A)
N2X—H2X...O1A ¹	0,88	1,85	2,704(2)	164
N2Y—H2Y...O2B1 ²	0,88	2,17	2,88(1)	137,8
N1Y—H1Y1...O2B1 ³	0,88	2,39	2,90(2)	117,5
O1W—H1W...O4W ⁴	0,88(4)	1,72(4)	2,593(2)	175(4)
O1W—H2W...O2A ⁵	0,86(4)	1,84(4)	2,663(2)	162
O2W—H3W...O6WA ⁴	0,85(3)	1,75(3)	2,585(3)	169

O2W—H3W...O6WB ⁴	0,85(3)	1,84(3)	2,660(3)	163
O2W—H4W...O2D	0,90(4)	1,76(4)	2,662(2)	176(3)
O3W—H5W...O3A ⁶	0,84(4)	1,82(3)	2,666(2)	176(4)
O3W—H6W...O2C ⁷	0,88(3)	1,72(3)	2,592(2)	173(4)
O4W—H7W...O1D ⁴	0,87(4)	1,90(4)	2,768(2)	177(3)
O4W—H8W...O6WB	0,82(3)	2,31(4)	2,898(5)	129(3)
O4W—H8W...O5W ⁸	0,82(3)	2,19(3)	2,875(4)	140(3)
O4A—H4AH...O4B	0,84	1,91	2,722(2)	162
O4B—H4BH...O2B ⁹	0,84	1,81	2,627(4)	166
O4C—H4CH...O4B	0,84	1,99	2,785(2)	157
O4D—H4DH...O3B ¹⁰	0,81(3)	2,22(3)	2,957(5)	151(3)
O4D—H4DH...O3B ¹⁰	0,81(3)	2,20(4)	2,91(2)	146(3)
C2A—H2A...O1D ¹	0,95	2,53	3,405(2)	152
C4B—H4B...O3B ²	0,95	2,53	2,914(5)	105
C4C—H4C...O3A ⁵	0,95	2,42	3,327(2)	160
C7D—H7D ¹ ...O1D ¹	0,99	2,54	3,473(2)	158
C9X—H9X...O3D ⁵	0,95	2,36	3,275(2)	160
C10X—H10X...O1D ⁴	0,95	2,44	3,304(2)	151
C1X—H1X ¹ ...O2A ⁷	0,95	2,47	3,308(2)	147
C1X—H1X ¹ ...O6WA ¹¹	0,95	2,54	2,859(4)	100
C12X—H12X...O2C	0,95	2,64	3,171(2)	116
C9Y—H9Y...O1C	0,95	2,76	3,205(2)	110
C12Y—H12Y...O3B ¹	0,95	2,26	2,991(2)	134
C11Y—H11Y...O2B ¹	0,95	2,27	3,144(2)	153
C1Y—H1Y...O2B ¹	0,95	2,23	3,091(2)	150
C1Y—H1Y...O3B ¹	0,95	2,46	3,119(2)	126
C4Y—H4Y...O1C	0,95	2,67	3,184(2)	114
O1SA—H1SA...O4D ⁴	0,84	1,78	2,611(9)	168

Operacje symetrii: (1) 1-x,2-y,1-z; (2) x+1, y-1, z; (3) -x, -y+2, -z; (4) 1-x,1-y,1-z; (5) x,-1+y,z; (6) -x,2-y,1-z; (7) -x,1-y,1-z; (8) 1-x,1-y,-z; (9) -x,2-y,-z; (10) 1+x,y,z; (11) 1-x,-y,1-z.

Oddziaływania X—H... π (Å i °)

C—H...CgJ	d(H...Cg)	$\perp d(\text{H}\cdots\pi)$	γ	< C—H...Cg	d(C...Cg)	< C—H, π
N1X—H1X...CgA ¹	2,29	-2,29	4,3	168	3,158(2)	81

Oddziaływania π ... π (Å i °)

CgI...CgJ	d(CgI...CgJ)	α	β	γ	CgI perp.	CgJ perp.
CgB...CgB ²	3,643(1)	0	18,11	18,11	-3,463(7)	-3,463(7)
CgD...CgX ²	3,557(1)	7,3(4)	11,03	9,86	3,190(5)	3,350(5)
CgD...CgX ¹	4,123(1)	13,5(3)	25,63	41,12	3,530(5)	2,949(5)
CgB...CgX ¹	4,213(1)	19,7(3)	20,27	36,88	3,890(5)	3,143(5)

Operacje symetrii: (1) -x,1-y,1-z;(2) -x,2-y,-z.

CgI – środek ciężkości pierścienia I; α – kat dwuścienny pomiędzy płaszczyznami pierścieni I i J (°); β – kat pomiędzy wektorem CgI...CgJ i normalną do płaszczyzny pierścienia I (°); γ – kat pomiędzy wektorem CgI...CgJ i normalną do płaszczyzny pierścienia J (°); Cg...Cg – odległość pomiędzy centroidami pierścieni (Å); CgI perp. – odległość pomiędzy CgI a płaszczyzną pierścienia J (Å); CgJ perp. – odległość pomiędzy CgJ a płaszczyzną pierścienia I (Å); $\perp d(\text{H}\cdots\pi)$ – odległość pomiędzy atomem H a płaszczyzną pierścienia.

Tabela 6. Oddziaływania w kryształach C4S–BPE2.

Wiązania wodorowe (Å i °)				
D—H...A	d(D—H)	d(H...A)	d(D...A)	<(D—H...A)
N1X—H1X...O3H ¹	0,88	1,87	2,712(6)	159
N1Z—H1Z...O1C ²	0,88	2,26	2,91(2)	130

N2Y—H2Y…O3D ²	0,88	1,85	2,705(5)	162
O7W—H7W2…O5W ³	0,81(4)	1,79(4)	2,603(6)	177(7)
O7W—H7W1…O2D	0,82(4)	1,84(4)	2,643(5)	167(6)
O4F—H4F…O4G	0,84	1,94	2,753(6)	164
O4H—H4H…O4G	0,84	2,00	2,808(7)	162
O4A—H4A…O1G ²	0,84	2,00	2,738(8)	147
O4B—H4B…O4A	0,84	2,02	2,848(6)	170
O4C—H4C…O2G ²	0,84	2,57	3,38(1)	164
O4D—H4D…O4C	0,84	1,87	2,675(6)	161
O8W—H8W1…O2B ⁵	0,83(4)	1,78(4)	2,593(6)	167(6)
O8W—H8W2…O1D	0,82(3)	1,83(3)	2,648(5)	175(4)
O9W—H9W1…O2W	0,81(5)	1,79(6)	2,596(9)	172(5)
O9W—H9W2…O2A ⁶	0,81(4)	1,87(4)	2,654(5)	163(5)
O10W—H10…O1W ⁷	0,82(4)	1,78(4)	2,586(7)	166(4)
O5W—H5W1…O3A ⁶	0,81(6)	1,97(6)	2,775(5)	170(7)
O10W—H10W…O3E ⁸	0,83(5)	1,87(5)	2,678(5)	165(6)
O11W—H11…O6W ³	0,82(4)	1,76(4)	2,558(6)	166(4)
O5W—H5W2…O4W	0,82(2)	2,07(4)	2,829(9)	152(6)
O11W—H11W…O2H ⁷	0,82(4)	1,89(5)	2,700(5)	170(6)
O12W—H12…O1H ⁷	0,82(3)	1,88(3)	2,698(5)	175(6)
O12W—H12W…O2F ⁹	0,84(4)	1,78(4)	2,611(6)	175(5)
O6W—H6W1…O1E ¹⁰	0,82(6)	1,93(6)	2,746(6)	177(8)
O6W—H6W2…O3W	0,82(5)	2,05(8)	2,619(9)	126(7)
O4G—H4G…O1C ²	0,84	1,86	2,61(1)	149
O4E—H4A ³ …O4F	0,84	2,20	2,968(7)	153
O2W—H2W1…O2C ²	0,82(8)	1,85(1)	2,64(1)	161(1)
O2W—H2W2…O1B ⁵	0,82(1)	1,90(1)	2,706(7)	171(9)
C2B—H2B…O1D ²	0,95	2,49	3,395(7)	158
C2X—H2X…O1A ⁶	0,95	2,33	3,227(7)	157
C4V—H4V…O1G ²	0,95	2,45	3,03(2)	119
C4X—H4X…O2B	0,95	2,52	3,214(7)	130
C4Z—H4Z…O3B ⁵	0,95	2,49	3,06(1)	118
C5V—H5V…O1G ²	0,95	2,35	2,98(2)	123
C5Y—H5Y…O1W ⁴	0,95	2,59	2,913(9)	100
C5Y—H5Y…O2H ⁴	0,95	2,39	3,248(7)	150
C4D—H4D ² …O1E ¹⁰	0,95	2,55	3,414(7)	152
C9Y—H9Y…O2F ⁴	0,95	2,59	3,168(7)	119
C10X—H10X…O2D	0,95	2,45	3,310(7)	150
C11Y—H11Y…O3A	0,95	2,50	3,335(7)	146
C12Y—H12Y…O2E ¹⁰	0,95	2,33	3,245(7)	163
C7D—H7H…O1E ¹⁰	0,99	2,49	3,426(7)	157
C7D—H7D ² …O1G ²	0,99	2,48	3,430(8)	160
C2F—H2F…O1H ⁵	0,95	2,42	3,332(7)	161
C1X—H1X ¹ …O1E ⁷	0,95	2,34	3,262(7)	163
C6X—H6X ² …O3C ²	0,99	2,58	3,13(2)	115
C7Y—H7Y ¹ …O1G ²	0,99	2,54	3,18(1)	122
C1Z—H1Z ¹ …O1C ²	0,95	2,37	3,29(2)	163
C1V—H1V ¹ …O3W	0,95	1,98	2,84(2)	150
C1V—H1V ¹ …O2G ²	0,95	2,50	3,17(2)	127

Operacje symetrii: (1) 2-x,-y,1-z; (2) 1+x,y,z; (3) -x,1-y,1-z; (4) 1-x,1-y,-z; (5) -1+x,y,z; (6) 1-x,1-y,1-z;
(7) 1-x,-y,1-z; (8) x,y,1+z; (9) -x,-y,1-z; (10) x,1+y,z.

Oddziaływania X–H \cdots π (Å i $^{\circ}$)

C–H \cdots CgJ	$d(\text{H}\cdots\text{Cg})$	$\perp d(\text{H}\cdots\pi)$	γ	$\langle \text{C–H}\cdots\text{Cg}$	$d(\text{C}\cdots\text{Cg})$	$\langle \text{C–H}, \pi$
N1Y–H1Y \cdots CgH ¹	2,30	2,29	4,97	169	3,168(6)	83
N2X–H2X1 \cdots CgD	2,28	2,28	2,79	171	3,155(5)	83
C11X–H11X \cdots CgA	2,97	2,96	3,33	103	3,317(7)	16

Oddziaływania $\pi\cdots\pi$ (Å i $^{\circ}$)

CgI \cdots CgJ	$d(\text{CgI}\cdots\text{CgJ})$	α	β	γ	CgI perp.	CgJ perp.
CgH \cdots CgZ ²	4,414(5)	32,8(4)	23,13	19,71	4,156(2)	4,059(5)
CgE \cdots CgX1 ²	3,796(3)	19,3(3)	15,01	32,20	-3,213(2)	-3,667(2)
CgE \cdots CgY1 ¹	4,071(3)	11,7(3)	30,75	42,32	3,010(2)	3,498(3)
CgG \cdots CgC	3,739(3)	4,7(3)	22,66	19,43	-3,526(2)	3,450(3)
CgG \cdots CgY1 ¹	4,233(4)	21,6(3)	22,18	43,34	-3,079(2)	-3,920(3)
CgA \cdots CgX2	4,158(3)	16,8(3)	29,72	46,09	2,884(2)	-3,611(2)
CgA \cdots CgY2	3,525(3)	4,2(3)	21,40	24,85	-3,198(2)	3,282(2)
CgC \cdots CgX2	4,220(4)	18,4(3)	21,87	39,84	-3,241(3)	3,917(2)
CgD \cdots CgV1	4,709(6)	31,2(4)	38,72	42,30	3,483(2)	-3,674(5)

Operacje symetrii: (1) 1-x,1-y,-z; (2) 1-x,-y,1-z.

CgI – środek ciężkości pierścienia I; α – kat dwuścienny pomiędzy płaszczyznami pierścieni I i J ($^{\circ}$); β – kat pomiędzy wektorem CgI \cdots CgJ i normalną do płaszczyzny pierścienia I ($^{\circ}$); γ – kat pomiędzy wektorem CgI \cdots CgJ i normalną do płaszczyzny pierścienia J ($^{\circ}$); Cg \cdots Cg – odległość pomiędzy centroidami pierścieni (Å); CgI perp. – odległość pomiędzy CgI a płaszczyzną pierścienia J (Å); CgJ perp. – odległość pomiędzy CgJ a płaszczyzną pierścienia I (Å); $\perp d(\text{H}\cdots\pi)$ – odległość pomiędzy atomem H a płaszczyzną pierścienia.

Tabela 7. Oddziaływania w kryształach C4S–BPPI.

Wiązania wodorowe (Å i $^{\circ}$)					
D–H \cdots A	$d(\text{D–H})$	$d(\text{H}\cdots\text{A})$	$d(\text{D}\cdots\text{A})$	$\langle \text{D–H}\cdots\text{A}$	
O4A–H1AH \cdots O4D	0,84	1,85	2,669(3)	165	
O4B–H1BH \cdots O4A	0,84	1,84	2,652(3)	163	
O4C–H1CH \cdots O4B	0,84	1,83	2,665(3)	174	
O4D–H1DH \cdots O4C	0,84	1,90	2,695(3)	158	
N1X–H1X1 \cdots O1A ¹	0,88	1,83	2,705(3)	173	
N2X–H2X1 \cdots O2W ²	0,88	2,35	2,963(4)	126	
N2X–H2X1 \cdots O3W ²	0,88	2,03	2,806(4)	146	
N1Y–H1Y1 \cdots O2D ³	0,88	1,91	2,769(3)	165	
N2Y–H2Y1 \cdots O1W ⁴	0,88	1,80	2,675(3)	174	
O1W–H1W1 \cdots O1S	0,88	1,93	2,790(4)	165	
O1W–H2W1 \cdots O1B ⁵	0,88	1,83	2,698(3)	168	
O2W–H2WA \cdots O3B ³	0,85	2,01	2,853(4)	173	
O2W–H2WB \cdots O1C1 ³	0,85	2,57	3,284(4)	142	
O3W–H3WA \cdots O1C1 ³	0,91	1,85	2,721(3)	162	
O3W–H3WB \cdots O2W	0,88	2,17	2,930(4)	145	
O3W–H3WC \cdots O1D ⁵	0,87	2,04	2,812(3)	147	
C7A–H7A1 \cdots O2B ⁶	0,99	2,35	3,329(3)	168	
C1X–H1X \cdots O1B ⁷	0,95	2,25	3,080(4)	145	
C1Y–H1Y \cdots O3C ³	0,95	2,44	3,052(4)	122	
C7B–H7B2 \cdots O2C ¹	0,99	2,46	3,376(3)	154	
C4X–H4X \cdots O3D ¹	0,95	2,49	3,146(3)	126	
C7C–H7C1 \cdots O3W	0,99	2,40	3,283(3)	148	
C5Y–H5Y \cdots O1C1 ¹	0,95	2,21	3,074(3)	151	
C7C–H7C2 \cdots O1D ⁵	0,99	2,58	3,252(3)	125	
C9X–H9X \cdots O1D ³	0,95	2,23	3,162(4)	166	
C9Y–H9Y \cdots O2A ⁵	0,95	2,22	3,139(3)	161	

C13Y—H13Y...O1A ⁷	0,95	2,47	3,372(4)	159
C13Y—H13Y...O3A ⁷	0,95	2,42	3,145(3)	133
C8Y—H8Y1...O2B ⁷	0,99	2,52	3,394(3)	148

Operacje symetrii: (1) 1-x,-y,-z; (2) 1-x,-1/2+y,1/2-z; (3) x,1/2-y,1/2+z; (4) -x,-1/2+y,1/2-z; (5) 1-x,1-y,-z; (6) 2-x,-y,-z; (7) -1+x,1/2-y,1/2+z.

Oddziaływania X—H... π (Å i °)

C—H...CgJ	$d(\text{H}\cdots\text{Cg})$	$\perp d(\text{H}\cdots\pi)$	γ	$\angle \text{C—H}\cdots\text{Cg}$	$d(\text{C}\cdots\text{Cg})$	$\angle \text{C—H}, \pi$
C2S—H2S2...CgB ¹	2,75	2,73	7,5	150	3,629(5)	55

Oddziaływania $\pi\cdots\pi$ (Å i °)

CgI...CgJ	$d(\text{CgI}\cdots\text{CgJ})$	α	β	γ	CgI perp.	CgJ perp.
CgA...CgY2 ²	3,678(2)	13,4(1)	25,53	24,90	-3,336(1)	3,318(1)
CgB...CgX1 ³	3,423(2)	4,2(1)	18,61	18,88	3,239(1)	-3,244(1)
CgC...CgY1	3,508(2)	10,4(1)	16,11	24,44	3,193(1)	-3,370(1)
CgD...CgX2 ⁴	4,044(2)	22,6(1)	29,83	16,65	3,874(1)	3,508(1)
CgX1...CgY2	3,702(2)	16,7(1)	4,64	20,77	3,461(1)	-3,690(1)
CgX2...CgY1	3,939(2)	28,1(1)	29,48	1,77	-3,937(1)	-3,429(1)

Operacje symetrii: (1) 1-X,1-Y,-Z; (2) 1+x,y,z; (3) 1-x,-1/2+y,1/2-z; (4) 1-x,1/2+y,1/2-z.

CgI – środek ciężkości pierścienia I; α – kąt dwuścienny pomiędzy płaszczyznami pierścieni I i J (°); β – kąt pomiędzy wektorem CgI...CgJ i normalną do płaszczyzny pierścienia I (°); γ – kąt pomiędzy wektorem CgI...CgJ i normalną do płaszczyzny pierścienia J (°); Cg...Cg – odległość pomiędzy centroidami pierścieni (Å); CgI perp. – odległość pomiędzy CgI a płaszczyzną pierścienia J (Å); CgJ perp. – odległość pomiędzy CgJ a płaszczyzną pierścienia I (Å); $\perp d(\text{H}\cdots\pi)$ – odległość pomiędzy atomem H a płaszczyzną pierścienia.

Tabela 8. Oddziaływania w kryształach C4S–BPP2.

Wiązania wodorowe (Å i °)				
D—H...A	$d(\text{D—H})$	$d(\text{H}\cdots\text{A})$	$d(\text{D}\cdots\text{A})$	$\angle(\text{D—H}\cdots\text{A})$
O4A—H1A...O4D	0,84	1,82	2,643(9)	164
O4B—H1B...O4A	0,84	1,83	2,674(9)	178
O4C—H1C...O4B	0,84	1,87	2,71(1)	170
O4D—H1D...O4C	0,84	1,89	2,702(8)	162
O1S—H1S...O2W	0,84	2,53	2,82(2)	101
O2S—H2S...O4D ¹	0,84	2,41	2,991(1)	119
N1X—H1X...O3D ²	0,88	1,85	2,73(1)	176
N2Y—H2Y...O3C ³	0,88	1,87	2,739(9)	167
N2X—H2X1...O1W ⁴	0,88	2,03	2,804(1)	147
N2X—H2X1...O3W ⁴	0,88	2,37	3,012(1)	130
O2W—H2W1...O2S	0,81(9)	2,30(9)	2,681(2)	109(8)
O2W—H2W2...O2A ²	0,81(8)	2,09(9)	2,733(1)	137(9)
N1Y—H1Y1...O2W	0,88	1,79	2,666(1)	172
O1W—H1W1...O3W	0,83(5)	2,57(9)	2,853(1)	102(8)
O1W—H1W1...O2B ²	0,83(5)	1,91(6)	2,732(8)	170(9)
O1W—H1W2...O2C ⁵	0,83(8)	2,0(1)	2,769(9)	163(1)
C1X—H1X1...O2A ⁶	0,95	2,24	3,095(1)	149
C1Y—H1Y...O3D ²	0,95	2,53	3,434(1)	159
C1Y—H1Y...O1D ²	0,95	2,35	3,080(1)	133
C7D—H7D1...O1A ⁶	0,99	2,35	3,334(1)	172
C4A—H4A...O1B ⁷	0,95	2,57	3,396(1)	145
C5X—H5X...O3C ²	0,95	2,57	3,351(1)	140
C5Y—H5Y...O2D ⁸	0,95	2,22	3,135(1)	160
C7B—H7B2...O1W	0,99	2,38	3,230(1)	144
C7A—H7A2...O1B ⁷	0,99	2,47	3,382(1)	152
C11X—H11X...O2C ⁷	0,95	2,24	3,164(1)	164

C11Y—H11Y...O2B ⁶	0,95	2,27	3,120(1)	148
C12Y—H12Y...O3B ³	0,95	2,58	3,110(1)	115
C6Y—H6Y1...O1A ⁶	0,99	2,43	3,296(1)	146
C1S—H1S2...O3W	0,99	1,98	2,745(2)	133

Operacje symetrii: (1) $x, -y+3/2, z+1/2$; (2) $x, 1/2-y, 1/2+z$; (3) $1+x, 1/2-y, 1/2+z$; (4) $x, 1+y, z$; (5) $-x, -y, -z$; (6) $1-x, 1-y, -z$; (7) $-x, 1-y, -z$; (8) $1-x, -y, -z$.

Oddziaływania X—H... π (Å i °)

C—H...CgJ	$d(\text{H}\cdots\text{Cg})$	$\perp d(\text{H}\cdots\pi)$	γ	$\angle \text{C—H}\cdots\text{Cg}$	$d(\text{C}\cdots\text{Cg})$	$\angle \text{C—H}, \pi$
C2S—H2S2...CgB ¹	2,96	2,75	21,91	136	3,73(3)	68
C4S—H4S1...CgA ¹	2,97	-2,90	12,35	147	3,83(2)	67

Oddziaływania $\pi\cdots\pi$ (Å i °)

CgI...CgJ	$d(\text{CgI}\cdots\text{CgJ})$	α	β	γ	CgI perp.	CgJ perp.
CgA...CgX1	3,438(5)	5,0(4)	20,26	20,04	-3,230(3)	3,225(3)
CgB...CgY2 ²	3,462(5)	7,9(4)	18,22	22,09	3,208(3)	-3,289(4)
CgC...CgX2 ³	3,964(5)	24,1(4)	27,31	13,32	-3,857(3)	-3,522(4)
CgD...CgY1	3,673(5)	16,7(4)	25,37	22,94	-3,383(4)	3,320(4)
CgX1...CgY1 ⁴	3,666(5)	15,3(4)	7,70	21,87	3,402(3)	3,633(4)
CgX2...CgY2 ⁴	4,020(5)	30,9(4)	32,02	2,56	-4,016(4)	3,409(4)

Operacje symetrii: (1) $x, 1/2-y, 1/2+z$; (2) $-1+x, y, z$; (3) $x, -1+y, z$; (4) $1-x, 1/2+y, 1/2-z$.

CgI – środek ciężkości pierścienia I; α – kat dwuścienny pomiędzy płaszczyznami pierścieni I i J (°); β – kat pomiędzy wektorem CgI...CgJ i normalną do płaszczyzny pierścienia I (°); γ – kat pomiędzy wektorem CgI...CgJ i normalną do płaszczyzny pierścienia J (°); Cg...Cg – odległość pomiędzy centroidami pierścieni (Å); CgI perp. – odległość pomiędzy CgI a płaszczyzną pierścienia J (Å); CgJ perp. – odległość pomiędzy CgJ a płaszczyzną pierścienia I (Å); $\perp d(\text{H}\cdots\pi)$ – odległość pomiędzy atomem H a płaszczyzną pierścienia.

Tabela 9. Oddziaływania w kryształach C4S–Phen1.

Wiązania wodorowe (Å i °)					
D—H...A	$d(\text{D—H})$	$d(\text{H}\cdots\text{A})$	$d(\text{D}\cdots\text{A})$	$\angle(\text{D—H}\cdots\text{A})$	
N1X—H1X1...O3W	0,96(6)	1,86(6)	2,778(6)	159(6)	
N1Y—H1Y1...O4W	0,84(6)	1,86(6)	2,669(8)	163(6)	
N2Z—H2Z1...O3B ¹	0,85(7)	2,02(7)	2,806(7)	153(7)	
O4A—H4A...O4B	0,84	2,04	2,701(7)	135	
O4B—H4B...O4C	0,84	1,86	2,679(6)	165	
O4C—H4C...O4D	0,84	1,89	2,689(7)	157	
O4D—H4D...O4A	0,84	1,93	2,705(6)	154	
O1W—H1W1...O3D ²	0,85(8)	1,74(8)	2,578(7)	170(8)	
O1W—H1W2...O1A ³	0,9(1)	1,83(9)	2,656(8)	150(6)	
O1W—H2W3...O2W	1,18(8)	1,26(8)	2,413(7)	164(9)	
O4W—H4W1...O2A	0,81(9)	1,94(8)	2,743(7)	170(9)	
O4W—H4W2...O3A ⁴	0,83(6)	1,94(5)	2,722(7)	158(6)	
O3W—H3W1...O4W	0,91(9)	1,89(9)	2,786(7)	169(8)	
O3W—H3W2...O2B	0,88(7)	1,96(8)	2,829(6)	172(9)	
O2W—H2W1...O1B ⁵	0,85(5)	1,78(5)	2,615(6)	171(8)	
O2W—H2W2...O3C ⁶	0,76(7)	1,78(8)	2,532(8)	172	
C1X—H1X...O1D ³	0,95	2,35	3,057(9)	130	
C4D—H4D1...O3D ⁷	0,95	2,48	3,357(8)	154	
C2B—H2B...O3A ⁴	0,95	2,55	3,476(8)	166	
C2C—H2C...O3B ⁸	0,95	2,36	3,289(9)	166	
C2Y—H2Y...O1D ⁹	0,95	2,32	3,231(7)	159	
C3X—H3X...O1C ³	0,95	2,40	3,317(9)	161	
C3Z—H3Z...O3C ¹⁰	0,95	2,53	3,42(1)	157	
C6X—H6X...O2D	0,95	2,38	3,286(9)	160	

C7D—H7D2...O3D ⁷	0,99	2,57	3,427(7)	144
C10Z—H10Z...O2D ⁷	0,95	2,50	3,431(8)	166
C7B—H7B1...O4A ¹	0,99	2,56	3,544(9)	178
C7A—H7A1...O4C ¹	0,99	2,69	3,658(8)	164
C11Y—H11Y...O2C ³	0,95	2,34	3,268(7)	166
C12Z—H12Z...O2B ¹¹	0,95	2,33	3,015(7)	129

Operacje symetrii: (1) 1-x,-y,-z; (2) -1+x,y,z; (3) 1-x,1-y,1-z; (4) 1-x,1-y,-z; (5) x,y,1+z; (6) -x,-y,1-z; (7) 2-x,1-y,1-z; (8) -x,-y,-z; (9) -1+x,y,-1+z; (10) 1-x,-y,1-z; (11) 1+x,y,z.

Oddziaływania X—H... π (Å i °)

C—H...CgJ	d(H...Cg)	$\perp d(\text{H}\cdots\pi)$	γ	< C—H...Cg	d(C...Cg)	< C—H, π
C10X—H10X...CgD	2,64	-2,56	13,69	156	3,526(8)	78
C10Y—H10Y...CgC ¹	2,70	-2,67	7,40	119	3,265(7)	33
C12X—H12X...CgB	2,75	2,67	14,19	141	3,540(6)	65

Oddziaływania $\pi\cdots\pi$ (Å i °)

CgI...CgJ	d(CgI...CgJ)	α	β	γ	CgI perp.	CgJ perp.
CgA...CgX2	4,069(4)	14,6(3)	20,59	29,09	-3,556(3)	-3,809(3)
CgA...CgY1 ²	3,816(4)	13,2(3)	21,64	31,59	3,251(3)	3,547(3)
CgA...CgY3 ²	4,719(4)	16,9(3)	32,43	49,13	3,088(3)	3,982(3)
CgB...CgZ1 ³	4,808(3)	60,1(3)	32,90	47,24	-3,264(3)	-4,037(2)
CgC...CgX2	4,624(3)	49,3(3)	12,86	60,79	2,257(2)	4,508(3)
CgC...CgY2 ⁴	4,370(4)	34,8(3)	24,35	58,76	2,267(2)	-3,982(2)
CgC...CgY3 ⁴	4,920(3)	35,9(3)	34,27	63,06	2,229(3)	-4,066(3)
CgD...CgZ3	4,189(4)	26,3(3)	20,37	43,77	-3,025(3)	3,927(3)
CgX1...CgX1 ⁵	4,925(4)	0	45,75	45,75	-3,436(3)	-3,436(3)
CgX1...CgX2 ⁵	4,648(3)	5,1(3)	46,12	41,44	3,485(3)	-3,222(3)
CgX1...CgX3 ⁵	3,722(3)	3,1(3)	23,93	22,47	-3,440(3)	-3,402(3)
CgX3...CgX3 ⁵	3,899(4)	0	27,50	27,50	-3,458(3)	-3,458(3)
CgX1...CgY2	4,182(3)	10,9(3)	38,19	39,26	-3,238(3)	3,287(2)
CgY1...CgY1 ⁶	4,066(4)	0	31,37	31,37	-3,472(3)	-3,472(3)
CgY1...CgY3 ⁶	4,069(4)	4,2(3)	33,41	32,22	-3,442(2)	-3,397(3)
CgZ1...CgZ1 ⁷	4,532(3)	0	35,61	35,61	3,685(3)	3,685(3)
CgZ1...CgZ3 ⁷	4,379(3)	2,7(3)	32,23	31,55	3,732(3)	3,705(3)

Operacje symetrii: (1) x,1+y,z; (2) 1-x,1-y,-z; (3) 1-x,-y,-z; (4) x,-1+y,z; (5) 1-x,1-y,1-z; (6) -x,1-y,-z; (7) 2-x,-y,1-z.

CgI – środek ciężkości pierścienia I; α – kąt dwuścienny pomiędzy płaszczyznami pierścieni I i J (°); β – kąt pomiędzy wektorem CgI...CgJ i normalną do płaszczyzny pierścienia I (°); γ – kąt pomiędzy wektorem CgI...CgJ i normalną do płaszczyzny pierścienia J (°); Cg...Cg – odległość pomiędzy centroidami pierścieni (Å); CgI perp. – odległość pomiędzy CgI a płaszczyzną pierścienia J (Å); CgJ perp. – odległość pomiędzy CgJ a płaszczyzną pierścienia I (Å); $\perp d(\text{H}\cdots\pi)$ – odległość pomiędzy atomem H a płaszczyzną pierścienia.

Tabela 10. Oddziaływania w kryształach C4S–Phen2.

Wiązania wodorowe (Å i °)				
D—H...A	d(D—H)	d(H...A)	d(D...A)	<(D—H...A)
O4A—H1A...O4B	0,84	2,09	2,915(8)	168
O4B—H1B...O4C	0,84	2,14	2,860(9)	143
O4B—H1B...O4D ¹	0,84	2,19	2,778(9)	127
O4C—H1C...O4D	0,84	1,81	2,621(7)	160
O4D—H1D...O4A	0,84	1,79	2,619(9)	168
N1W—H1W...O12W	0,88	1,91	2,74(2)	156
N1X—H1X...O2W ²	0,88	1,99	2,81(1)	153
N2Y—H2Y...O5W	0,88	1,92	2,766(9)	160

N2Z—H2Z···O1W	0,88	1,82	2,68(1)	163
N1U—H1U···O14W	0,88	1,81	2,64(3)	157
N1V—H1V···O15W	0,88	1,87	2,73(3)	163
O2W—H2W1···O3C ³	0,82	2,16	2,890(1)	148
O2W—H2W2···O3W	0,82	1,96	2,737(1)	159
C3X—H3X···O3B ³	0,95	2,40	3,283(1)	155
C4W—H4W···O2A ⁴	0,95	2,52	3,44(2)	162
C4X—H4X···O2B ³	0,95	2,44	3,223(1)	140
C5W—H5W···O1W ³	0,95	2,44	3,19(2)	136
C5X—H5X···O3A ³	0,95	2,49	3,159(1)	127
C5Y—H5Y···O2B ⁵	0,99	2,34	3,229(1)	156
C9V—H9V···O9W	0,95	2,40	3,32(2)	164
C9Y—H9Y···O2C ⁶	0,95	2,49	3,425(1)	170
C11Y—H11Y···O1D ⁴	0,95	2,44	3,185(1)	135
C7C—H7C1···O1B ¹	0,99	2,67	3,607(1)	158

Operacje symetrii: (1) -x,-y,2-z; (2) 1-x,1-y,-z; (3) 1-x,1-y,1-z; (4) 1-x,1-y,2-z; (5) -x,1-y,1-z; (6) -x,-y,1-z.

Oddziaływania X—H··· π (Å i °)

C—H···CgJ	d(H···Cg)	$\perp d(\text{H}\cdots\pi)$	γ	< C—H···Cg	d(C···Cg)	< C—H, π
C8W—H8W···CgD ¹	2,77	2,70	12,7	122	3,37(2)	38
C9Z—H9Z···CgC ²	2,53	-2,51	7,62	173	3,47(1)	78
C10X—H10X···CgC ³	2,68	2,65	8,95	144	3,497(9)	61
C11X—H11X···CgB ³	2,67	2,67	1,11	138	3,435(1)	47
C12X—H12X···CgA ³	2,61	2,57	9,66	156	3,50(1)	70

Oddziaływania π ··· π (Å i °)

CgI···CgJ	d(CgI···CgJ)	α	β	γ	CgI perp.	CgJ perp.
CgA···CgZ1 ⁴	3,610(7)	3,1(6)	21,88	21,36	3,362(4)	-3,350(6)
CgA···CgZ2 ⁴	4,349(5)	1,6(5)	40,10	38,66	3,396(4)	-3,326(6)
CgA···CgZ3 ⁴	3,719(6)	2,5(6)	23,93	25,31	3,362(4)	-3,399(6)
CgB···CgW1 ⁵	3,75(2)	2,8	25,36	28,09	3,308(3)	-3,387(1)
CgB···CgW3 ⁵	4,65(1)	6,0(8)	41,43	47,23	3,157(3)	-3,485(9)
CgB···CgU2 ⁵	3,49(2)	4,9	17,98	19,38	3,294(3)	-3,32(2)
CgB···CgU3 ⁵	3,92(2)	8,6	26,76	34,88	3,219(3)	-3,50(2)
CgD···CgW3 ¹	4,493(8)	41,3(8)	21,97	61,30	2,158(3)	4,167(7)
CgD···CgX2 ⁴	3,820(5)	5,0(4)	17,12	17,22	3,649(3)	-3,651(3)
CgD···CgX3 ⁴	4,885(5)	4,7(4)	44,16	41,22	3,674(3)	-3,504(3)
CgD···CgU1 ¹	4,20(1)	34,3	24,18	47,55	2,834(3)	3,83(1)
CgV1···CgW1 ⁶	3,61(2)	4,1	25,39	21,34	-3,36(2)	-3,26(1)
CgV1···CgW2	3,76(2)	1,1	22,55	22,34	-3,48(2)	3,48(1)
CgV1···CgW3	4,46(2)	0,6	38,47	39,01	-3,47(2)	3,495(9)
CgV1···CgW3 ⁶	3,73(2)	0,6	26,11	26,02	-3,35(2)	-3,349(9)
CgV1···CgU1 ⁶	3,37(2)	6,5	26,35	21,14	-3,15(2)	-3,02(1)
CgV1···CgU2	3,78(2)	2(2)	28,89	29,16	-3,30(2)	3,31(2)
CgV1···CgU2 ⁶	4,69(3)	2(2)	47,55	45,36	-3,29(2)	-3,16(2)
CgV1···CgU3	4,70(2)	2(2)	44,85	45,25	-3,31(2)	3,33(2)
CgV1···CgU3 ⁶	3,40(3)	2(2)	20,46	22,26	-3,15(2)	-3,19(2)
CgV2···CgW1	3,95(2)	6,7	28,56	21,93	-3,66(2)	3,47(1)
CgV2···CgW1 ⁶	4,84(2)	6,7	47,99	49,92	-3,12(2)	-3,24(1)
CgV2···CgW2 ⁶	3,57(2)	3,7	24,56	26,53	-3,19(2)	-3,24(1)
CgV2···CgW3	4,02(2)	3,6	26,86	24,97	-3,64(2)	3,584(9)
CgV2···CgW3 ⁶	4,36(2)	3,6	39,70	43,23	-3,18(2)	-3,356(8)
CgV2···CgU1	3,60(2)	4,5	22,66	18,52	-3,41(2)	3,32(1)

CgV2...CgU2 ⁶	3,52(2)	5(2)	30,61	31,28	-3,01(2)	-3,03(2)
CgV2...CgU3	3,74(3)	3(2)	24,61	23,47	-3,43(2)	3,40(2)
CgV2...CgU3 ⁶	4,59(2)	3(2)	46,20	48,67	-3,03(2)	-3,17(2)
CgV3...CgW1	3,65(2)	5,3	18,27	20,78	-3,41(2)	3,47(1)
CgV3...CgW1 ⁶	4,38(2)	5,3	41,97	39,74	-3,37(2)	-3,26(1)
CgV3...CgW2	4,72(2)	2,7	42,67	41,17	-3,55(2)	3,47(1)
CgV3...CgW2 ⁶	3,67(2)	2,7	27,56	24,93	-3,33(2)	-3,26(1)
CgV3...CgW3	4,12(2)	2,3	30,40	31,80	-3,50(2)	3,553(9)
CgV3...CgW3 ⁶	3,42(1)	2,3	11,95	13,62	-3,32(2)	-3,341(9)
CgV3...CgU1	4,43(2)	5,6	42,60	37,55	-3,51(2)	3,26(1)
CgV3...CgU1 ⁶	3,52(2)	5,6	29,89	28,88	-3,08(2)	-3,05(1)
CgV3...CgU2	3,57(3)	4(2)	22,66	18,71	-3,38(2)	3,29(2)
CgV3...CgU2 ⁶	4,28(3)	4(2)	43,91	41,35	-3,21(2)	-3,08(2)
CgV3...CgU3	3,54(2)	2(2)	16,61	17,74	-3,37(2)	3,39(2)
CgV3...CgU3 ⁶	3,99(2)	2(2)	37,18	39,37	-3,09(2)	-3,18(2)
CgX1...CgX1 ⁷	4,499(6)	0	39,43	39,43	-3,476(4)	-3,475(4)
CgX1...CgX2 ⁷	4,610(5)	1,0(4)	40,95	41,92	-3,431(4)	-3,482(3)
CgX1...CgX3 ⁷	3,564(5)	1,1(4)	14,08	15,14	-3,441(4)	-3,457(3)
CgX3...CgX3 ⁷	4,098(5)	0	32,66	32,66	-3,451(3)	-3,450(3)
CgY1...CgY2 ⁸	3,813(6)	0,7(5)	32,53	32,24	-3,226(4)	-3,215(4)
CgY1...CgZ1	3,775(6)	3,4(6)	27,47	29,38	-3,290(4)	3,349(6)
CgY1...CgZ2	4,089(7)	4,8(6)	36,65	36,54	-3,285(4)	3,281(6)
CgY1...CgZ3	3,510(7)	3,3(6)	16,27	19,40	-3,311(4)	3,371(6)
CgY2...CgY3 ⁸	4,902(6)	1,1(5)	48,39	49,29	-3,198(4)	-3,256(4)
CgY2...CgZ2	3,783(6)	5,3(6)	29,80	27,45	-3,357(4)	3,283(6)
CgY3...CgZ2	3,730(7)	4,3(6)	27,57	23,85	-3,411(4)	3,306(6)
CgY3...CgZ3	3,768(6)	2,8(6)	27,16	25,81	-3,392(4)	3,353(6)

Operacje symetrii: (1) 1-x,-y,2-z; (2) -x,-y,1-z; (3) x,y,-1+z; (4) x,y,1+z; (5) -1+x,y,z; (6) 1-x,-y,1-z; (7) 1-x,1-y,-z; (8) -x,1-y,1-z.

CgI – środek ciężkości pierścienia I; α – kąt dwuścienny pomiędzy płaszczyznami pierścieni I i J (°); β – kąt pomiędzy wektorem CgI...CgJ i normalną do płaszczyzny pierścienia I (°); γ – kąt pomiędzy wektorem CgI...CgJ i normalną do płaszczyzny pierścienia J (°); Cg...Cg – odległość pomiędzy centroidami pierścieni (Å); CgI perp. – odległość pomiędzy CgI a płaszczyzną pierścienia J (Å); CgJ perp. – odległość pomiędzy CgJ a płaszczyzną pierścienia I (Å); $\perp d(H\cdots\pi)$ – odległość pomiędzy atomem H a płaszczyzną pierścienia.

Tabela 11. Oddziaływania w kryształach C4S–Phen3.

Wiązania wodorowe (Å i °)				
D—H...A	d(D—H)	d(H...A)	d(D...A)	<(D—H...A)
O1W—H1...O6W ¹	0,74(6)	1,96(6)	2,667(5)	160
O4A—H4AH...O4B	0,84	2,23	2,840(3)	129
O4A—H4AH...O5W ²	0,84	2,15	2,784(4)	132
N1V—H1V...O1W ³	0,80(4)	1,94(4)	2,706(4)	162
N2X—H1X...O9W	0,96(6)	1,90(6)	2,66(6)	140
N2Y—H1Y...O2W ⁴	0,96(4)	1,83(4)	2,748(4)	158
N2Z—H1Z...O4W ⁵	0,81(5)	1,81(5)	2,682(4)	158
O1W—H2...O2C ¹	0,87(5)	2,05(5)	2,874(4)	160
O2W—H3...O1D	0,82(6)	2,0(2)	2,782(4)	160
O2W—H4...O3A ⁶	0,79(6)	1,99(6)	2,769(4)	169
O4B—H4BH...O4C	0,84	1,99	2,775(4)	154
O3W—H5...O3D	0,84(4)	2,0(1)	2,819(5)	164
O3W—H6...O2A	0,88(5)	2,1(2)	2,94(3)	152
O4W—H7...O7W	0,82(5)	2,0(1)	2,817(4)	169
O4C—H4CH...O4D	0,84	2,12	2,777(3)	135

O4C—H4CH...O15W ²	0,84	2,16	2,824(4)	136
O4W—H8...O10W ⁵	0,85(5)	2,0(5)	2,851(4)	170
O5W—H9...O12W	0,9(2)	1,8(2)	2,696(6)	168
O5W—H10...O2D	0,84(3)	2,02(3)	2,848(5)	172
O4D—H4DH...O4A	0,84	1,99	2,769(4)	154
O6W—H11...O1A ⁷	0,88(5)	1,83(5)	2,705(4)	173
O6W—H12...O16W	0,84(4)	1,84(4)	2,65(2)	165
O7W—H13...O1D	0,82(5)	2,09(5)	2,823(4)	148
O7W—H14...O13W ⁶	0,83(4)	1,99(4)	2,787(5)	161
O8W—H15...O2B	0,84(4)	2,00(4)	2,841(5)	175
O8W—H16...O1C	0,8(2)	2,02(6)	2,835(6)	161
O9W—H17...O19W	0,94(2)	1,88(5)	2,669(5)	140
O9W—H18...O2B	0,89(3)	1,88(3)	2,748(4)	166
O10W—H19...O11W ⁴	0,91(4)	1,91(4)	2,787(5)	165
O10W—H20...O1B	0,82(5)	2,17(4)	2,982(5)	174
O11W—H21...O19W ⁵	0,82(2)	2,45(2)	2,756(4)	103
O11W—H22...O7W	0,81(3)	2,03(3)	2,810(4)	162
O12W—H23...O1W ⁸	0,84(6)	2,1(2)	2,936(4)	169
O12W—H24...O3W	0,97(6)	1,78(6)	2,763(4)	169
O13W—H25...O3A	0,83	2,43	2,763(1)	105
O13W—H25...O9W	0,83(5)	2,24(5)	2,779(6)	123
O14W—H27...O2C ⁴	0,82(5)	2,6(2)	2,930(4)	107
O14W—H28...O1B	0,82(5)	2,03	2,758(4)	147
O15W—H29...O17W ⁸	0,82(4)	1,89(4)	2,697(6)	169
O15W—H30...O2W	0,99(5)	1,79(5)	2,765(4)	166
O16W—H31...O8W	0,84(4)	2,00(4)	2,807(5)	160
O16W—H32...O15W ⁹	0,84(5)	1,98(5)	2,796(5)	165
O17W—H33...O3B ⁸	0,84(5)	1,87(5)	2,705(5)	171
O17W—H34...O4A	0,9(2)	2,4(2)	3,099(5)	143
O17W—H34...O5W ²	0,87(7)	2,39(7)	2,751(6)	106
O18W—H35...O14W	0,98(7)	1,91(6)	2,836(5)	154
O18W—H36...O13W	0,84(5)	2,06(6)	2,891(5)	177
O19W—H37...O10W	0,82(5)	2,01(5)	2,824(5)	172
O19W—H38...O11W ⁵	0,83(3)	2,06(2)	2,756(4)	141
C3V—H3V...O1C ¹⁰	0,95	2,55	3,454(4)	159
C4X—H4X...O1C ⁵	0,95	2,56	3,336(6)	138
C5V—H5V...O1A ¹¹	0,95	2,50	3,404(4)	158
C5X—H5X...O3C ⁵	0,95	2,57	3,284(6)	132
C7C—H7C1...O15W ²	0,99	2,53	3,490(4)	163
C9V—H9V...O8W ¹⁰	0,95	2,57	3,209(5)	125
C10Y—H10Y...O1D ⁴	0,95	2,55	3,460(5)	159
C10Z—H10Z...O3D ¹¹	0,95	2,60	3,345(5)	136
C11V—H11V...O19W ⁶	0,95	2,55	3,458(4)	161
C12V—H12V...O3A ⁶	0,95	2,38	3,201(5)	145
C12Y—H12Y...O6W ¹	0,95	2,32	3,251(5)	167
C12Z—H12Z...O3B ¹²	0,95	2,48	3,350(6)	151

Operacje symetrii: (1) $-1+x, 1/2-y, -1/2+z$; (2) $x, 1/2-y, 1/2+z$; (3) $1-x, -1/2+y, 1/2-z$; (4) $-1+x, y, z$; (5) $1-x, -y, 1-z$; (6) $1+x, y, z$; (7) $1+x, y, 1+z$; (8) $x, 1/2-y, -1/2+z$; (9) $x, y, 1+z$; (10) $x, y, -1+z$; (11) $1-x, -y, -z$; (12) $1-x, -y, 2-z$.

Oddziaływania X—H... π (\AA i $^\circ$)

C—H...CgJ	$d(\text{H}\cdots\text{Cg})$	$\perp d(\text{H}\cdots\pi)$	γ	$\angle \text{C—H}\cdots\text{Cg}$	$d(\text{C}\cdots\text{Cg})$	$\angle \text{C—H}, \pi$
C7A—H7A2...CgY2	2,96	2,96	2,91	129	3,669(4)	36
C4V—H4V...CgX1 ¹	2,94	-2,89	10,77	129	3,611(4)	48
C7C—H7C2...CgY1 ²	2,87	-2,86	4,31	127	3,551(4)	33

C10X–H10X...CgB	2,96	2,83	17,02	149	3,800(5)	76
C11X–H11X...CgC	2,98	-2,96	6,74	118	3,534(5)	32
C12X–H12X...CgD	2,92	-2,70	22,35	134	3,639(5)	66

Oddziaływania $\pi \cdots \pi$ (Å i °)

CgI...CgJ	$d(\text{CgI} \cdots \text{CgJ})$	α	β	γ	CgI perp.	CgJ perp.
CgA...CgX2	4,412(2)	24,1(1)	24,27	41,27	-3,316(1)	4,022(2)
CgA...CgY1	3,482(2)	2,4(2)	18,36	17,47	3,321(2)	-3,305(2)
CgA...CgY2	4,794(3)	4,1(2)	43,21	46,91	3,275(2)	-3,494(2)
CgA...CgY3	4,044(2)	3,2(2)	32,41	34,75	3,322(2)	-3,414(2)
CgC...CgX2	4,560(2)	40,7(2)	22,52	57,39	2,458(1)	-4,213(2)
CgC...CgY1 ²	4,889(2)	7,4(2)	45,84	43,74	-3,532(2)	3,406(2)
CgC...CgY2 ²	3,700(2)	6,3(2)	25,28	19,53	-3,487(1)	3,346(2)
CgC...CgY3 ²	3,742(2)	8,1(2)	18,56	20,92	-3,496(1)	3,548(2)
CgV1...CgV1 ³	3,913(2)	0	29,07	29,07	3,420(2)	3,420(2)
CgV1...CgV2 ³	4,139(2)	2,1(2)	35,48	33,47	3,452(2)	3,371(2)
CgV1...CgV3 ³	3,492(3)	0,4(2)	12,11	11,75	3,419(2)	3,415(2)
CgV1...CgZ1 ⁴	4,671(2)	6,8(2)	46,79	40,59	-3,547(2)	-3,198(2)
CgV1...CgZ3 ⁴	3,912(3)	5,9(2)	27,96	25,59	-3,528(2)	-3,456(2)
CgV2...CgZ1 ⁴	4,087(2)	5,2(2)	37,74	35,05	-3,346(2)	-3,232(2)
CgV2...CgZ2 ⁴	4,199(2)	4,2(2)	33,19	37,43	-3,335(2)	-3,514(2)
CgV2...CgZ3 ⁴	4,214(2)	4,2(2)	35,63	37,67	-3,335(2)	-3,425(2)
CgV3...CgV3 ³	4,565(2)	0	41,34	41,34	3,427(2)	3,427(2)
CgV3...CgZ1 ⁴	4,622(2)	7,0(2)	46,40	39,76	-3,553(2)	-3,187(2)
CgV3...CgZ2 ⁴	3,844(3)	6,1(2)	22,95	23,87	-3,515(2)	-3,540(2)
CgV3...CgZ3 ⁴	3,627(3)	6,0(2)	17,76	14,20	-3,516(2)	-3,454(2)
CgX1...CgX1 ⁴	3,519(2)	0	17,72	17,72	3,352(2)	3,352(2)
CgX1...CgX2 ⁴	4,804(2)	1,9(2)	46,91	46,57	3,303(2)	3,282(2)
CgX1...CgX3 ⁴	4,116(2)	0,9(2)	35,99	35,48	3,352(2)	3,330(2)
CgZ1...CgZ2 ⁵	3,635(3)	1,0(2)	19,88	19,13	3,434(2)	3,418(2)
CgZ1...CgZ3 ⁵	4,374(3)	1,0(2)	39,21	38,23	3,436(2)	3,389(2)
CgZ2...CgZ3 ⁵	3,719(3)	0,1(2)	23,15	23,24	3,417(2)	3,420(2)
CgZ3...CgZ3 ⁵	3,770(3)	0	24,92	24,92	3,419(2)	3,419(2)

Operacje symetrii: (1) 1-x,-y,-z; (2) 1+x,1/2-y,1/2+z; (3) 2-x,-y,-z; (4) 1-x,-y,1-z; (5) 1-x,-y,2-z.

CgI – środek ciężkości pierścienia I; α – kąt dwuścienny pomiędzy płaszczyznami pierścieni I i J (°); β – kąt pomiędzy wektorem CgI...CgJ i normalną do płaszczyzny pierścienia I (°); γ – kąt pomiędzy wektorem CgI...CgJ i normalną do płaszczyzny pierścienia J (°); Cg...Cg – odległość pomiędzy centroidami pierścieni (Å); CgI perp. – odległość pomiędzy CgI a płaszczyzną pierścienia J (Å); CgJ perp. – odległość pomiędzy CgJ a płaszczyzną pierścienia I (Å); $\perp d(\text{H} \cdots \pi)$ – odległość pomiędzy atomem H a płaszczyzną pierścienia.

Tabela 12. Oddziaływania w kryształach C4S–Phen4.

Wiązania wodorowe (Å i °)				
D–H...A	$d(\text{D} \cdots \text{H})$	$d(\text{H} \cdots \text{A})$	$d(\text{D} \cdots \text{A})$	$\angle(\text{D} \cdots \text{H} \cdots \text{A})$
N1T–H1T...O16W	0,88	2,37	3,24(2)	169
N1Y–H1Y...O11W ¹	0,88	1,89	2,71(1)	155
N2X–H2X...O9WA	0,88	1,81	2,63(1)	153
N2N–H2N...O22W	0,88	2,04	2,85(4)	152
N2V–H2V...O23W	0,88	1,80	2,62(2)	153
N2V–H2V...O20W	0,88	2,11	2,91(1)	149
N1Q–H1Q...O26W	0,88	1,96	2,74(3)	147
N2R–H2R...O12W	0,88	1,92	2,80(2)	175
N1W–H1W...O33W	0,88	2,21	3,08(3)	168
N2P–H2P...O37W	0,88	1,92	2,67(3)	141

N2Z—H2Z···O18W ¹	0,88	1,81	2,668(9)	163
O4B—H4B···O4C	0,84	1,70	2,538(4)	177
O4D—H4D···O4C	0,84	1,63	2,455(4)	165
O1W—H1W1···O2A ¹	0,84(9)	1,9(1)	2,738(7)	157
O1W—H1W2···O1B ¹	0,84(4)	2,08(4)	2,906(6)	167
O2W—H2W1···O3C	0,83(8)	1,95(8)	2,72(1)	152(8)
O2W—H2W2···O3W	0,83(8)	1,92(8)	2,71(1)	158
C7A—H7A1···O6W ¹	0,99	2,55	3,51(1)	165
C3T—H3T···O4D ²	0,95	2,56	3,30(1)	134
C3V—H3V···O3B ¹	0,95	2,51	3,17(2)	127
C3X—H3X···O1C ¹	0,95	2,38	3,19(1)	144
C5Y—H5Y···O4B ³	0,95	2,56	3,38(2)	145
C7D—H7D1···O3A ⁴	0,99	2,57	3,553(5)	171
C10R—H10R···O1W	0,95	2,56	3,41(2)	148
C10T—H10T···O3B ¹	0,95	2,57	3,48(1)	159
C10V—H10V···O19W	0,95	2,52	3,44(1)	163
C11T—H11T···O1B ¹	0,95	2,52	3,11(1)	121
C12Y—H12Y···O1A ¹	0,95	2,46	3,35(3)	156

Operacje symetrii: (1) 1-x,-y,1-z; (2) 1-x,1-y,1-z; (3) 2-x,-y,1-z; (4) 1-x,-y,2-z.

Oddziaływania X—H···π (Å i °)

C—H···CgJ	d(H···Cg)	⊥d(H···π)	γ	< C—H···Cg	d(C···Cg)	< C—H, π
C4V—H4V···CgC ¹	2,67	2,67	2,18	139	3,44(2)	48
C9T—H9T···CgD ²	2,92	2,70	22,75	175	3,87(2)	63
C10X—H10X···CgC	2,95	-2,77	20,13	118	3,497(6)	48
C11X—H11X···CgA	2,95	-2,89	10,67	125	3,573(6)	45
C12Z—H12Z···CgA ³	2,52	2,49	9,26	138	3,289(8)	57

Oddziaływania π···π (Å i °)

CgI···CgJ	d(CgI···CgJ)	α	β	γ	CgI perp.	CgJ perp.
CgB···CgB ⁴	4,836(2)	0	41,33	41,33	3,631(2)	3,631(2)
CgB···CgX2	4,531(3)	42,2(2)	11,63	53,18	-2,715(2)	-4,438(2)
CgC···CgQ1 ⁵	4,83(1)	57,0	20,69	72,59	1,446(2)	4,52(1)
CgR1···CgR2 ⁶	3,86(1)	2,2	30,67	32,66	-3,25(1)	-3,321(7)
CgR1···CgR3 ⁶	4,93(1)	3,6	47,09	48,11	-3,29(1)	-3,36(1)
CgR1···CgT1	3,95(1)	3,0	31,73	28,79	-3,46(1)	3,362(6)
CgR1···CgT3	4,15(1)	3,0	33,93	34,22	-3,43(1)	3,441(6)
CgR1···CgU2	3,93(1)	2,4	31,11	28,74	-3,45(1)	3,36(1)
CgR1···CgU3	4,57(1)	4,3	41,81	40,54	-3,47(1)	3,407(8)
CgR2···CgT2	3,641(9)	3,4(7)	16,61	18,51	-3,453(7)	3,489(4)
CgR2···CgT3	3,895(9)	1,5(8)	29,29	27,98	-3,440(7)	3,396(6)
CgR2···CgU2	3,97(1)	2,7	33,31	35,28	-3,237(7)	3,31(1)
CgR2···CgW3 ⁶	3,82(2)	2,0	29,66	31,62	-3,253(7)	-3,32(2)
CgR3···CgT1	4,84(1)	3,6	43,74	45,06	-3,42(1)	3,494(6)
CgR3···CgT2	4,81(1)	0,7(9)	45,11	45,74	-3,36(1)	3,393(4)
CgR3···CgT3	3,71(1)	2,0	22,77	21,99	-3,44(1)	3,424(6)
CgR3···CgU2	3,62(2)	5,5	21,83	24,53	-3,29(1)	3,36(1)
CgR3···CgW3 ⁶	4,91(2)	3,3	46,70	49,52	-3,19(1)	-3,37(2)
CgT1···CgV2	3,607(7)	1,8(6)	17,21	16,11	-3,465(6)	3,446(5)
CgT1···CgV3	4,831(9)	3,4(7)	44,91	43,83	-3,486(6)	3,422(7)
CgT1···CgQ2	4,21(1)	1,6	35,86	37,03	-3,361(6)	3,41(1)
CgT1···CgQ3	4,12(1)	2,2(9)	33,27	35,43	-3,358(6)	3,446(9)
CgT1···CgW2	4,75(2)	3,0	44,18	47,16	3,230(6)	-3,41(2)
CgT1···CgW3	3,83(2)	1,4	27,66	26,74	3,422(6)	-3,39(2)
CgT2···CgV2	4,527(6)	5,0(5)	39,90	44,73	-3,215(4)	3,473(4)

CgT2...CgV3	3,810(8)	6,1(7)	30,42	34,06	-3,156(4)	3,285(7)
CgT2...CgQ2	3,69(1)	2,4(9)	24,10	26,42	-3,306(4)	3,37(1)
CgT2...CgQ3	4,681(9)	2,0(8)	43,33	44,73	-3,324(4)	3,405(9)
CgT2...CgW2	4,98(2)	5,6	48,10	44,84	3,530(4)	-3,33(2)
CgT3...CgV2	3,841(8)	3,2(6)	26,54	28,95	-3,361(6)	3,436(5)
CgT3...CgV3	4,52(1)	4,6(8)	42,10	42,74	-3,317(6)	3,351(7)
CgT3...CgQ2	3,52(1)	0,8	17,13	17,65	-3,355(6)	3,37(1)
CgT3...CgQ3	4,62(1)	1,3(9)	42,26	43,52	-3,352(6)	3,421(9)
CgT3...CgW2	3,74(2)	4,2	23,60	25,24	3,381(6)	-3,43(2)
CgT3...CgW3	4,17(2)	1,5	36,37	35,41	3,396(6)	-3,36(2)
CgV1...CgV2 ⁷	4,611(9)	3,6(7)	40,91	44,40	3,295(7)	3,485(5)
CgV1...CgQ2 ⁷	4,14(1)	5,7	34,83	37,27	3,290(7)	3,39(1)
CgV1...CgQ3	3,711(9)	1,8(8)	24,20	23,41	3,406(7)	-3,385(6)
CgV2...CgV2 ⁷	4,445(6)	0	40,38	40,38	3,387(5)	3,387(5)
CgV2...CgV3 ⁷	3,545(9)	1,6(7)	17,09	15,51	3,416(5)	3,389(7)
CgV2...CgQ1 ⁷	4,52(2)	3,0	42,91	44,05	3,250(5)	3,31(1)
CgV2...CgQ2 ⁷	3,87(1)	2,7(9)	29,16	31,13	3,309(5)	3,38(1)
CgV2...CgQ3 ⁷	4,30(1)	3,0(8)	37,59	40,31	3,282(5)	3,410(9)
CgV2...CgU1	4,356(7)	2,0(6)	39,64	38,37	3,416(5)	-3,354(6)
CgV2...CgU2	3,90(1)	1,3(9)	27,86	29,18	3,408(5)	-3,45(1)
CgV2...CgU3	3,416(9)	3,0(8)	9,54	7,51	3,387(5)	-3,369(8)
CgV3...CgV3 ⁷	4,115(9)	0	34,09	34,09	3,408(7)	3,408(7)
CgV3...CgQ2 ⁷	3,43(1)	4,0	10,94	7,34	3,402(7)	3,37(1)
CgV3...CgQ3 ⁷	4,11(1)	4,2	32,61	34,35	3,397(7)	3,465(9)
CgV3...CgU1	3,577(9)	0,8(7)	18,89	18,47	3,394(7)	-3,385(6)
CgV3...CgU2	4,71(1)	0,6	43,66	43,91	3,395(7)	-3,41(1)
CgV3...CgU3	4,07(1)	1,5(9)	33,57	32,52	3,431(7)	-3,390(8)
CgX1...CgX1 ⁸	3,641(3)	0	21,90	21,90	3,378(2)	-3,378(2)
CgX1...CgX2 ⁸	4,694(3)	2,0(2)	45,31	43,37	3,412(2)	-3,301(2)
CgX1...CgX3 ⁸	3,559(2)	1,17	18,90	18,05	3,384(2)	-3,367(2)
CgX1...CgY1 ⁸	3,941(8)	4,7(6)	27,93	32,19	3,335(2)	3,482(8)
CgX1...CgY2 ⁸	4,116(9)	0,7(8)	36,84	36,56	3,306(2)	3,29(1)
CgX1...CgY3 ⁸	3,864(8)	4,6(6)	28,17	29,72	3,357(2)	3,407(8)
CgX1...CgP1	3,78(2)	1,5	24,62	23,11	-3,472(2)	3,43(2)
CgX1...CgP2	4,24(2)	8,0	38,37	31,21	-3,628(2)	3,33(2)
CgX1...CgP3	3,57(2)	3,1	16,33	13,23	-3,471(2)	3,42(2)
CgX2...CgY2 ⁸	3,80(1)	1,8(8)	29,31	27,50	3,370(2)	3,31(1)
CgX2...CgY3 ⁸	4,993(8)	3,4(6)	47,61	50,11	3,203(2)	3,366(8)
CgX2...CgP2	3,76(2)	6,3	27,05	31,22	-3,216(2)	3,35(2)
CgX3...CgX3 ⁸	4,877(2)	0	45,83	45,83	-3,398(2)	-3,398(2)
CgX3...CgY1 ⁸	4,960(8)	3,9(6)	46,25	47,22	3,369(2)	3,430(8)
CgX3...CgY2 ⁸	3,679(9)	0,9(8)	25,30	25,32	3,326(2)	3,33(1)
CgX3...CgY3 ⁸	3,618(8)	3,5(6)	20,30	23,27	3,324(2)	3,393(8)
CgX3...CgP1	4,88(2)	2,7	46,10	44,08	-3,506(2)	3,39(2)
CgX3...CgP2	3,75(2)	6,9	26,17	21,39	-3,487(2)	3,36(2)
CgX3...CgP3	4,45(2)	2,3	39,76	38,11	-3,502(2)	3,42(2)
CgY1...CgZ1	3,813(8)	3,8(7)	23,05	19,34	3,598(8)	-3,509(3)
CgY1...CgN1 ⁸	3,77(2)	9,9	24,83	25,16	-3,410(8)	-3,42(2)
CgY2...CgZ1	4,68(1)	5,3(8)	38,90	44,02	3,367(9)	-3,644(3)
CgY2...CgZ2	3,60(1)	3,8(8)	23,78	20,25	3,380(9)	-3,297(4)
CgY2...CgZ3	4,02(1)	5,4(8)	30,94	32,84	3,375(9)	-3,446(3)
CgY2...CgN1 ⁸	4,31(2)	7,3	35,36	36,70	-3,45(1)	-3,51(2)
CgY2...CgN3 ⁸	3,70(2)	4,1	15,98	19,94	-3,48(1)	-3,56(1)
CgY3...CgZ1	3,665(8)	2,2(7)	16,53	18,59	3,473(7)	-3,513(3)
CgY3...CgZ2	4,710(7)	1,7(7)	43,07	43,30	3,428(7)	-3,441(4)

CgY3...CgZ3	3,696(8)	2,4(7)	22,05	19,72	3,479(7)	-3,425(3)
CgY3...CgN1 ⁸	3,58(2)	8,8	17,17	23,78	-3,273(8)	-3,42(2)
CgY3...CgN3 ⁸	4,43(1)	4,8	35,06	39,56	-3,415(8)	-3,63(1)
CgZ1...CgZ1 ⁹	3,855(5)	0	30,86	30,86	-3,309(3)	-3,309(3)
CgZ1...CgZ2 ⁹	4,011(5)	1,5(4)	35,39	33,94	-3,328(3)	-3,270(4)
CgZ1...CgZ3 ⁹	3,758(5)	0,2(4)	28,38	28,57	-3,300(3)	-3,306(3)
CgZ1...CgN1 ¹⁰	3,73(2)	7,9	23,95	28,99	3,262(3)	-3,41(2)
CgZ1...CgN3 ¹⁰	3,41(1)	4,1	21,24	17,32	3,254(3)	-3,18(1)
CgZ1...CgP1 ⁸	3,86(2)	7,3	20,12	24,50	3,513(3)	3,63(2)
CgZ1...CgP2 ⁸	4,76(2)	2,4	45,77	48,06	3,180(3)	3,32(2)
CgZ1...CgP3 ⁸	4,24(2)	4,1	36,55	36,33	3,419(3)	3,41(2)
CgZ2...CgN1 ¹⁰	4,28(2)	7,2	36,61	34,89	3,513(4)	-3,44(2)
CgZ2...CgP2 ⁸	3,51(2)	3,8	18,23	16,22	3,372(4)	3,34(2)
CgZ2...CgP3 ⁸	4,86(2)	2,9	45,90	48,79	3,198(4)	3,38(2)
CgZ3...CgN1 ¹⁰	3,69(2)	7,7	22,77	27,90	3,260(3)	-3,40(2)
CgZ3...CgN3 ¹⁰	4,15(2)	4,0	40,20	37,49	3,295(3)	-3,17(1)
CgZ3...CgP2 ⁸	4,01(2)	2,5	34,02	36,27	3,236(3)	3,33(2)
CgZ3...CgP3 ⁸	4,79(2)	4,2	44,38	47,28	3,249(3)	3,42(2)
CgN1...CgN1 ¹¹	3,71(2)	0	21,68	21,68	3,44(2)	3,44(2)
CgN1...CgN3 ¹¹	3,76(2)	4,0	21,50	25,37	3,40(2)	3,50(1)
CgN1...CgP1	3,76(2)	7,0	21,81	26,50	3,36(2)	-3,49(2)
CgN1...CgP2	4,38(3)	10	38,75	44,84	3,10(2)	-3,41(2)
CgN1...CgP3	3,82(2)	8,8	22,16	29,96	3,31(2)	-3,54(2)
CgN3...CgP1	4,99(2)	4,9	44,56	48,41	3,31(2)	-3,56(2)
CgN3...CgP2	3,69(3)	7	21,53	21,52	3,44(1)	3,43(2)
CgN3...CgP3	3,72(2)	4,9	19,74	21,88	3,45(1)	-3,50(2)
CgQ1...CgQ2 ⁷	4,04(2)	0,3	35,02	35,18	3,31(1)	3,31(1)
CgQ1...CgU1	3,63(2)	4,2	20,36	20,90	3,40(1)	-3,406(6)
CgQ1...CgU3	4,95(2)	5,7	47,49	46,09	3,43(1)	-3,343(8)
CgQ2...CgQ2 ⁷	3,83(2)	0	28,42	28,42	3,37(1)	3,37(1)
CgQ2...CgQ3 ⁷	3,58(1)	0,6	20,93	21,09	3,34(1)	3,343(9)
CgQ2...CgU1	4,50(1)	4,0	41,89	39,76	3,46(1)	-3,352(6)
CgQ2...CgU2	3,67(2)	3,5	20,73	20,27	3,44(1)	-3,43(1)
CgQ2...CgU3	3,88(1)	5,5	31,67	26,37	3,48(1)	-3,300(8)
CgQ3...CgQ3 ⁷	4,75(1)	0	45,43	45,43	3,333(9)	3,332(9)
CgQ3...CgU1	3,58(1)	4,0	19,19	21,12	3,344(9)	-3,385(6)
CgQ3...CgU2	4,73(1)	3,6	43,56	44,84	3,353(9)	-3,43(1)
CgQ3...CgU3	3,54(1)	5,6	20,66	19,64	3,332(9)	-3,309(8)
CgU2...CgW2	3,62(2)	0,3	24,66	24,51	3,290(10)	-3,29(2)
CgU2...CgW3	3,94(2)	4,5	30,79	32,83	3,312(10)	-3,39(2)
CgU3...CgW3	4,47(2)	6,2	40,05	38,13	3,517(8)	-3,42(2)

Operacje symetrii: (1) -1+x,y,z; (2) 1-x,1-y,1-z; (3) x,y,-1+z; (4) 2-x,-y,1-z; (5) 1+x,y,z; (6) 1-x,1-y,-z; (7) -x,1-y,1-z; (8) 1-x,-y,1-z; (9) 2-x,-y,-z; (10) 1+x,y,-1+z; (11) -x,-y,2-z.

CgI – środek ciężkości pierścienia I; α – kat dwuścienny pomiędzy płaszczyznami pierścieni I i J (°); β – kąt pomiędzy wektorem CgI...CgJ i normalną do płaszczyzny pierścienia I (°); γ – kąt pomiędzy wektorem CgI...CgJ i normalną do płaszczyzny pierścienia J (°); Cg...Cg – odległość pomiędzy centroidami pierścieni (Å); CgI perp. – odległość pomiędzy CgI a płaszczyzną pierścienia J (Å); CgJ perp. – odległość pomiędzy CgJ a płaszczyzną pierścienia I (Å); $\perp d(H\cdots\pi)$ – odległość pomiędzy atomem H a płaszczyzną pierścienia.

Tabela 13. Oddziaływania w kryształach C4S–Phen5.

Wiązania wodorowe (Å i °)				
D—H...A	d(D—H)	d(H...A)	d(D...A)	$\angle(D—H...A)$
O4G—H1G...O2A ¹	0,84	2,09	2,814(5)	144

O4G—H1G…O4H	0,84	2,34	2,863(5)	121
O4A—H4A…O7W	0,84	1,86	2,612(5)	149
O4B—H4B…O4C	0,84	1,90	2,724(5)	168
O4C—H4C…O4D	0,84	2,39	2,876(5)	117
O4C—H4C…O2E	0,84	2,01	2,723(5)	142
O4D—H4D…O4A	0,84	2,01	2,786(5)	154
N1X—H1X…O20W	0,88	1,86	2,729(9)	170
N2X—H2X…O20W	0,88	1,64	2,52(1)	178
O6W—H6W1…O1G ²	0,84	1,76(5)	2,591(6)	172(6)
N2V—H2V…O11W	0,88	1,90	2,698(7)	149
N2Y—H2Y…O14W ³	0,88	1,88	2,737(7)	164
N2Z—H2Z…O9W	0,88	1,92	2,728(7)	152
O6W—H6W2…O10W	0,83(5)	1,84(4)	2,674(6)	174(6)
O5W—H5W1…O1C ⁴	0,92(8)	1,69(8)	2,613(6)	179
O5W—H5W2…O18W ⁵	0,77(7)	2,00(7)	2,761(8)	167(7)
O5W—H5W2…O32W ⁵	0,77(7)	2,00(7)	2,77(2)	165(7)
O4F—H1F…O4G	0,84	1,90	2,727(5)	167
O4E—H1E…O4F	0,84	2,56	2,909(5)	106
O4E—H1E…O8W ⁶	0,84	2,02	2,767(5)	148
O4H—H1H…O4E	0,84	1,94	2,728(5)	157
O4W—H4W1…O3C ⁴	0,77(8)	1,88(7)	2,648(5)	173(7)
O3W—H3W1…O12W	0,94(7)	1,80(7)	2,705(6)	161(6)
O10W—H10W…O2F	0,82(7)	2,04(8)	2,856(7)	177(8)
O3W—H3W2…O15W	0,72(8)	1,98(8)	2,575(7)	140(7)
O1W—H1W1…O16W ⁷	0,80(5)	1,99(6)	2,630(7)	138(8)
O12W—H12W…O13W	0,83(5)	2,00(6)	2,782(7)	156(7)
O2W—H2W1…O3G ²	0,90(8)	1,73(8)	2,619(7)	168(7)
O2W—H2W2…O1B	0,76(9)	1,97(8)	2,638(6)	146(8)
O15W—H15W…O3F	1,01(7)	2,00(7)	2,683(6)	122(5)
O7W—H7W1…O2H ²	0,83(5)	1,99(5)	2,817(6)	178(7)
O7W—H7W2…O3E	0,83(5)	1,95(5)	2,775(5)	174(4)
O8W—H8W1…O2D ⁴	0,83(5)	2,07(5)	2,885(6)	170(6)
O8W—H8W2…O3A ⁷	0,81(4)	1,99(4)	2,789(6)	175(8)
O9W—H9W1…O1A ⁸	0,93(7)	2,03(7)	2,899(6)	156(6)
O9W—H9W2…O8W ⁴	0,79(7)	2,04(7)	2,819(6)	169(6)
O10W—H101…O12W	0,98(7)	1,83(7)	2,773(6)	161(6)
O11W—H111…O1E	0,84(3)	1,94(4)	2,691(5)	148(7)
O11W—H112…O11W ⁹	0,82(4)	2,44(4)	3,159(7)	147(6)
O12W—H121…O3H ²	0,83(5)	1,95(5)	2,785(6)	178(7)
O13W—H131…O3E	0,91(8)	1,94(7)	2,793(6)	156(7)
O13W—H132…O3F	0,74(7)	2,17(8)	2,841(6)	153(9)
O14W—H141…O4B	0,83(6)	2,15(6)	2,979(6)	178
O14W—H142…O3H ²	0,81(5)	1,99(5)	2,791(6)	177(6)
O15W—H151…O2C ⁴	0,82(9)	2,26(8)	3,011(6)	153(7)
O16W—H162…O3B	0,82(4)	2,10(4)	2,852(7)	153(6)
O17W—H171…O13W	0,83(8)	2,02(8)	2,847(7)	174(9)
O17W—H172…O2H ²	0,82(6)	2,04(6)	2,855(6)	170(6)
O19W—H191…O3A	0,93(8)	2,04(8)	2,947(8)	164(7)
O19W—H192…O2B	0,83(8)	2,29(8)	2,795(8)	120(7)
C3V—H3V…O3D ¹⁰	0,95	2,51	3,313(7)	142
C3X—H3X…O2G	0,95	2,37	3,235(7)	152
C3Z—H3Z…O14W ³	0,95	2,59	3,284(8)	130
C5V—H5V…O7W	0,95	2,60	3,286(6)	130
C5X—H5X…O2F ⁶	0,95	2,55	3,249(7)	131
C5Y—H5Y…O26W ⁴	0,95	2,35	3,13(2)	139

C8Y—H8Y···O3F	0,95	2,33	3,248(7)	164
C9X—H9X···O2G	0,95	2,53	3,352(6)	145
C9Y—H9Y···O2C ⁴	0,95	2,57	3,433(6)	152
C10V—H10V···O1H ¹¹	0,95	2,43	3,053(7)	123
C10Z—H10Z···O23W ⁸	0,95	2,49	3,097(13)	121
C7F—H7B2···O1G ¹²	0,99	2,54	3,431(6)	149
C7C—H7C2···O2E	0,99	2,56	3,528(6)	164
C7B—H7B3···O1C ⁴	0,99	2,42	3,386(6)	166
C7A—H7A2···O7W	0,99	2,44	3,412(6)	167
C7G—H7C3···O2A ¹	0,99	2,54	3,502(6)	165
C7E—H7A4···O8W ⁶	0,99	2,51	3,491(7)	170

Operacje symetrii: (1) 1+x,-1+y,z; (2) -1+x,y,z; (3) 1+x,y,z; (4) 1-x,1-y,1-z; (5) -x+1, -y+2, -z+1; (6) 1-x,-y,1-z; (7) -x,1-y,1-z; (8) 1-x,2-y,-z; (9) 1-x,1-y,-z; (10) x,-1+y,z; (11) 2-x,1-y,-z; (12) 2-x,-y,1-z.

Oddziaływania X—H··· π (Å i °)

C—H···CgJ	d(H···Cg)	$\perp d(\text{H}\cdots\pi)$	γ	< C—H···Cg	d(C···Cg)	< C—H, π
C10X—H10X···CgD ¹	2,76	-2,73	7,34	159	3,661(7)	64
C11X—H11X···CgA ¹	2,67	2,66	3,36	123	3,289(7)	37
C12X—H12X···CgB ¹	2,63	2,62	1,66	150	3,479(6)	61
C10Y—H10Y···CgH	2,58	-2,58	2,17	153	3,452(6)	65
C11Y—H11Y···CgE	2,79	2,76	8,46	112	3,273(5)	29
C12Y—H12Y···CgF	2,67	2,66	3,78	162	3,584(6)	68
C7D—H7D2···CgV1 ²	2,85	-2,77	13,37	114	3,381(5)	37

Oddziaływania π ··· π (Å i °)

CgI···CgJ	d(CgI···CgJ)	α	β	γ	CgI perp.	CgJ perp.
CgH···CgZ2 ³	3,977(3)	12,4(3)	29,22	41,56	2,976(2)	3,471(3)
CgG···CgX1 ⁴	3,941(3)	10,4(2)	22,26	31,16	3,373(2)	-3,648(2)
CgG···CgX3 ⁴	4,211(3)	6,8(2)	36,29	36,88	3,368(2)	-3,395(2)
CgG···CgY2	3,827(3)	4,4(2)	25,98	30,09	3,311(2)	3,440(2)
CgE···CgV1	4,162(3)	7,3(2)	35,62	32,69	3,503(2)	-3,383(2)
CgE···CgV2	3,897(3)	8,3(2)	26,84	27,56	3,455(2)	-3,477(2)
CgE···CgV3	3,606(3)	7,8(2)	24,34	16,71	3,454(2)	-3,286(2)
CgE···CgY2	4,275(3)	29,8(2)	23,87	53,66	-2,534(2)	3,910(2)
CgA···CgV1 ²	4,573(3)	2,6(2)	44,21	44,40	-3,268(2)	-3,278(2)
CgA···CgV2 ²	3,756(3)	4,0(2)	28,28	26,46	-3,363(2)	-3,308(2)
CgA···CgV3 ²	3,451(3)	3,5(2)	14,29	13,39	-3,357(2)	-3,344(2)
CgC···CgX2 ¹	3,766(3)	6,9(3)	25,36	24,71	-3,421(2)	-3,403(2)
CgC···CgY1	3,682(3)	2,3(3)	20,12	21,92	-3,416(2)	3,457(2)
CgC···CgY3	4,588(3)	2,0(2)	41,56	42,01	-3,408(2)	3,433(2)
CgD···CgZ1	3,867(3)	10,8(3)	33,33	23,42	-3,549(2)	3,231(2)
CgD···CgZ2	4,638(3)	8,1(3)	33,85	40,25	-3,540(2)	3,852(3)
CgD···CgZ3	3,600(3)	8,2(3)	4,22	12,40	-3,516(2)	3,590(3)

Operacje symetrii: (1) 1-x,1-y,1-z; (2) 1-x,1-y,-z; (3) 2-x,1-y,-z; (4) 2-x,-y,1-z.

CgI – środek ciężkości pierścienia I; α – kat dwuścienny pomiędzy płaszczyznami pierścieni I i J (°); β – kąt pomiędzy wektorem CgI···CgJ i normalną do płaszczyzny pierścienia I (°); γ – kąt pomiędzy wektorem CgI···CgJ i normalną do płaszczyzny pierścienia J (°); Cg···Cg – odległość pomiędzy centroidami pierścieni (Å); CgI perp. – odległość pomiędzy CgI a płaszczyzną pierścienia J (Å); CgJ perp. – odległość pomiędzy CgJ a płaszczyzną pierścienia I (Å); $\perp d(\text{H}\cdots\pi)$ – odległość pomiędzy atomem H a płaszczyzną pierścienia.

Tabela 14. Oddziaływania w kryształach C6S–Phen1.

Wiązania wodorowe (Å i °)				
<i>D</i> —H... <i>A</i>	<i>d</i> (<i>D</i> —H)	<i>d</i> (H... <i>A</i>)	<i>d</i> (<i>D</i> ... <i>A</i>)	<(D—H... <i>A</i>)
O1W—H1W...O2W	0,90(5)	1,95(5)	2,749(5)	148(5)
O1W—H2W...O5W	0,88(5)	1,81(6)	2,682(6)	170(5)
O2W—H3W...O3W	0,84(6)	2,06(6)	2,895(5)	174(4)
O2W—H4W...O3W ¹	0,77(5)	2,03(6)	2,783(5)	168(7)
O3W—H5W...O2C ¹	0,84(5)	2,18(5)	3,012(5)	171(6)
O3W—H6W...O3B	0,95(6)	1,81(6)	2,745(4)	165(6)
O4A—H4AH...O4B	0,84	1,96	2,782(4)	165
O4W—H7W...O1B	0,85(6)	1,94(6)	2,779(5)	173(6)
O4B—H4BH...O4C	0,84	1,80	2,617(4)	165
O4W—H8W...O10W ²	0,74(6)	2,31(6)	3,02(2)	160(7)
O4C—H4CH...O1W ³	0,84	1,76	2,589(4)	169
O5W—H9W...O3C ¹	0,83(5)	2,01(5)	2,830(5)	169(5)
N2X—H1XN...O3C ¹	0,86(5)	1,89(5)	2,734(4)	164(4)
O5W—H10W...O20W	0,92(7)	1,84(7)	2,748(9)	171(7)
N2Y—H1YN...O4W ⁴	0,87(6)	1,86(6)	2,674(5)	156(5)
N1Z—H1ZN...O21W	0,88	2,40	3,252(9)	165
C1Z—H1Z...O2A1 ⁵	0,95	2,57	3,335(9)	138
C2A—H2A...O5W ²	0,95	2,49	3,413(6)	163
C7B—H7B1...O2W	0,99	2,58	3,533(5)	162
C6Y—H6Y...O15W ⁶	0,95	2,41	3,29(1)	155
C6Z—H6Z...O3A1 ⁶	0,95	2,42	3,076(9)	126
C7Y—H7Y...O1A1 ⁶	0,95	2,52	3,23(1)	131
C8Z—H8Z...O2C ⁷	0,95	2,57	3,416(7)	148

Operacje symetrii: (1) 1-x,1-y,-z; (2) x,-1+y,z; (3) 2-x,1-y,-z; (4) 1+x,y,z; (5) x,1+y,z; (6) 1-x,-y,1-z; (7) -1+x,y,1+z.

Oddziaływania X—H... π (Å i °)						
C—H...CgJ	<i>d</i> (H...Cg)	$\perp d$ (H... π)	γ	<C—H...Cg	<i>d</i> (C...Cg)	<C—H, π
C7B—H7B2...CgY1	2,73	-2,71	6,59	148	3,609(4)	51
C7C—H7C2...CgX3 ¹	2,65	2,63	7,40	126	3,329(4)	42
C8X—H8X...CgB ²	2,68	-2,66	6,82	157	3,572(5)	61
C12X—H12X...CgC ²	2,78	-2,69	14,90	149	3,628(4)	55

Oddziaływania π ... π (Å i °)						
CgI...CgJ	<i>d</i> (CgI...CgJ)	α	β	γ	CgI perp.	CgJ perp.
CgA...CgX2 ¹	3,650(2)	1,57	17,55	16,58	3,498(2)	-3,480(2)
CgA...CgX3 ¹	4,726(2)	1,66	43,83	42,18	3,502(2)	-3,409(1)
CgB...CgY1	4,898(2)	5,76	45,20	46,43	-3,376(1)	3,452(2)
CgB...CgY2	3,621(2)	4,38	21,17	18,23	-3,439(1)	3,376(2)
CgB...CgY3	3,716(2)	5,15	20,00	22,58	-3,431(1)	3,492(2)
CgC...CgY1 ³	4,842(2)	70,69	13,75	69,70	1,680(1)	4,703(2)
CgX1...CgX2 ⁴	3,524(2)	1,45	18,48	17,27	-3,365(2)	-3,342(2)
CgX1...CgX3 ⁴	4,744(2)	1,16	45,50	44,87	-3,362(2)	-3,325(1)
CgX2...CgX2 ⁴	4,553(2)	0	43,13	43,13	-3,323(2)	-3,323(2)
CgX2...CgX3 ⁴	3,671(2)	0,29	24,98	24,69	-3,336(2)	-3,328(1)
CgX3...CgX3 ⁴	4,243(2)	0	38,14	38,14	-3,337(1)	-3,337(1)
CgY1...CgZ2 ⁵	4,406(3)	4,7(2)	35,81	40,51	3,350(2)	3,573(2)
CgY1...CgZ3 ⁵	4,227(2)	4,8(2)	34,99	37,43	3,356(2)	3,463(2)
CgY2...CgZ1 ⁵	3,628(3)	5,1(2)	21,55	17,33	3,463(2)	3,374(2)
CgY2...CgZ2 ⁵	4,595(3)	4,2(2)	38,38	40,85	3,476(2)	3,602(2)
CgY2...CgZ3 ⁵	3,819(3)	4,5(2)	26,08	24,96	3,462(2)	3,430(2)
CgY3...CgZ1 ⁵	4,961(3)	4,6(2)	46,06	44,28	3,552(2)	3,443(2)

CgY3...CgZ2 ⁵	3,619(3)	4,1(2)	10,50	13,54	3,519(2)	3,558(2)
CgY3...CgZ3 ⁵	3,847(3)	4,2(2)	26,99	23,71	3,522(2)	3,428(2)
CgZ1...CgZ2 ⁶	3,603(3)	1,2(3)	17,17	17,34	-3,439(2)	3,443(2)
CgZ1...CgZ3 ⁶	3,983(3)	0,7(2)	31,26	30,51	-3,432(2)	-3,405(2)
CgZ2...CgZ3 ⁶	4,043(3)	0,4(2)	32,46	32,02	-3,427(2)	-3,411(2)
CgZ3...CgZ3 ⁶	3,690(3)	0	22,09	22,09	-3,419(2)	-3,419(2)

Operacje symetrii: (1) $x, -1+y, z$; (2) $x, 1+y, z$; (3) $2-x, 1-y, -z$; (4) $1-x, 2-y, -z$; (5) $1-x, 1-y, 1-z$; (6) $-x, 1-y, 1-z$.

CgI – środek ciężkości pierścienia I; α – kąt dwuścienny pomiędzy płaszczyznami pierścieni I i J ($^\circ$); β – kąt pomiędzy wektorem CgI...CgJ i normalną do płaszczyzny pierścienia I ($^\circ$); γ – kąt pomiędzy wektorem CgI...CgJ i normalną do płaszczyzny pierścienia J ($^\circ$); Cg...Cg – odległość pomiędzy centroidami pierścieni (Å); CgI perp. – odległość pomiędzy CgI a płaszczyzną pierścienia J (Å); CgJ perp. – odległość pomiędzy CgJ a płaszczyzną pierścienia I (Å); $\perp d(H \cdots \pi)$ – odległość pomiędzy atomem H a płaszczyzną pierścienia.

Tabela 15. Oddziaływania w kryształach C6S–Phen2.

Wiązania wodorowe (Å i $^\circ$)				
D—H...A	$d(D—H)$	$d(H \cdots A)$	$d(D \cdots A)$	$\angle(D—H \cdots A)$
O4C—H4CH...O4A ¹	0,84	1,99	2,822(6)	171,2
O4B—H4BH...O3W	0,84	1,76	2,589(8)	168,9
O4B—H4BH...O15W	0,84	1,95	2,74(6)	155,3
O4A—H4AH...O4B	0,84	1,77	2,593(7)	164,4
N1V—H1V...O1B1 ²	0,88	2,05	2,93(1)	176,1
N1X—H1X...O2B2 ²	0,88	2,11	2,61(2)	115,5
N1W—H1W...O5W	0,88	1,84	2,69(1)	161,7
N1Y—H1Y...O11W ³	0,88	1,77	2,56(2)	148,5
N2Z—H2Z1...O17W	0,88	1,71	2,57(2)	166,6
N1T—H1T...O19W	0,88	1,97	2,83(4)	166,4
C7A—H7A2...O3W	0,99	2,56	3,55(1)	175
C6Y—H6Y...O1W ⁴	0,95	2,30	2,89(2)	120
C7Y—H7Y...O1W ⁴	0,95	2,33	2,91(2)	119
C8X—H8X...O1W ⁵	0,95	2,30	3,17(2)	152

Operacje symetrii: (1) $-x+1, -y+2, -z+1$; (2) $-x+2, -y+2, -z+1$; (3) $x, y, z+1$; (4) $1-x, 1-y, -z$; (5) $1-x, -y, 1-z$.

Oddziaływania X—H... π (Å i $^\circ$)

C—H...CgJ	$d(H \cdots Cg)$	$\perp d(H \cdots \pi)$	γ	$\angle C—H \cdots Cg$	$d(C \cdots Cg)$	$\angle C—H, \pi$
C3X—H3X...CgA ¹	2,80	-2,58	22,56	163	3,718	68
C8Z—H8Z...CgB	2,90	2,87	8,37	136	3,647	52
C7B—H7B2...CgX3	2,61	-2,60	5,48	136	3,398	44
C3V—H3V...CgA ¹	2,60	-2,56	8,85	159	3,498	61
C7C—H7C2...CgZ1 ²	2,63	2,62	5,90	140	3,454	46
C11V—H11V...CgB ¹	2,89	-2,79	15,38	147	3,724	59
C7U—H7U...CgB	2,94	2,77	19,63	130	3,626	56

Oddziaływania $\pi \cdots \pi$ (Å i $^\circ$)

CgI...CgJ	$d(CgI \cdots CgJ)$	α	β	γ	CgI perp.	CgJ perp.
CgA...CgU1 ²	4,693	4,22	46,32	43,88	3,383	3,241
CgA...CgU2 ²	3,506	3,62	12,74	14,95	3,387	3,420
CgA...CgU3 ²	3,896	4,82	28,62	29,64	3,386	3,420
CgC...CgV1	3,631	1,65	20,34	21,89	-3,369	3,404
CgC...CgV3	4,875	0,57	45,73	45,17	-3,437	3,403
CgV1...CgV2 ³	3,446	1,84	9,26	10,34	3,390	3,401
CgV1...CgV3 ³	4,091	2,15	35,89	33,75	3,401	3,314
CgV2...CgV3 ³	3,971	1,28	30,44	31,65	3,380	3,423
CgV3...CgV3 ³	3,875	0	29,27	29,27	3,380	3,380
CgW1...CgW2 ⁴	3,535	0,79	20,55	21,08	-3,298	-3,310
CgW1...CgW3 ⁴	4,822	1,63	46,82	46,73	-3,305	-3,299

CgW1...CgU1	3,769	1,51	22,14	22,21	-3,489	3,491
CgW1...CgU3	4,324	2,03	37,85	36,27	-3,487	3,415
CgW2...CgW2 ⁴	4,400	0	41,09	41,09	-3,317	-3,317
CgW2...CgW3 ⁴	3,582	0,96	22,85	22,12	-3,319	3,301
CgW2...CgU1	4,671	1,90	41,64	42,45	-3,447	3,491
CgW2...CgU2	3,747	1,46	24,42	23,49	-3,437	3,412
CgW2...CgU3	4,132	2,51	34,59	33,39	-3,450	3,402
CgW3...CgW3 ⁴	4,232	0	38,19	38,19	-3,326	-3,326
CgW3...CgU1	3,658	2,87	16,92	16,09	-3,514	3,499
CgW3...CgU3	4,295	3,47	38,25	34,78	-3,527	3,373
CgA...CgZ1 ²	4,626	3,24	42,88	40,31	3,528	3,390
CgA...CgZ2 ²	3,657	1,12	17,20	18,31	3,472	3,494
CgA...CgZ3 ²	3,747	1,79	21,49	22,67	3,458	3,487
CgB...CgX3 ¹	4,970	3,57	16,28	88,76	0,108	4,771
CgC...CgX1	3,610	2,02	21,95	21,46	-3,360	3,348
CgC...CgX3	4,703	0,79	43,77	44,49	-3,355	3,396
CgX1...CgX2 ³	3,495	1,51	9,34	8,65	3,456	3,449
CgX1...CgX3 ³	4,255	1,51	35,92	36,47	3,422	3,446
CgX2...CgX3 ³	3,962	2,22	30,44	29,59	3,446	3,416
CgX3...CgX3 ³	3,984	0	31,19	31,19	3,408	3,408
CgY1...CgY1 ⁴	4,556	0	42,08	42,08	-3,381	-3,381
CgY1...CgY2 ⁴	3,588	1,77	19,78	18,02	-3,412	-3,377
CgY1...CgY3 ⁴	3,621	0,87	19,86	19,69	-3,409	-3,405
CgY1...CgZ1	4,452	1,98	41,50	43,47	-3,231	3,334
CgY1...CgZ2	3,492	3,04	20,85	21,04	-3,259	3,263
CgY1...CgZ3	3,705	0,88	26,79	27,22	-3,295	3,307
CgY2...CgY3 ⁴	4,755	2,32	42,94	45,14	-3,354	-3,481
CgY2...CgZ1	3,565	3,58	22,27	18,72	-3,376	3,299
CgY2...CgZ2	4,900	1,17	49,26	48,20	-3,266	3,198
CgY3...CgY3 ⁴	4,129	0	34,64	34,64	-3,397	-3,397
CgY3...CgZ1	3,552	1,26	21,38	22,36	-3,284	3,308
CgY3...CgZ2	4,733	2,47	46,00	45,49	-3,318	3,288
CgY3...CgZ3	3,514	1,16	20,32	21,48	-3,270	3,295

Operacje symetrii: (1) 1-x,-y,1-z; (2) 1-x,1-y,1-z; (3) 2-x,-y,1-z; (4) 1-x,1-y,-z.

CgI – środek ciężkości pierścienia I; α – kąt dwuścienny pomiędzy płaszczyznami pierścieni I i J (°); β – kąt pomiędzy wektorem CgI...CgJ i normalną do płaszczyzny pierścienia I (°); γ – kąt pomiędzy wektorem CgI...CgJ i normalną do płaszczyzny pierścienia J (°); Cg...Cg – odległość pomiędzy centroidami pierścieni (Å); CgI perp. – odległość pomiędzy CgI a płaszczyzną pierścienia J (Å); CgJ perp. – odległość pomiędzy CgJ a płaszczyzną pierścienia I (Å); $\perp d(H\cdots\pi)$ – odległość pomiędzy atomem H a płaszczyzną pierścienia.

Tabela 16. Oddziaływania w kryształce C8S–BPE1.

Wiązania wodorowe (Å i °)				
<i>D—H...A</i>	<i>d(D—H)</i>	<i>d(H...A)</i>	<i>d(D...A)</i>	<i><(D—H...A)</i>
O4D—H1DH...O4C	0,84	2,00	2,761(8)	156
O4C—H1CH...O4B	0,84	1,97	2,796(7)	169
O4B—H1BH...O1B ¹	0,84	1,73	2,558(9)	176
O4A—H1AH...O4B	0,84	1,88	2,708(7)	166
N1X—H1XN...O4WB ²	0,88	1,69	2,56(2)	170
N2X—H2X1...O3D1 ³	0,88	2,38	3,09(4)	137
N2X—H2X1...O2D1 ³	0,88	2,47	3,32(4)	164
N1Z—H1ZN...O4WB	0,88	2,02	2,84(3)	154
N2Z—H2Z1...O2D2 ³	0,88	2,00	2,64(3)	129
N2Z—H2Z1...O3D2 ³	0,88	2,30	3,15(3)	165
C2D—H2D...O3B ²	0,95	2,32	3,23(1)	161

C4A—H4A...O1C2 ⁴	0,95	2,32	3,26(2)	170
C4C—H4C...O3B ²	0,95	2,44	3,32(1)	154
C4X—H4X...O2B	0,95	2,47	3,34(2)	153
C7A—H7A2...O4B	0,99	2,50	2,87(1)	101
C7A—H7A1...O2C2 ⁴	0,99	2,22	3,21(2)	178

Operacje symetrii: (1) 1/2-x, 1/2-y, -z; (2) -1/4+x, -1/4+y, -z; (3) x-1/4, y-1/4, -z+1; (4) 1/4+x, 1/4+y, -z.

Oddziaływania X—H... π (Å i °)

C—H...CgJ	d(H...Cg)	$\perp d(\text{H}\cdots\pi)$	γ	< C—H...Cg	d(C...Cg)	< C—H, π
C2X—H2X...CgD	2,51	-2,50	4,14	139	3,29(1)	53
C11X—H11X...CgB	2,85	-2,82	9,00	167	3,83(2)	80
C12X—H13X...CgA	2,89	-2,79	15,19	155	3,81(3)	74
C2Z—H2Z...CgD	2,92	-2,84	13,62	116	3,44(3)	39

Oddziaływania π ... π (Å i °)

CgI...CgJ	d(CgI...CgJ)	α	β	γ	CgI perp.	CgJ perp.
CgB...CgB ¹	3,605(5)	0	19,17	19,17	3,406(3)	3,406(3)
CgC...CgC ²	3,651(5)	6	19,70	19,70	-3,434(3)	-3,434(3)
CgC...CgX1	3,929(7)	7,8(6)	18,44	10,69	-3,858(3)	3,724(6)
CgC...CgZ1	3,87(1)	19,6	15,46	19,20	-3,653(3)	3,73(1)
CgY2...CgY1 ³	3,94(2)	22,8	29,64	16,27	3,78(1)	-3,42(1)
CgX1...CgX2	4,815(8)	34,4(7)	49,62	54,00	-2,829(6)	3,120(5)
CgZ1...CgZ2	4,55(2)	34,0	43,00	53,22	-2,73(1)	3,33(1)

Operacje symetrii: (1) 1/2-x, 1/2-y, -z; (2) 1/4-x, 1/4-y, z; (3) 3/4-x, 3/4-y, z.

CgI – środek ciężkości pierścienia I; α – kat dwuścienny pomiędzy płaszczyznami pierścieni I i J (°); β – kat pomiędzy wektorem CgI...CgJ i normalną do płaszczyzny pierścienia I (°); γ – kat pomiędzy wektorem CgI...CgJ i normalną do płaszczyzny pierścienia J (°); Cg...Cg – odległość pomiędzy centroidami pierścieni (Å); CgI perp. – odległość pomiędzy CgI a płaszczyzną pierścienia J (Å); CgJ perp. – odległość pomiędzy CgJ a płaszczyzną pierścienia I (Å); $\perp d(\text{H}\cdots\pi)$ – odległość pomiędzy atomem H a płaszczyzną pierścienia.

Tabela 17. Oddziaływania w kryształach C8S–BPPI.

Wiązania wodorowe (Å i °)				
D—H...A	d(D—H)	d(H...A)	d(D...A)	<(D—H...A)
O4B—H4BH...O4A	0,84	1,80	2,44(2)	132
O4C—H4CH...O4B	0,84	1,80	2,55(2)	149
O4D—H4DH...O3H1 ¹	0,84	1,88	2,64(7)	149
O4D—H4DH...O3H2 ¹	0,84	2,07	2,78(6)	142
O4F—H4FH...O3B	0,84	1,96	2,72(2)	150
O4G—H4GH...O4H	0,84	1,72	2,56(2)	171
O4H—H4HH...O4E ²	0,84	1,61	2,44(2)	169
N1Z—H1ZN...O2W ³	0,88	1,88	2,72(2)	159
N2Z—H2ZN...O1W ⁴	0,88	1,80	2,67(2)	167
N1X—H1XN...O4A ⁵	0,88	1,83	2,68(2)	163
N2X—H2XN...O8W ¹	0,88	1,88	2,75(2)	170
N1Y—H1YN...O4E ⁶	0,88	1,83	2,71(3)	172
N2Y—H2YN...O9W ¹	0,88	1,66	2,52(2)	165
N1V—H1VN...O9W	0,88	1,92	2,75(2)	157
N2V—H2VN...O4E ⁷	0,88	1,88	2,67(2)	148
N1W—H1WN...O5W ³	0,88	1,67	2,53(4)	164
N2W—H2WN...O6W	0,88	1,85	2,73(3)	169
N1Q—H1QN...O5W	0,88	1,80	2,67(2)	174
N2Q—H2QN...O6W	0,88	1,96	2,73(2)	146
N1R—H1RN...O3WB ⁹	0,88	1,70	2,58(5)	179

N2R—H2RN···O2WB	0,88	2,01	2,85(4)	163
N1T—H1TN···O8WA	0,88	2,28	3,09(4)	153
N2T—H2TN···O7WC ⁹	0,88	2,55	3,20(6)	131
N1U—H1UN···O29W	0,88	2,09	2,75(9)	130
N2U—H2UN···O29W ⁹	0,88	1,93	2,59(1)	130
N2U—H2UN···O22W ¹⁰	0,88	2,44	3,23(7)	150
O1W—H1W···O2D	0,81	1,93	2,72(2)	165
O1W—H2W···O3A ¹¹	0,82	1,94	2,67(2)	149
O2W—H3W···O3F ⁶	0,83	2,01	2,77(2)	153
O2W—H4W···O8W ³	1,0(2)	1,9(2)	2,84(2)	147
O3W—H5W···O3A ¹¹	0,9(2)	1,9(3)	2,79(2)	174
O3W—H6W···O12W	0,9(2)	1,9(2)	2,76(2)	158
C1Z—H1Z···O2F ⁴	0,95	2,57	3,26(2)	130
C4Z—H4Z···O1W	0,95	2,55	3,47(3)	163
C5Z—H5Z···O1A ¹¹	0,95	2,41	3,20(3)	140
C6Z—H6Z···O3D ⁴	0,95	2,52	3,28(3)	138
C9Z—H9Z···O10W	0,95	2,45	3,38(3)	164
C10Z—H10Z···O11W ¹³	0,95	2,26	3,20(3)	169
C2X—H2X···O4C	0,95	2,54	3,26(2)	133
C5X—H5X···O9W ¹³	0,95	2,48	3,28(3)	143
C7X—H7X···O2H1 ¹²	0,95	2,41	3,20(4)	140
C10X—H10X···O2B	0,95	2,57	3,42(2)	149
C12X—H2X2···O4B	0,99	2,55	3,49(2)	158
C2Y—H2Y···O2B ¹⁴	0,95	2,42	3,23(3)	144
C4Y—H4Y···O4G ⁶	0,95	2,41	3,22(3)	143
C11Y—H1Y2···O1WB	0,99	2,56	3,14(4)	117
C12Y—H2Y1···O4E ¹⁴	0,99	2,49	3,47(3)	173
C9Y—H2V···O1B	1,24	2,53	3,42(3)	126
C2Y—H9V···O2B ¹⁴	1,05	2,23	3,23(3)	159
C1W—H1WH···O1F ⁶	0,95	2,41	3,21(4)	142
C2W—H2WH···O3C	0,95	2,37	3,27(3)	157
C5W—H5W5···O2C ³	0,95	2,36	3,29(3)	165
C6W—H6W6···O2D	0,95	2,47	2,99(2)	114
C10W—H1W3···O1G	0,95	2,35	3,23(3)	153
C1W—H1Q···O1F ⁶	0,87	2,45	3,21(4)	147
C2W—H2Q···O3C	1,14	2,57	3,27(3)	119
C5W—H5Q···O2C ³	1,01	2,49	3,29(3)	136
C6W—H6Q···O2D	1,12	2,42	2,99(2)	110
C7W—H7Q···O2A ¹¹	1,15	2,43	3,23(3)	125
C9W—H9Q···O5W	1,28	2,28	3,45(3)	151
C10W—H10Q···O1G	1,24	2,18	3,23(3)	140
C1R—H1R···O12W	0,95	2,39	3,30(3)	160
C7R—H7R···O2A ¹¹	0,95	2,45	3,30(3)	148

Operacje symetrii: (1) $x, -1+y, z$; (2) $2-x, -y, 1-z$; (3) $1-x, 1-y, 1-z$; (4) $2-x, 1-y, -z$; (5) $1-x, -y, -z$; (6) $-1+x, y, z$; (7) $-x+2, -y+1, -z+1$; (8) $-x+1, -y+2, -z+1$; (9) $-x, -y+1, -z+1$; (10) $-x, -y+2, -z+1$; (11) $x, 1+y, z$; (12) $1+x, -1+y, z$; (13) $1-x, 1-y, -z$; (14) $1-x, -y, 1-z$.

Oddziaływania X—H··· π (Å i °)

C—H···CgJ	$d(\text{H}\cdots\text{Cg})$	$\perp d(\text{H}\cdots\pi)$	γ	$\angle \text{C—H}\cdots\text{Cg}$	$d(\text{C}\cdots\text{Cg})$	$\angle \text{C—H}, \pi$
C1X—H1X···CgD	2,55	-2,55	3,73	134	3,29(2)	45
C9X—H9X···CgG	2,66	-2,63	8,08	126	3,30(2)	42
C5Y—H5Y···CgF	2,47	2,47	17,12	147	3,31(2)	34

Oddziaływania $\pi \cdots \pi$ (\AA i $^\circ$)

CgI \cdots CgJ	$d(\text{CgI}\cdots\text{CgJ})$	α	β	γ	CgI perp.	CgJ perp.
CgX1 \cdots CgX1 ¹	4,34(2)	0	33,63	33,63	3,62(1)	-3,62(1)
CgY1 \cdots CgY1 ²	3,76(2)	0	26,94	26,94	3,35(1)	-3,35(1)
CgV2 \cdots CgV2 ²	4,00(2)	0	26,66	26,66	3,58(1)	-3,58(1)
CgZ2 \cdots CgZ2 ³	4,55(1)	0	29,78	29,78	3,95(1)	-3,95(1)
CgW1 \cdots CgW1 ⁴	3,63(1)	0	31,03	31,03	3,11(1)	-3,11(1)
CgQ1 \cdots CgQ1 ⁴	4,28(1)	0	19,12	19,12	4,05(1)	-4,05(1)
CgZ1 \cdots CgW2	4,00(2)	19,05	17,68	35,78	3,81(2)	-3,25(2)
CgZ1 \cdots CgQ2	3,84(2)	2,81	19,67	17,20	3,62(2)	-3,67(2)
CgW1 \cdots CgT2	4,23(1)	9,44	23,54	14,45	-4,10(1)	3,88(1)
CgW1 \cdots CgT1	4,14(1)	18,02	20,56	5,83	-4,12(1)	3,88(1)
CgQ1 \cdots CgU1	3,72(1)	14,50	14,49	17,60	-3,65(1)	3,57(1)
CgQ1 \cdots CgU2	3,69(1)	0,93	18,64	17,72	-3,59(1)	3,52(1)
CgZ2 \cdots CgR1	3,97(1)	16,92	16,16	5,85	-3,81(1)	3,94(1)
CgZ2 \cdots CgR2	4,05(1)	7,59	18,46	14,30	-3,84(1)	3,93(1)
CgD \cdots CgR1	3,79(1)	18,32	6,74	24,98	3,44(1)	3,76(1)
CgD \cdots CgR2	3,96(1)	14,54	12,07	26,55	3,54(1)	3,88(1)
CgF \cdots CgT1	4,61(1)	24,35	17,09	35,12	2,96(1)	4,14(1)
CgF \cdots CgU1	4,56(1)	31,51	16,99	34,54	2,67(1)	4,21(1)
CgE \cdots CgY2	4,17(2)	34,19	18,74	49,93	2,69(2)	-3,95(2)
CgE \cdots CgV1	4,20(2)	36,72	20,64	54,75	2,43(2)	-3,93(2)
CgH \cdots CgY2	3,88(1)	24,06	13,35	36,08	3,13(1)	3,77(1)
CgH \cdots CgV1	3,94(1)	25,16	15,77	40,18	3,01(1)	3,79(1)
CgB \cdots CgY2	3,59(1)	21,69	2,91	24,13	-3,28(1)	3,59(1)
CgB \cdots CgV1	3,63(1)	18,76	3,32	21,24	-3,38(1)	3,62(1)
CgC \cdots CgY2	4,26(2)	39,99	17,40	54,23	-2,49(2)	4,06(2)
CgC \cdots CgV1	4,26(2)	41,89	15,83	56,78	-2,33(2)	4,09(2)

Operacje symetrii: (1) 1-x,-y,-z; (2) -x,-y,1-z; (3) -x,1-y,-z; (4) 1-x,1-y,1-z.

CgI – środek ciężkości pierścienia I; α – kat dwuścienny pomiędzy płaszczyznami pierścieni I i J ($^\circ$); β – kąt pomiędzy wektorem CgI \cdots CgJ i normalną do płaszczyzny pierścienia I ($^\circ$); γ – kąt pomiędzy wektorem CgI \cdots CgJ i normalną do płaszczyzny pierścienia J ($^\circ$); Cg \cdots Cg – odległość pomiędzy centroidami pierścieni (\AA); CgI perp. – odległość pomiędzy CgI a płaszczyzną pierścienia J (\AA); CgJ perp. – odległość pomiędzy CgJ a płaszczyzną pierścienia I (\AA); $\perp d(\text{H}\cdots\pi)$ – odległość pomiędzy atomem H a płaszczyzną pierścienia.

Tabela 18. Oddziaływania w kryształach C8S–Phen1.

Wiązania wodorowe (\AA i $^\circ$)				
D—H \cdots A	$d(\text{D—H})$	$d(\text{H}\cdots\text{A})$	$d(\text{D}\cdots\text{A})$	$\angle(\text{D—H}\cdots\text{A})$
O4A—H4A1 \cdots O1A1 ¹	0,84	2,39	2,82(3)	113
O4A—H4A1 \cdots O1A2 ¹	0,84	1,89	2,37(4)	115
O4B—H4B1 \cdots O4C	0,84	2,02	2,86(2)	174
O4C—H4C1 \cdots O1W	0,84	1,90	2,61(2)	142
O4D—H4D1 \cdots O1W	0,84	2,55	3,23(2)	138
O4D—H4D1 \cdots O4E	0,84	2,65	2,89(2)	99
O4E—H4E1 \cdots O1W	0,84	2,34	3,11(2)	153
O4F—H4F1 \cdots O2H	0,84	1,94	2,71(2)	152
O4G—H4G1 \cdots O2G ²	0,84	1,91	2,74(2)	167
O4H—H4H1 \cdots O1B1 ¹	0,84	1,84	2,59(3)	149
O4H—H4H1 \cdots O1B2 ¹	0,84	2,02	2,61(4)	127
N2X—H2X1 \cdots O5W	0,88	1,84	2,69(3)	163
N2Y—H2Y1 \cdots O22W	0,88	1,85	2,71(3)	163
N2O—H2O1 \cdots O32W	0,88	1,95	2,80(4)	163
N1Z—H1ZN \cdots O3B1 ¹	0,88	2,21	3,01(4)	151
N2W—H2W1 \cdots O2C1 ¹	0,88	2,38	3,10(3)	140

N2V—H2V1···O18W	0,88	1,79	2,51(5)	137
N2M—H2M1···O18W	0,88	2,09	2,91(5)	156
C7A—H7A1···O1A1 ¹	0,99	2,58	3,23(3)	124
C1Q—H1Q···O8W	0,95	2,17	3,03(3)	150
C1R—H1R···O3C2 ³	0,95	2,55	3,37(6)	145
C1Y—H1Y···O3A1 ⁴	0,95	2,59	3,50(4)	160
C1Y—H1Y···O3A2 ⁴	0,95	2,38	3,28(6)	158
C2L—H2L···O3G ⁵	0,95	2,44	3,09(4)	126
C2T—H2T···O3G ⁵	0,95	2,57	3,21(3)	124
C2W—H2W···O3F2 ²	0,95	1,93	2,87(4)	169
C3X—H3X···O2G ²	0,95	2,49	3,41(2)	163
C3Z—H3Z···O1G ²	0,95	2,34	3,09(2)	136
C6W—H6W···O1C2 ¹	0,95	2,51	3,26(6)	136
C7O—H7O···O4B ¹	0,95	2,55	3,37(3)	144
C7Q—H7Q···O1F1 ⁴	0,95	2,40	3,12(4)	132
C7Z—H7Z···O2E1 ⁶	0,95	2,48	3,21(3)	134
C8L—H8L···O1A1 ⁷	0,95	2,55	3,39(4)	147
C8L—H8L···O1A2 ⁷	0,95	2,54	3,36(6)	144
C8X—H8X···O4C ⁶	0,95	2,50	3,28(3)	139
C8Z—H8Z···O1D ⁶	0,95	2,60	3,46(3)	151
C8Z—H8Z···O3D ⁶	0,95	2,41	3,27(3)	151
C7E—H7E2···O22W ¹	0,99	2,52	3,34(4)	140
C7E—H7E2···O23W ¹	0,99	2,47	3,40(6)	156
C11T—H11T···O4A ⁵	0,95	2,49	3,24(4)	136
C11Y—H11Y···O4F ⁴	0,95	2,44	3,37(4)	166
C12M—H12M···O4B ⁵	0,95	2,44	3,18(4)	135
C7H—H7H1···O1B2 ¹	0,99	2,32	3,09(5)	134
C3V—H3V···O3H	0,95	2,17	3,06(2)	156

Operacje symetrii: (1) 1-x,-y,1-z; (2) -x,1-y,1-z; (3) x,1+y,-1+z; (4) 1+x,y,z; (5) 1-x,1-y,1-z; (6) -x,-y,1-z; (7) x,1+y,z.

Oddziaływania X—H··· π (Å i °)

C—H···CgJ	d(H···Cg)	$\perp d(\text{H}\cdots\pi)$	γ	< C—H···Cg	d(C···Cg)	< C—H, π
C3T—H3T···CgH ¹	2,82	2,71	15,71	160	3,72(2)	56
C7C—H7C1···CgV3 ¹	3,00	2,76	22,98	121	3,61(2)	53
C7C—H7C2···CgJ3 ¹	2,85	2,82	8,59	148	3,73(2)	66
C6X—H6X···CgE ²	2,69	-2,62	12,39	160	3,60(2)	77
C7X—H7X···CgD ²	2,74	-2,69	10,55	158	3,64(2)	59
C1O—H1O···CgH	2,99	-2,78	21,67	135	3,72(2)	60
C2M—H2M···CgL1	2,79	2,69	15,78	112	3,27(2)	19
C7C—H7C1···CgM3 ¹	2,85	2,60	24,14	113	3,36(2)	46
C11L—H11L···CgH ¹	3,00	2,84	18,71	162	3,91(2)	62

Oddziaływania π ··· π (Å i °)

CgI···CgJ	d(CgI···CgJ)	α	β	γ	CgI perp.	CgJ perp.
CgA···CgA ³	3,98(2)	0	23,72	23,72	3,65(2)	3,65(2)
CgC···CgV2 ¹	4,62(2)	6,8	32,75	38,18	3,63(2)	3,89(2)
CgC···CgV3 ¹	4,48(2)	11,1	37,86	30,60	3,86(2)	3,54(2)
CgD···CgJ1 ⁴	3,77(2)	3,7	20,14	23,78	-3,45(2)	3,54(2)
CgD···CgJ1 ¹	4,81(2)	3,7	44,57	42,46	3,55(2)	3,42(2)
CgD···CgJ2 ⁴	4,54(2)	7,4	45,08	41,37	-3,41(2)	3,21(2)
CgD···CgJ2 ¹	4,20(2)	7,4	26,66	33,93	3,49(2)	3,76(2)
CgD···CgJ3 ⁴	3,52(2)	6,6	18,56	11,94	-3,44(2)	3,34(2)
CgD···CgJ3 ¹	4,62(2)	6,6	38,34	39,03	3,59(2)	3,63(2)

CgG...CgG ⁵	3,69(2)	0	25,53	25,53	-3,33(2)	-3,33(2)
CgH...CgY1 ⁶	4,92(2)	5,0	13,44	64,69	-2,11(2)	-4,79(2)
CgK1...CgK2 ¹	4,13(2)	6,1	30,35	26,67	3,70(2)	3,57(2)
CgK1...CgK3 ¹	4,71(2)	7,0	39,35	33,28	-3,93(2)	3,64(2)
CgK1...CgT1 ¹	3,58(2)	1,2	22,92	23,30	-3,29(2)	-3,30(2)
CgK1...CgT3 ¹	4,83(2)	1,5	46,48	46,24	-3,34(2)	-3,33(2)
CgK2...CgK3 ¹	4,00(2)	7,9	16,81	24,56	-3,64(2)	3,83(2)
CgK2...CgT1 ¹	4,25(2)	7,3	43,55	40,57	-3,23(2)	-3,08(2)
CgK2...CgT3 ¹	4,00(2)	5,2	32,88	34,17	-3,31(2)	-3,36(2)
CgK3...CgK3 ¹	3,91(2)	0	13,39	13,39	-3,80(2)	-3,80(2)
CgK3...CgT1 ¹	3,47(2)	7,7	18,48	25,86	-3,12(2)	3,29(2)
CgK3...CgT3 ¹	4,55(2)	5,6	42,89	44,59	-3,24(2)	3,34(2)
CgR1...CgW1	3,73(2)	6,9	26,50	19,73	-3,51(2)	3,34(2)
CgR1...CgW2 ⁷	3,41(2)	6,9	10,34	16,53	-3,26(2)	-3,35(2)
CgR1...CgW3	4,22(2)	6,9	34,59	33,71	-3,51(2)	3,48(2)
CgR1...CgW3 ⁷	4,28(2)	6,9	35,07	40,24	-3,26(2)	-3,50(2)
CgR2...CgW1	4,77(2)	2,2	46,75	44,54	-3,40(2)	3,27(2)
CgR2...CgW1 ⁷	3,71(2)	2,2	24,13	24,51	-3,38(2)	-3,39(2)
CgR2...CgW2	3,74(2)	2,2	23,99	24,37	-3,40(2)	3,41(2)
CgR2...CgW3	4,28(2)	2,2	39,07	37,27	-3,40(2)	3,32(2)
CgR2...CgW3 ⁷	3,76(2)	2,2	24,08	26,17	-3,38(2)	-3,43(2)
CgR3...CgW1	3,56(2)	2,0	19,40	19,76	-3,35(2)	3,35(2)
CgR3...CgW1 ⁷	4,63(2)	2,0	43,91	42,13	-3,43(2)	-3,33(2)
CgR3...CgW2	4,87(2)	2,0	44,98	46,60	-3,35(2)	3,45(2)
CgR3...CgW2 ⁷	3,88(2)	2,0	28,18	27,94	-3,43(2)	-3,42(2)
CgR3...CgW3	4,19(2)	2,0	35,04	37,04	-3,35(2)	3,43(2)
CgR3...CgW3 ⁷	3,52(2)	2,0	13,97	12,52	-3,43(2)	-3,41(2)
CgT1...CgV1	4,33(2)	7,9	38,34	32,53	-3,65(2)	3,40(2)
CgT2...CgV1	3,72(2)	8,9	22,48	31,22	-3,18(2)	3,44(2)
CgT2...CgV2	4,10(2)	5,9	42,17	44,51	-2,92(2)	3,04(2)
CgT2...CgV3	3,58(2)	6,4	26,72	27,73	-3,16(2)	3,20(2)
CgT3...CgV1	3,74(2)	6,6	22,94	27,14	-3,34(2)	3,45(2)
CgT3...CgV3	3,79(2)	2,8	31,10	28,57	-3,33(2)	3,24(2)
CgW1...CgZ1	3,90(2)	2,3	29,27	28,17	-3,44(2)	3,40(2)
Cg W1...CgZ2	4,07(2)	3,0	34,33	31,51	-3,47(2)	3,36(2)
Cg W1...CgZ3	3,58(2)	1,9	15,91	17,04	3,42(2)	3,44(2)
Cg W2...CgZ2	3,85(2)	3,0	29,18	32,17	-3,25(2)	3,36(2)
Cg W3...CgZ2	3,63(2)	3,0	22,39	23,02	-3,34(2)	3,36(2)
Cg W3...CgZ3	3,94(2)	1,9	29,24	30,45	-3,40(2)	3,44(2)
CgX1...CgY1 ⁶	3,59(2)	4,0	19,10	19,14	-3,39(2)	3,39(2)
CgX1...CgY2 ⁶	4,57(2)	5,8	41,44	44,69	-3,24(2)	3,42(2)
CgX1...CgY3 ⁶	3,73(2)	5,6	21,22	25,46	-3,37(2)	3,48(2)
CgX1...CgZ1	3,59(2)	3,0	18,29	20,51	3,36(2)	-3,41(2)
CgX1...CgZ2	4,59(2)	4,1	43,95	44,48	3,28(2)	-3,31(2)
CgX1...CgZ3	3,60(2)	1,9	21,00	21,60	3,35(2)	-3,36(2)
CgX2...CgY2 ⁶	4,64(2)	7,9	40,64	47,53	-3,13(2)	3,52(2)
CgX2...CgZ2	4,11(2)	3,0	35,26	32,67	3,46(2)	-3,36(2)
CgX2...CgZ3	4,39(2)	0,5	40,47	40,03	3,36(2)	-3,34(2)
CgX3...CgY1 ⁶	4,85(2)	4,6	47,17	46,10	-3,37(2)	3,30(2)
CgX3...CgY2 ⁶	3,64(2)	7,5	15,23	22,73	-3,36(2)	3,51(2)
CgX3...CgY3 ⁶	4,20(2)	6,1	34,13	37,59	-3,33(2)	3,48(2)
CgX3...CgZ1	4,76(2)	3,4	43,19	46,35	3,28(2)	-3,47(2)
CgX3...CgZ2	4,54(2)	1,7	42,49	41,73	3,39(2)	-3,35(2)
CgX3...CgZ3	3,56(2)	1,1	19,31	20,00	3,35(2)	-3,36(2)
CgY1...CgY1 ⁸	3,98(2)	0	31,29	31,29	3,40(2)	3,40(2)

CgY1...CgY2 ⁸	4,03(2)	3,8	34,06	30,23	3,48(2)	3,34(2)
CgY1...CgY3 ⁸	3,83(2)	1,6	27,82	26,22	3,43(2)	3,38(2)
CgC...CgM2 ¹	4,04(2)	1,7	32,94	33,32	3,38(2)	3,39(2)
CgC...CgM3 ¹	4,04(2)	4,3	36,09	35,79	3,27(2)	3,26(2)
CgL1...CgM1	4,27(2)	19,9	35,93	53,43	-2,54(2)	3,45(2)
CgL1...CgQ2 ¹	4,61(2)	12,3	48,31	36,93	-3,69(2)	-3,07(2)
CgL2...CgM1	3,72(2)	12,2	21,42	12,25	-3,63(2)	3,46(2)
CgL2...CgM2	4,98(2)	12,8	34,02	43,70	-3,60(2)	4,13(2)
CgL2...CgM3	3,88(2)	10,0	18,19	19,95	-3,65(2)	3,69(2)
CgL2...CgQ2 ¹	3,80(2)	9,5	27,14	35,68	-3,09(2)	-3,38(2)
CgO1...CgO1 ⁵	4,26(2)	0	38,05	38,05	3,35(2)	3,35(2)
CgO1...CgO2 ⁵	3,76(2)	3,5	24,73	23,61	3,44(2)	3,41(2)
CgO1...CgO3 ⁵	3,60(2)	3,7	17,67	17,84	3,42(2)	3,43(2)
CgO1...CgX1	3,45(2)	9,0	11,95	20,96	3,22(2)	-3,38(2)
CgO1...CgX3	4,74(2)	11,4	38,59	48,70	3,13(2)	-3,71(2)
CgO2...CgX1	4,81(2)	11,4	47,13	38,46	3,77(2)	-3,27(2)
CgO2...CgX2	4,68(2)	13,5	44,82	34,62	3,86(2)	-3,32(2)
CgO2...CgX3	3,91(2)	13,6	23,42	9,86	3,85(2)	-3,58(2)
CgO3...CgO3 ²	4,40(2)	0	40,53	40,53	3,34(2)	3,34(2)
CgO3...CgX1	3,85(2)	7,1	27,53	28,69	3,38(2)	-3,42(2)
CgO3...CgX2	4,11(2)	9,2	34,64	34,54	3,38(2)	-3,38(2)
CgO3...CgX3	3,77(2)	9,1	17,59	26,62	3,37(2)	-3,60(2)
CgQ1...CgQ1 ¹	4,45(2)	0	43,01	43,01	3,25(2)	3,25(2)
CgQ1...CgQ2 ¹	3,47(2)	1,2	19,09	20,20	3,26(2)	3,28(2)
CgQ1...CgQ3 ¹	3,62(2)	0,5	25,69	25,67	3,26(2)	3,26(2)
CgQ2...CgQ3 ¹	4,77(2)	0,7	47,62	46,90	3,26(2)	3,22(2)
CgQ3...CgQ3 ¹	4,24(2)	0	40,01	40,01	3,25(2)	3,25(2)

Operacje symetrii: (1) 1-x, 1-y, 1-z; (2) -x, -y, 1-z; (3) 1-x, -y, 1-z; (4) -1+x, -1+y, 1+z; (5) -x, 1-y, 1-z; (6) -1+x, y, z; (7) 1-x, 1-y, -z; (8) 2-x, -y, 1-z.

CgI – środek ciężkości pierścienia I; α – kat dwuścienny pomiędzy płaszczyznami pierścieni I i J ($^{\circ}$); β – kąt pomiędzy wektorem CgI...CgJ i normalną do płaszczyzny pierścienia I ($^{\circ}$); γ – kąt pomiędzy wektorem CgI...CgJ i normalną do płaszczyzny pierścienia J ($^{\circ}$); Cg...Cg – odległość pomiędzy centroidami pierścieni (Å); CgI perp. – odległość pomiędzy CgI a płaszczyzną pierścienia J (Å); CgJ perp. – odległość pomiędzy CgJ a płaszczyzną pierścienia I (Å); $\perp d(H... \pi)$ – odległość pomiędzy atomem H a płaszczyzną pierścienia.

Tabela 19. Oddziaływania w kryształach C8S–Phen2.

Wiązania wodorowe (Å i $^{\circ}$)				
D—H...A	d(D—H)	d(H...A)	d(D...A)	$\angle(D—H...A)$
O1S—H1S...O2A1 ¹	0,84	1,96	2,69(1)	145
O4A—H4A1...O4D ²	0,84	1,81	2,628(8)	164
O4B—H4B1...O4C	0,84	1,87	2,685(7)	164
O4C—H4C1...O4D	0,84	1,68	2,477(8)	159
N2X—H2X1...O3C ³	0,88	1,97	2,772(9)	151
N2Z—H2Z1...O1W	0,88	1,91	2,705(9)	150
N1V—H1V1...O3W	0,88	1,91	2,73(1)	155
N1U—H1U1...O4W	0,88	1,97	2,80(1)	157
N2Y—H2YN...O13W	0,88	1,85	2,676(1)	155
N2W—H2W1...O14W	0,88	1,88	2,747(1)	167
C7A—H7A1...O1S	0,99	2,38	3,37(1)	174
C1U—H1U...O9W ⁴	0,95	2,59	3,16(2)	119
C1U—H1U...O3B1	0,95	2,63	3,43(2)	142
C2U—H2U...O4A	0,95	2,69	3,27(2)	120
C3V—H3V...O6W ⁴	0,95	2,50	3,33(1)	146

C3X—H3X…O3A1 ²	0,95	2,34	3,25(1)	162
C6X—H6X…O5W ⁵	0,95	2,53	3,39(1)	151
C6Y—H6Y…O2C	0,95	2,30	3,15(1)	150
C6Z—H6Z…O1C ³	0,95	2,45	3,24(1)	141
C7Z—H7Z…O5W ³	0,95	2,57	3,21(1)	125
C8U—H8U…O1B1	0,95	2,38	3,31(1)	167
C8Y—H8Y…O2W	0,95	2,37	3,218(1)	148
C11U—H11U…O3A1 ⁶	0,95	2,56	3,43(1)	152
C11V—H11V…O6W ⁴	0,95	2,43	3,28(1)	149
C11X—H11X…O2A1 ²	0,95	2,47	3,39(2)	164

Operacje symetrii: (1) $\frac{1}{2}-x,-1/2-y,-z$; (2) $\frac{1}{2}-x,1/2-y,-z$; (3) $\frac{1}{2}-x,1/2+y,1/2-z$; (4) $-1/2+x,1/2+y,z$; (5) $x,1+y,z$; (6) $-x,-y,-z$.

Oddziaływania X—H… π (Å i °)

C—H…CgJ	$d(\text{H}\cdots\text{Cg})$	$\perp d(\text{H}\cdots\pi)$	γ	$\angle \text{C—H}\cdots\text{Cg}$	$d(\text{C}\cdots\text{Cg})$	$\angle \text{C—H}, \pi$
C7B—H7B1…CgZ3	2,87	-2,78	14,16	136	3,643(9)	48
C3Y—H3Y…CgD ¹	2,94	-2,78	19,40	161	3,85(1)	84
C7C—H7C1…CgX3 ²	2,84	2,82	7,66	140	3,656(8)	43
C8X—H8X…CgB ³	2,89	-2,69	21,24	165	3,816(9)	59
C8Z—H8Z…CgD	2,66	2,65	6,45	151	3,526(8)	58
C12Z—H12Z…CgA ⁴	2,58	2,56	6,41	154	3,453(8)	58
C1W—H1W…CgD ¹	2,93	-2,77	19,25	167	3,86(3)	84
C2W—H2W…CgX1 ⁵	2,84	2,63	21,85	153	3,71(3)	42

Oddziaływania $\pi\cdots\pi$ (Å i °)

CgI…CgJ	$d(\text{CgI}\cdots\text{CgJ})$	α	β	γ	CgI perp.	CgJ perp.
CgC…CgX2 ²	3,497(4)	4,0(4)	18,27	21,30	3,259(3)	-3,321(3)
CgC…CgX3 ²	4,763(5)	6,0(4)	42,30	48,30	3,168(3)	-3,523(4)
CgC…CgZ2	3,665(4)	8,7(4)	19,54	24,71	-3,330(3)	3,454(3)
CgU1…CgU2 ⁶	3,818(5)	0,6(4)	25,68	26,15	-3,427(3)	-3,441(4)
CgU1…CgU3 ⁶	3,687(5)	1,5(4)	22,30	22,56	-3,405(3)	-3,411(3)
CgU1…CgV3	4,901(5)	8,6(4)	45,61	44,81	-3,477(3)	3,428(3)
CgU2…CgU3 ⁶	4,411(5)	1,0(4)	39,04	39,33	-3,412(4)	-3,426(3)
CgU2…CgV1	4,719(5)	8,2(4)	48,71	40,64	-3,581(4)	3,114(3)
CgU2…CgV2	3,839(5)	8,2(4)	15,09	21,31	-3,576(4)	3,707(3)
CgU2…CgV3	3,730(5)	8,0(4)	23,37	16,28	-3,580(4)	3,424(3)
CgU3…CgU3 ⁶	3,597(5)	0	18,14	18,14	-3,418(3)	-3,418(3)
CgU3…CgV1	4,269(5)	7,2(4)	42,05	37,95	-3,366(3)	3,170(3)
CgU3…CgV3	3,644(5)	7,0(4)	19,24	22,28	-3,372(3)	3,440(3)
CgV1…CgY1	3,618(6)	8,0(5)	21,39	29,28	-3,156(3)	3,369(5)
CgV1…CgY3	4,585(6)	8,3(5)	40,48	46,57	-3,152(3)	3,487(5)
CgV1…CgW1	3,56(1)	5,2	21,18	24,14	-3,248(3)	3,32(1)
CgV1…CgW2	4,98(2)	9	47,30	49,36	-3,242(3)	3,38(3)
CgV1…CgW3	3,54(2)	6,7	23,54	23,62	-3,242(3)	3,24(2)
CgV2…CgY2	3,660(7)	9,1(6)	28,46	19,42	-3,451(3)	3,217(6)
CgV2…CgY3	3,764(6)	8,7(5)	21,94	23,36	-3,456(3)	3,492(5)
CgV2…CgW2	3,76(3)	9	26,52	17,43	-3,582(3)	3,36(2)
CgV2…CgW3	4,63(2)	7	45,67	40,23	-3,535(3)	3,24(2)
CgV3…CgY1	3,698(6)	8,0(5)	24,55	20,83	-3,456(3)	3,363(5)
CgV3…CgY2	4,566(7)	8,6(6)	44,75	40,25	-3,485(3)	3,242(6)
CgV3…CgY3	3,621(6)	8,3(5)	15,58	17,36	-3,456(3)	3,488(5)
CgV3…CgW1	3,81(1)	5,3	29,65	24,70	-3,463(3)	3,31(1)
CgV3…CgW2	4,50(3)	9	41,20	37,45	-3,568(3)	3,38(3)
CgV3…CgW3	4,08(2)	6,7	37,39	30,96	-3,501(3)	3,24(2)

CgX1...CgZ2	3,594(5)	2,1(4)	5,28	3,22	3,588(3)	-3,580(3)
CgX1...CgZ3	4,413(5)	3,5(4)	38,02	35,04	3,614(3)	-3,477(3)
CgX2...CgZ1	4,580(5)	8,4(4)	44,37	45,26	3,224(4)	-3,274(3)
CgX3...CgZ1	3,964(5)	6,2(4)	33,66	29,51	3,450(4)	-3,299(3)
CgX3...CgZ2	4,133(5)	2,8(4)	29,81	32,35	3,491(4)	-3,586(3)
CgX3...CgZ3	3,908(5)	4,1(4)	25,77	27,83	3,456(4)	-3,519(3)
CgY1...CgY1 ⁷	3,955(7)	7	30,92	30,92	3,393(5)	3,393(5)
CgY1...CgY2 ⁷	4,078(7)	6,6(7)	31,13	33,83	3,388(5)	3,491(6)
CgY1...CgY3 ⁷	3,785(7)	6,5(6)	19,49	25,96	3,403(5)	3,568(5)
CgY1...CgW1 ⁷	4,12(1)	10,3	34,59	38,00	3,252(5)	3,40(1)
CgY1...CgW2 ⁷	3,82(2)	6	28,62	30,27	3,296(5)	3,35(3)
CgY1...CgW3 ⁷	3,41(2)	7,9	21,68	13,92	3,313(5)	3,17(2)
CgY2...CgW1 ⁷	3,99(1)	10,6	31,63	23,55	3,660(6)	3,40(1)
CgY3...CgY3 ⁷	3,999(7)	6	27,15	27,15	3,558(5)	3,558(5)
CgY3...CgW1 ⁷	3,91(1)	10,3	29,36	21,97	3,629(5)	3,41(1)
CgY3...CgW3 ⁷	4,58(1)	7,8	46,16	39,20	3,546(5)	3,17(2)
CgW1...CgW1 ⁷	4,29(1)	12	41,37	41,37	3,23(1)	3,22(1)
CgW1...CgW2 ⁷	3,74(2)	10	20,79	28,00	3,31(1)	3,50(3)
CgW1...CgW3 ⁷	3,38(2)	11	22,78	11,98	3,31(1)	3,12(2)
CgW3...CgW3 ⁷	3,63(2)	9	31,27	31,27	3,10(2)	3,10(2)

Operacje symetrii: (1) $-1/2+x, 1/2+y, z$; (2) $x, -1+y, z$; (3) $x, 1+y, z$; (4) $1/2-x, 1/2-y, -z$; (5) $-1/2+x, -1/2+y, z$; (6) $-x, 1-y, -z$; (7) $-x, y, 1/2-z$.

CgI – środek ciężkości pierścienia I; α – kąt dwuścienny pomiędzy płaszczyznami pierścieni I i J ($^\circ$); β – kąt pomiędzy wektorem CgI...CgJ i normalną do płaszczyzny pierścienia I ($^\circ$); γ – kąt pomiędzy wektorem CgI...CgJ i normalną do płaszczyzny pierścienia J ($^\circ$); Cg...Cg – odległość pomiędzy centroidami pierścieni (Å); CgI perp. – odległość pomiędzy CgI a płaszczyzną pierścienia J (Å); CgJ perp. – odległość pomiędzy CgJ a płaszczyzną pierścienia I (Å); $\perp d(H\cdots\pi)$ – odległość pomiędzy atomem H a płaszczyzną pierścienia.

Tabela 20. Oddziaływania w kryształce C8S–Phen3.

Wiązania wodorowe (Å i $^\circ$)				
D—H...A	$d(D—H)$	$d(H\cdots A)$	$d(D\cdots A)$	$\angle(D—H\cdots A)$
O4B—H4B1...O4C	0,84	1,86	2,558(4)	139
O4D—H4D1...O4E	0,84	1,89	2,725(4)	177
O4F—H4F1...O4G	0,84	1,86	2,547(4)	138
O4H—H4H1...O4A	0,84	1,87	2,706(4)	171
N1X—H1XN...O6W	0,88	2,07	2,901(4)	156
N2Q—H2QN...O12W	0,88	1,99	2,806(6)	153
N2Z—H2ZN...O7W	0,88	2,02	2,869(7)	161
N1L—H1LN...O7W	0,88	2,27	2,893(8)	127
N1W—H1WN...O13W	0,88	1,87	2,732(5)	166
N2U—H2UN...O6W	0,88	2,12	2,866(5)	142
N1T—H1TN...O11W	0,88	2,00	2,858(5)	166
N2R—H2RN...O1D ¹	0,88	1,98	2,766(4)	149
N2Y—H2YN...O7W	0,88	1,94	2,760(5)	154
N1P—H1PN...O1W ²	0,88	1,85	2,659(4)	151
N2O—H2ON...O9W ³	0,88	1,91	2,696(6)	148
N1V—H1VN...O32W	0,88	2,16	3,02(2)	166
N2M—H2MN...O28W	0,88	2,27	3,12(3)	160
N1K—H1KN...O34W	0,88	2,38	3,22(3)	160
N1N—H1NN...O2H1	0,88	2,24	3,110(1)	168
N1N—H1NN...O2H2	0,88	2,11	2,956(1)	162
O1W—H1W1...O2F ⁴	0,85(6)	1,95(6)	2,764(4)	162
O1W—H1W2...O3W	0,84(6)	1,89(6)	2,718(4)	171
O2W—H2W1...O3E ⁴	0,90(6)	1,90(6)	2,791(4)	169

O2W—H2W2…O2E ⁵	0,78(6)	2,12(6)	2,900(4)	174
O3W—H3W1…O1D ¹	0,91(6)	2,00(6)	2,888(4)	162
O3W—H3W2…O3C1 ¹	0,84(6)	2,06(6)	2,85(2)	155
O4W—H4W1…O3A ⁶	0,93(6)	1,82(6)	2,744(5)	175
O4W—H4W2…O1A ³	0,81(6)	2,07(6)	2,866(5)	170
O5W—H5W1…O2E ⁵	0,97(6)	1,81(6)	2,766(5)	168
O5W—H5W2…O1F ⁴	0,89(6)	1,88(6)	2,764(4)	177
O6W—H6W1…O2W	0,95(6)	2,04(6)	2,886(4)	147
O6W—H6W2…O1F ⁴	0,93(6)	1,85(6)	2,778(4)	172
O8W—H8W1…O5W ³	0,95(6)	1,80(6)	2,736(5)	167
O8W—H8W2…O3D	0,95(6)	1,86(6)	2,805(5)	175
O10W—H1WW…O1E	0,85(4)	2,04(4)	2,882(5)	171
O10W—H2WW…O8W	0,83(5)	1,94(5)	2,768(6)	177
O13W—H6WW…O14W	0,84(5)	1,84(6)	2,670(7)	168
O14W—H7WW…O3E ⁴	0,94(5)	2,47(9)	2,801(6)	101
O14W—H8WW…O3G	0,83(7)	2,04(8)	2,732(7)	140
O15W—H5W3…O2C1	0,92(6)	1,95(6)	2,87(2)	175
O15W—H5W4…O3A ⁶	0,80(3)	2,05(3)	2,849(5)	175
O16W—H6W4…O11W	0,85(8)	2,06(8)	2,797(8)	145
C1L—H1L…N1Y	0,95	2,47	3,390(8)	164
C1N—H1N…O2A ⁷	0,95	2,43	3,178(6)	136
C1O—H1O…O3G ³	0,95	2,59	3,283(8)	130
C1P—H1P…O2F ⁵	0,95	2,56	3,153(5)	121
C1U—H1U…O5W	0,95	2,59	3,436(6)	149
C1W—H1W…O2W	0,95	2,34	3,268(5)	166
C1X—H1X…O3F ⁴	0,95	2,25	3,180(5)	167
C2P—H2P…O1E ⁴	0,95	2,38	3,197(6)	144
C2R—H2R…O1C1 ¹	0,95	2,58	3,120(18)	116
C2U—H2U…O3D ⁵	0,95	2,50	3,242(5)	135
C2X—H2X…O1G ⁴	0,95	2,60	3,205(8)	122
C2Z—H3L…O4G	1,00	2,48	3,387(9)	150
C3P—H3P…O1G	0,95	2,39	3,259(8)	152
C3R—H3R…O17W ⁴	0,95	2,48	3,361(8)	154
C3X—H3X…O1G ⁴	0,95	2,55	3,180(7)	124
C3Z—H3Z…O4F	0,95	2,56	3,487(9)	166
C3Z—H3Z…O4G	0,95	2,31	2,984(9)	128
C4A—H4A…O3A ⁸	0,95	2,65	3,454(1)	143
C4E—H4E…O3E ⁸	0,95	2,56	3,375(2)	144
C6O—H6O…O2B1 ⁹	0,95	2,43	3,03(2)	121
C6O—H6O…O21W ³	0,95	2,53	3,298(8)	138
C6P—H6P…O3C1 ¹⁰	0,95	2,46	3,04(3)	119
C6Q—H6Q…O4W	0,95	2,57	3,342(7)	139
C6R—H6R…O2D ¹	0,95	2,38	3,171(5)	140
C6U—H6U…N2X	0,95	2,34	3,240(5)	158
C6Y—H6Y…O1B1 ⁶	0,95	2,51	3,45(1)	169
C7D—H7D1…O16W	0,99	2,39	3,321(7)	156
C7O—H7O…O2A ⁷	0,95	2,30	3,165(7)	151
C7R—H7R…O2D	0,95	2,54	3,335(6)	142
C7W—H7W…O4A	0,95	2,56	3,439(5)	154
C8R—H8R…O10W	0,95	2,43	3,273(6)	149
C8U—H8U…O4C	0,95	2,36	3,203(5)	147
C8W—H8W…O15W ⁵	0,95	2,43	3,329(6)	159
C8Y—H8Y…O2C1 ⁶	0,95	2,43	3,34(1)	160
C11L—H11L…O4F	0,95	2,43	3,364(9)	168
C11P—H11P…O2G	0,95	2,45	3,322(7)	153

C11Q—H11Q...O3G ³	0,95	2,50	3,445(6)	175
C11R—H11R...O1G ⁴	0,95	2,57	3,269(8)	131
C12O—H12O...O1C1 ¹¹	0,95	2,57	3,34(2)	138
C12U—H12U...O4B	0,95	2,52	3,451(5)	168
C7H—H7H2...O4H	0,95	2,56	2,939(5)	102

Operacje symetrii: (1) 1-x,-y,1-z; (2) -x,1-y,1-z; (3) 1+x,y,z; (4) 1-x,1-y,1-z; (5) -1+x,y,z; (6) 1-x,-y,-z; (7) 1-x,1-y,-z; (8) 2-x,1-y,1-z; (9) 1+x,1+y,z; (10) -1+x,1+y,z; (11) x,1+y,z.

Oddziaływania X—H... π (Å i °)

C—H...CgJ	d(H...Cg)	$\perp d(\text{H}\cdots\pi)$	γ	$\angle \text{C—H}\cdots\text{Cg}$	d(C...Cg)	$\angle \text{C—H}, \pi$
C2Y—H2Y...CgC	2,68	-2,63	10,31	142	3,475(2)	62
C3O—H3O...CgF	2,54	2,51	8,77	144	3,360(2)	59
C3W—H3W...CgD ¹	2,74	2,59	19,34	144	3,554(2)	72
C7Q—H7Q...CgA ²	2,93	-2,92	6,56	139	3,709(2)	56
C7X—H7X...CgG	2,42	2,41	4,86	164	3,342(2)	75
C8P—H8P...CgB ³	2,45	-2,43	6,76	146	3,284(3)	61
C8Q—H8Q...CgH ²	2,86	-2,72	17,98	145	3,681(3)	72
C8X—H8X...CgF	2,77	-2,73	9,68	164	3,689(3)	71
C1V—H1V...CgH	2,98	2,79	20,36	156	3,864(2)	57

Oddziaływania $\pi\cdots\pi$ (Å i °)

CgI...CgJ	d(CgI...CgJ)	α	β	γ	CgI perp.	CgJ perp.
CgA...CgY1	4,198(5)	12,69	32,07	43,09	3,066(1)	3,557(1)
CgA...CgY3	4,131(6)	12,76	31,27	41,99	3,071(4)	3,531(4)
CgC...CgR1 ⁴	4,872(5)	2,24	51,81	30,23	-4,209(4)	3,012(4)
CgD...CgU2	4,963(4)	7,27	18,83	53,16	-2,976(3)	-4,698(3)
CgE...CgW1 ²	4,983(5)	54,53	5,69	58,64	2,593(4)	4,958(4)
CgE...CgX2	4,423(5)	9,06	35,26	43,49	-3,209(2)	-3,611(2)
CgE...CgX3	3,815(5)	9,47	25,52	32,88	-3,204(4)	-3,443(4)
CgN1...CgO2	4,587(5)	57,88	34,07	24,80	-4,164(4)	3,800(4)
CgN1...CgY2 ⁵	4,416(5)	58,72	32,61	28,91	3,866(4)	-3,720(4)
CgN1...CgV3	4,711(4)	2,21	44,60	43,06	-3,442(4)	3,354(4)
CgN2...CgV1	3,655(5)	1,56	22,12	22,95	-3,365(4)	3,386(4)
CgN2...CgV1 ⁵	3,830(4)	1,56	29,20	28,92	-3,352(3)	-3,343(3)
CgN2...CgV2	4,303(4)	3,43	40,79	37,47	-3,415(4)	3,258(4)
CgN2...CgV2 ⁵	4,308(4)	3,43	41,71	39,11	-3,342(3)	-3,216(4)
CgN2...CgV3	3,605(4)	1,85	20,96	21,75	-3,349(4)	3,367(4)
CgN2...CgV3 ⁵	4,088(4)	1,85	35,60	36,89	-3,270(1)	-3,324(1)
CgN3...CgV1	3,933(4)	2,88	30,21	33,04	-3,297(4)	3,399(4)
CgN3...CgV2 ⁵	4,571(4)	2,11	45,51	44,48	-3,262(4)	-3,203(4)
CgN3...CgV3	4,076(4)	0,27	33,62	33,77	-3,389(4)	3,394(4)
CgO1...CgP1 ²	3,747(5)	2,69	24,16	21,64	-3,483(3)	3,419(4)
CgO1...CgP3 ²	4,011(4)	1,36	29,62	29,92	-3,477(4)	3,487(4)
CgO2...CgP2 ²	3,709(5)	3,39	24,95	22,60	-3,424(3)	3,363(3)
CgO2...CgP3 ²	4,059(5)	2,35	31,24	32,10	-3,439(4)	3,471(4)
CgO3...CgP1 ²	4,032(4)	3,45	31,85	31,69	-3,431(4)	3,425(4)
CgO3...CgP2 ²	3,959(4)	3,37	31,81	29,42	-3,448(2)	3,364(2)
CgO3...CgP3 ²	3,578(6)	2,42	14,38	16,67	-3,428(3)	3,466(3)
CgQ1...CgW1 ²	3,848(4)	4,67	29,42	27,94	3,400(3)	-3,352(3)
CgQ1...CgW2 ²	4,078(4)	3,76	34,91	34,45	3,363(2)	-3,344(2)
CgQ1...CgW3 ²	3,635(5)	3,98	25,81	21,84	3,374(4)	-3,272(3)
CgQ1...CgZ1	3,764(5)	5,31	33,01	28,15	3,319(3)	3,156(4)
CgQ1...CgZ3	3,690(5)	6,44	23,89	24,81	3,349(1)	3,374(1)
CgQ2...CgW2 ²	3,709(8)	6,26	25,59	29,78	3,219(4)	-3,345(4)

CgQ2...CgZ2	3,439(4)	5,80	11,36	15,78	3,309(4)	3,371(4)
CgQ2...CgZ3	4,402(4)	6,61	41,62	39,21	3,411(4)	3,291(4)
CgQ3...CgW2 ²	3,628(4)	4,64	24,04	19,44	3,421(4)	-3,313(4)
CgQ3...CgW3 ²	4,618(4)	4,92	44,98	42,15	3,424(4)	-3,266(4)
CgQ3...CgZ1	4,779(5)	5,00	48,47	43,49	3,467(4)	3,168(4)
CgQ3...CgZ2	3,848(4)	6,49	29,77	25,11	3,484(4)	3,340(4)
CgQ3...CgZ3	3,582(5)	5,76	19,26	14,56	3,467(3)	3,382(3)
CgR2...CgT1	4,913(5)	9,70	57,31	49,54	3,188(4)	2,653(4)
CgR2...CgT2 ⁴	3,733(4)	10,09	18,48	28,56	3,279(4)	-3,541(4)
CgR2...CgT3 ⁴	4,397(4)	9,72	37,14	41,18	3,309(4)	-3,505(4)
CgT1...CgU1	3,586(4)	4,93	15,55	13,25	-3,490(2)	-3,454(2)
CgT1...CgU3	4,745(5)	3,49	45,02	44,37	-3,392(3)	-3,354(3)
CgT2...CgU1	4,768(5)	3,59	44,12	45,90	-3,318(4)	-3,423(4)
CgT2...CgU2	4,006(5)	3,96	34,34	31,45	-3,417(4)	-3,308(3)
CgT2...CgU3	3,520(6)	3,28	15,04	14,06	-3,415(4)	-3,400(4)
CgT3...CgU1	3,810(5)	4,07	24,91	24,82	-3,458(4)	-3,456(4)
CgT3...CgU3	3,827(4)	3,10	27,46	25,50	-3,454(3)	-3,396(3)
CgU1...CgW1	3,573(4)	4,28	21,03	17,54	-3,407(4)	3,335(4)
CgU1...CgW2	4,817(4)	4,02	43,30	44,83	-3,416(3)	3,506(3)
CgU1...CgW3	3,681(4)	4,36	18,71	22,46	-3,402(4)	3,487(4)
CgU2...CgW2	4,299(4)	4,97	37,75	41,72	-3,209(4)	3,399(4)
CgU3...CgW1	4,574(4)	5,26	41,63	43,19	-3,335(3)	3,419(3)
CgU3...CgW2	3,591(4)	4,31	18,37	18,89	-3,398(3)	3,408(3)
CgU3...CgW3	3,846(5)	4,51	24,43	28,10	-3,392(4)	3,501(4)
CgX1...CgX2 ⁶	3,489(5)	4,01	16,90	18,50	3,308(3)	3,338(3)
CgX1...CgX3 ⁶	4,245(4)	3,18	41,04	39,57	3,272(4)	3,202(4)
CgX2...CgX2 ⁶	4,966(4)	0	48,58	48,58	3,285(4)	3,285(4)
CgX2...CgX3 ⁶	3,643(5)	1,08	25,18	24,30	3,320(3)	3,297(3)
CgX3...CgX3 ⁶	3,673(4)	0	26,54	26,54	3,286(4)	3,286(4)
CgY1...CgY2 ⁷	3,582(4)	3,25	22,22	19,46	-3,377(4)	-3,316(4)
CgY1...CgY3 ⁷	3,776(4)	1,23	28,37	27,29	-3,356(4)	-3,322(4)
CgY2...CgY3 ⁷	4,083(6)	2,48	36,23	36,28	-3,292(4)	-3,294(4)
CgY3...CgY3 ⁷	3,550(4)	0	20,63	20,63	-3,323(4)	3,323(4)
CgZ1...CgV1	4,039(4)	6,61	27,89	33,32	3,375(3)	-3,570(3)
CgZ2...CgV2	3,629(4)	3,71	11,74	14,16	3,519(3)	-3,554(3)
CgZ2...CgV3	4,356(5)	1,37	37,17	36,46	3,504(4)	-3,471(4)
CgZ3...CgV1	3,789(4)	4,74	20,92	23,72	3,469(4)	-3,539(4)
CgZ3...CgV2	4,476(5)	1,89	39,22	39,87	3,435(4)	-3,467(4)
CgZ3...CgV3	3,840(4)	2,16	23,60	23,96	3,509(4)	-3,518(4)
CgL1...CgQ1	4,060(4)	4,34	30,75	34,96	3,327(3)	3,489(3)
CgL1...CgQ3	4,821(4)	3,59	42,51	45,96	3,351(4)	3,554(4)
CgL1...CgM1	3,697(5)	5,97	26,32	32,24	3,127(2)	-3,314(2)
CgL1...CgM3	4,032(4)	8,37	37,28	41,90	3,001(3)	-3,209(3)
CgL2...CgQ1	4,949(5)	4,22	45,28	44,07	3,556(3)	3,483(4)
CgL2...CgQ2	4,119(4)	4,74	30,76	29,87	3,572(4)	3,539(4)
CgL2...CgQ3	3,719(5)	3,51	17,35	15,58	3,582(3)	3,550(4)
CgL2...CgM1	4,626(4)	6,11	44,15	42,83	3,392(4)	-3,319(4)
CgL2...CgM2	3,613(5)	3,74	20,02	18,58	3,424(3)	-3,394(4)
CgL2...CgM3	3,880(4)	8,48	34,22	25,92	3,490(4)	-3,208(4)
CgL3...CgQ1	3,661(5)	4,41	17,41	16,75	3,506(3)	3,493(3)
CgL3...CgQ2	4,807(4)	4,62	42,81	45,19	3,387(4)	3,526(4)
CgL3...CgQ3	3,786(5)	3,61	20,29	22,29	3,503(4)	3,551(4)
CgL3...CgM1	3,440(4)	5,87	15,67	12,60	3,357(4)	-3,312(4)
CgL3...CgM2	4,846(5)	3,52	45,37	45,63	3,389(3)	-3,405(3)
CgL3...CgM3	3,890(4)	8,32	34,25	30,59	3,348(4)	-3,215(4)

CgM1...CgN2	3,629(5)	1,65	20,69	19,07	3,430(4)	-3,395(4)
CgM1...CgN2 ⁵	3,645(4)	1,65	22,30	21,68	-3,387(4)	-3,373(4)
CgM1...CgN3	4,236(5)	2,49	37,66	35,21	3,461(5)	-3,353(4)
CgM2...CgN2	4,488(4)	2,20	41,40	43,14	3,275(4)	-3,367(4)
CgM2...CgN2 ⁵	4,569(5)	2,20	43,89	44,97	-3,232(4)	-3,292(4)
CgM2...CgN3 ⁵	4,861(5)	0,63	48,18	48,55	-3,218(3)	-3,242(3)
CgM3...CgN2	3,874(4)	4,74	29,68	28,93	3,390(4)	-3,365(4)
CgM3...CgN2 ⁵	3,522(4)	4,74	15,82	18,08	-3,348(3)	-3,388(3)
CgM3...CgN3 ⁵	3,824(4)	5,24	25,42	29,37	-3,333(4)	-3,454(4)

Operacje symetrii: (1) $-1+x,y,z$; (2) $1+x,y,z$; (3) $x,1+y,z$; (4) $1-x,-y,1-z$; (5) $1-x,1-y,-z$; (6) $1-x,1-y,1-z$; (7) $1-x,-y,-z$.

CgI – środek ciężkości pierścienia I; α – kąt dwuścienny pomiędzy płaszczyznami pierścieni I i J ($^{\circ}$); β – kąt pomiędzy wektorem CgI...CgJ i normalną do płaszczyzny pierścienia I ($^{\circ}$); γ – kąt pomiędzy wektorem CgI...CgJ i normalną do płaszczyzny pierścienia J ($^{\circ}$); Cg...Cg – odległość pomiędzy centroidami pierścieni (Å); CgI perp. – odległość pomiędzy CgI a płaszczyzną pierścienia J (Å); CgJ perp. – odległość pomiędzy CgJ a płaszczyzną pierścienia I (Å); $\perp d(H... \pi)$ – odległość pomiędzy atomem H a płaszczyzną pierścienia.

B. 486/16



Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.486/16



90000000192937