

Roman Luboradzki

2-22-
V-g-152
:

RENTGENOGRAFICZNE BADANIA STRUKTURALNE
KOMPLEKSÓW TWORZONYCH PRZEZ 18-KORONA-6,
15-KORONA-5 I ICH POCHODNE ("GOSPODARZ") ZE ZWIĄZKAMI
AZOLOWYMI ("GOŚĆ")

H.

Praca doktorska
wykonana
w Instytucie Chemii Fizycznej
Polskiej Akademii Nauk

Promotor:
Prof. dr hab. Janusz Lipkowski

Warszawa 1997

HN 152

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

B.325/1997



00000000277402



B 325/97

Opisane w tej pracy badania zostały częściowo opublikowane i stanowią treść następujących prac:

R. Luboradzki, J. Lipkowski, Yu. A. Simonov, M. S. Fonari, E. V. Ganin, A. A. Yavolovskii

Crystal structure of supramolecular complexes formed by 18-crown-6 and *cis-anti-cis*-dicyclohexano-18-crown-6 (host) with 3,4-diaminofurazane (guest)

J. Inclusion Phenomena 23, 181 (1995)

R. Luboradzki, J. Lipkowski, E. V. Ganin, A. A. Yavolovskii, M. S. Fonari, Yu. A. Simonov

Structure of the 1:2 molecular complex of 18-crown-6 and 1,2,4-1H-triazole
Krystallografiya 40 4 664 (1995) (russ.)

Crystallography Reports 40 4 612 (1995)

R. Luboradzki, J. Lipkowski, Yu. A. Simonov, M. S. Fonari, E. V. Ganin, A. A. Yavolovskii

Structures of the molecular complexes of 18-crown-6 with five-membered heterocyclic molecules: 5-amino-1H-tetrazole and 5-amino-1,2,4-triazole
Kristallografiya 42 1 77 (1997) (russ.)

Crystallography Reports 42 1 67 (1995)

*Pragnę wyrazić serdeczne podziękowania
Panu Profesorowi Januszowi Lipkowskiemu
za pomoc oraz cenne sugestie i uwagi
podczas powstawania tej pracy*

Spis treści

1. Wstęp i cel pracy.....	3
2. Część literaturowa.....	5
2.1. <i>Wprowadzenie</i>	5
2.2. <i>Konformacja polieterów koronowych</i>	8
2.2.1 <i>Konformacja w stanie nieskompleksowanym</i>	9
2.3. <i>Oddziaływania gość:gospodarz oparte na wiązaniu wodorowym</i>	10
2.3.1 <i>Wiązanie układów typu XH_3</i>	11
2.3.2 <i>Wiązanie układów typu XH_2 i XH</i>	14
2.4. <i>Rola rozpuszczalnika w strukturze kompleksu</i>	19
2.5. <i>Struktura sieci przestrzennych gość:gospodarz</i>	21
3. Badania własne - zastosowane procedury i wyniki rentgenowskiej analizy strukturalnej.....	27
3.1 <i>Kompleks I</i> <i>15-korona-5 3,4-diaminofurazan (1:1)</i>	28
3.2 <i>Kompleks II</i> <i>benzo-15-korona-5 3,4-diaminofurazan (1:1)</i>	33
3.3 <i>Kompleks III</i> <i>18-korona-6 3,4-diaminofurazan woda (1:1:1)..</i>	38
3.4 <i>Kompleks IV</i> <i>cis-anti-cis-dicykloheksano-18-korona-6 3,4- diaminofurazan (1:1).....</i>	43
3.5 <i>Kompleks V</i> <i>18-korona-6 1,2,4-1H-triazol (1:2).....</i>	48
3.6 <i>Kompleks VI</i> <i>18-korona-6 5-amino-tetrazol (1:2).....</i>	53

3.7 Kompleks VII	
18-korona-6 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol (1:2)..	58
3.8 Kompleks VIII	
18-korona-6 3-amino-1,2,4-triazol (1:2).....	63
4. Dyskusja wyników.....	70
4.1. Geometria i formy tautomeryczne cząsteczek gościa....	70
4.2. Struktura połączeń gość-gospodarz.....	73
4.2.1. Wiązanie typu N-H...O.....	73
4.2.2. Wiązanie typu C-H...O.....	78
4.3. Budowa kryształu kompleksów typu eter koronowy - organiczna cząsteczka gościa.....	80
5. Podsumowanie i wnioski końcowe.....	88
6. Streszczenie.....	90
7. Bibliografia.....	93
8. Dodatek.....	97

1. Wstęp i cel pracy

Chemia kompleksów eterów koronowych mieści się w pewnym szerszym pojęciu określanym jako chemia supramolekularna. Zasadniczą cechą pozwalającą na wyodrębnienie tej dziedziny jest związanie jej z obszarem oddziaływań międzycząsteczkowych, prowadzących do powstania agregatów zbudowanych z dwóch lub więcej molekuł. Odnosząc ją do tradycyjnej chemii molekularnej należy zwrócić uwagę na dwie istotne analogie a mianowicie: przyrównanie wiązania międzycząsteczkowego do tradycyjnego wiązania kowalencyjnego, oraz oddziaływujących molekuł do atomów budujących klasyczną cząsteczkę. W takim ujęciu chemia supramolekularna jawi się jako dziedzina zajmująca miejsce "ponad" chemią klasyczną. Jakkolwiek w zasadzie obejmuje ona różne twory, począwszy od asocjatów dwóch cząsteczek wodoru, a skończywszy na kryształach molekularnych, to jednak w przeważającej części jest to chemia dużych, dobrze określonych indywidualów. Charakterystyczną cechą takich układów jest stosunkowo duża złożoność przy jednocześnie dość znacznej labilności. Stwarza to możliwość spełniania przez układ różnych funkcji, z których jako najważniejsze wymienić należy rozpoznanie, transport i przemianę (katalizę). Dodatkowo jeden układ może równocześnie lub etapami realizować nie jeden, a więcej takich procesów. Powstaje wówczas tzw. urządzenie supramolekularne - twór składający się z szeregu zespołów spełniających określone funkcje. Istotna jest również możliwość ingerowania w działanie takich elementów poprzez zmianę warunków zewnętrznych takich jak pH, temperatura, pole magnetyczne, naświetlania, obecność określonych jonów itd. Urządzenia molekularne zbliżają się tym samym do układów biologicznych, mając tę dodatkową zaletę, że mogą być projektowane do działania w środowisku w którym te ostatnie nie występują.

Prowadzi to do pewnej dwoistości w spojrzeniu na chemię supramolekularną i przedmiot jej badań. Z jednej strony mamy do czynienia z analizą poszczególnych funkcji układów supramolekularnych, ich budowy itp., z drugiej z projektowaniem i rozpatrywaniem systemów jako całości, głównie pod kątem konkretnych zastosowań (są to często systemy wielocząsteczkowe np. monowarstwy, micide itp.). Odpowiada to badaniom układów modelowych, bądź prowadzi w stronę chemii i fizyki materiałowej.

Niewielkie cząsteczki są często aktywne biologicznie, zwłaszcza kiedy współpracują ze spełniającymi różne funkcje układami supramolekularnymi, a więc kiedy mogą być np. rozpoznane, związane czy przetransportowane

przez membranę przy użyciu nośników supramolekularnych. W tym kontekście można przyjąć, że badane w tej pracy układy mają swoje odniesienie do tych ważnych biologicznie, choć szczegółowa analiza tej kwestii nie była jej celem. W tym momencie należy zaznaczyć, że nie chodzi tutaj o proste przeniesienie geometrii czy oddziaływań obserwowanych w układach supramolekularnych do biochemii. Taka czy inna architektura kompleksu supramolekularnego może być jedynie jedną z wielu realizowanych w układzie biologicznym możliwości. Natomiast cechą wspólną jest występowanie w obu przypadkach komplementarności pomiędzy elementami powstającego agregatu (receptor-substrat, gość-gospodarz). Sprowadza się ona nie tylko do prostego dopasowania (geometria, rozkład miejsc wiążących), ale również związana jest np. z przekazywaniem informacji, która może być gromadzona choćby w postaci zmian architektury receptora.

Niezależnie od tego badanie wiązania cząsteczek przez syntetyczne receptory dostarcza informacji potrzebnych przy projektowaniu układów mających pełnić określone, proste lub złożone funkcje. Przy szybkim postępie technik modelowania molekularnego można oczekiwać, że zgromadzone i opisane w tej pracy dane doświadczalne mogą stanowić podstawę dla inżynierii materiałowej czy krystalicznej. Są one wynikiem rentgenowskiej analizy strukturalnej ośmiu kompleksów tworzonych przez etery koronowe (gospodarz) z cząsteczkami obojętnymi (gość). Jako gospodarza użyto 15-korona-5, 18-korona-6 oraz pochodnych obu tych makrocykli. Z kolei cząsteczki gościa zawierały pięcioczłonowy pierścień heteroatomowy (N, O, S) w większości przypadków podstawiony grupami protonodonorowymi i protonoakceptorowymi. Przedmiotem analiz był zarówno sposób oddziaływania gość-gospodarz, jak i konformacja samego eteru oraz wzajemny układ molekuł w sieci krystalicznej będący obrazem układów o wyższej złożoności typu dimerów, łańcuchów, warstw itp.

2. Część literaturowa

2.1. Wprowadzenie

Mimo iż literatura dotycząca kompleksów eterów koronowych jest niezwykle bogata, to jednak doniesienia dotyczące kompleksów z cząsteczkami organicznymi stanowią w zasadzie niewielki jej procent. Główna jej część związana z kompleksami zawierającymi metal obejmuje swym zasięgiem cały szereg zjawisk i procesów takich jak rozpoznanie, transport, kataliza, efekty kooperatywne, zjawiska magnetyczne, samoorganizacja i wiele innych. Prowadzi to z kolei do licznych zastosowań praktycznych związanych nie tylko z chemią ale i z naukami jej pokrewnymi: biochemią, fizykochemią, biofizyką czy inżynierią materiałową. Nawet jednak pobieżny przegląd tej tematyki nie mieści się w ramach niniejszej pracy. Godnym polecenia kompendium wiedzy na ten temat jest periodyczne wydawnictwo "Advances in Supramolecular Chemistry"¹, czy też jedenastotomowa edycja "Comprehensive Supramolecular Chemistry"².

W obrębie kompleksów eterów koronowych zawierających cząsteczki organiczne wyróżnić można trzy główne grupy połączeń. Dwie pierwsze, to układy zawierające również metal. Może on oddziaływać w dwojaki sposób. Po pierwsze wiązać się bezpośrednio z makrocyklem, a następnie przykoordynowywać z kolei, najczęściej dość proste, cząsteczki, które mogą dodatkowo łączyć się bezpośrednio z pierścieniem eteru. Tego typu kompleksy zawierające kation uranylowy wykazują zdolność do wiązania cząsteczek organicznych³. Podobnie kation Li^+ może powodować efektywne wiązanie mocznika do pochodnych 27-korona-9⁴ czy wody w układzie z 18-korona-6⁵.

Z drugiej strony istnieje możliwość wiązania do eteru koronowego cząsteczek bezpośrednio związanych z kationem metalu przejściowego i stanowiących jego sferę koordynacyjną⁶. W tym przypadku brak jest bezpośredniego oddziaływania metal-eter. Ostatnia grupa stanowi czyste addukty tworzone przez eter i molekułę organiczną.

W tym momencie należy wspomnieć o kompleksach, w których mamy do czynienia z kationem organicznym. Najczęściej jest to protonowana amina, aminokwas w formie zwitterjonowej, czy kation diazoniowy^{7 8 9}. O ile ten ostatni stanowi przykład bliższy raczej kompleksom z metalem o tyle wiązanie przez eter protonowanych amin jest w zasadzie zbliżone do oddziaływań z cząsteczkami obojętnymi. Sposób wiązania przez 18-korona-6

kationu amoniowego został szczegółowo scharakteryzowany przez Goldberga¹⁰. Atom azotu znajduje się centralnie nad płaszczyzną eteru. Wyróżnić można trzy wiązania N-H...O oraz trzy kontakty pomiędzy pozostałymi atomami tlenu a dodatnio naładowanym atomem azotu. Badania kinetyki transportu przez membrany obejmujące kation NH_4^+ oraz pierwszo-, drugo-, i trzeciorzędowe aminy prowadził Izatt i współpracownicy. Jak można było przypuszczać malał on w kolejności $\text{NH}_4^+ > \text{RNH}_3^+ > \text{R}_2\text{NH}_2^+ > \text{R}_3\text{NH}^+$, jak również zmieniał się w zależności od użytego eteru: 18-korona-6 > 21-korona-7 > 15-korona-5.

Prosty, niepodstawiony eter koronowy ma ograniczone możliwości wiązania cząsteczek organicznych. W odróżnieniu od takich potencjalnych receptorów jak cyklodekstryny czy kaliksareny nie posiada on właściwie objętościowej luki mogącej inkluzyjnie wiązać cząsteczki gościa. W zasadzie wszystkie kompleksy tworzone są w oparciu o cząsteczki posiadające polarne wiązania CH, OH lub NH (acetonitryl, malononitryl, nitrometan, woda, fenole sulfonoamidy). Istnienie wiązań wodorowych pomiędzy kwaśnymi wodorami tych grup a atomami tlenu makrocyklu zostało potwierdzone na podstawie badań NMR^{11 12 13}, IR¹⁴, UV¹⁵ (roztwory) oraz w wyniku rentgenowskiej analizy strukturalnej (faza stała). Ponieważ tego typu kompleksy są dość słabe, w celu zwiększenia ich trwałości stosować można różne modyfikacje podstawowych makrocykli. Istnieje szereg sposobów syntezy makrocyklicznych polieterów¹⁶. Modyfikacje polegają natomiast na wprowadzeniu do pierścienia konformacyjnie sztywnych fragmentów, takich jak benzen, binaftyl, cykloheksan, lub też niewielkich pierścieni heterocyklicznych (furan, pirydyna), co prowadzi do powstania dodatkowych miejsc wiążących, na wprowadzeniu podstawników lateralnych, oraz częściowej lub całkowitej zamianie atomów tlenu na inne, najczęściej azot lub siarkę. Zmiany te zwiększając stabilność kompleksu wpływają również na właściwości makrocyklu, a więc np. na jego selektywność względem różnych cząsteczek, właściwości hydrofobowe, a co za tym idzie rozpuszczalność w rozpuszczalnikach niepolarnych, możliwości transportu przez membrany, ekstrakcji kompleksowanych substancji do fazy organicznej itp. Dodanie do 18-korona-6 jednego lub dwóch pierścieni benzenowych powoduje wzrost trwałości kompleksów z malononitrylem (18-korona-6 < benzo-18-korona-6 < dibenzo-18-korona-6).

Szczególnie godną podkreślenia cechą modyfikowanych eterów koronowych jest ich zdolność do selektywnego wiązania enancjomerów cząsteczek chiralnych. Jest to istotne zarówno ze względu na możliwość

traktowania takich makrocykli jako modelowych receptorów biologicznych, jak i ze względu na liczne zastosowania praktyczne. Sprawnie działający enancjoselektywny ligand powinien spełniać kilka istotnych warunków. Ponieważ w większości przypadków elementem wstępnym jest zakotwiczenie cząsteczki gościa w luce makrocyklu, najczęściej poprzez oddziaływanie z grupą aminową, makrocykl nie może być zbyt zdeformowany, ażeby mógł wytworzyć układ silnych wiązań wodorowych. Cała cząsteczka receptora powinna być na tyle sztywna, żeby nie mogła "dopasować się" do dowolnego enancjomeru, oraz - co jest rzeczą najważniejszą - musi w różny sposób oddziaływać z każdym z enancjomerów. Dobrym i jednocześnie jednym z pierwszych tego typu receptorów, które były badane, są etery zawierające fragment binaftyłowy¹⁷. Często spotykanym układem jest również eter zawierający cztery podstawniki typu -CONHR (związane z węglami 2,3,11 i 12 w przypadku 18-korona-6). Z kolei chiralny pirydino-18-korona-6 różnicuje chiralne pochodne naftalenu napCH(Me)NH_3^+ dzięki oddziaływaniom π - π ^{18 19 20}. Chiralne etery koronowe znalazły zastosowanie w różnych metodach analitycznych. Metodami elektroforezy kapilarnej można rozdzielić D i L tryptofan czy enancjomery amin pierwszorzędowych²¹. Po związaniu z fazą stacjonarną^{22 23 24} lub dodaniu do fazy ruchomej, znajdują zastosowanie w chromatografii²⁵. Jednego z pierwszych tego typu rozdzielań dokonał Cram i współpracownicy²⁶ (rozdzielanie aminoestrów). Znane są przypadki zastosowania eterów jako katalizatorów reakcji z udziałem cząsteczek organicznych, również przy udziale rozpoznania chiralnego^{27 28 29}, dotyczy to np. rozpadu estrów przez makrocykle posiadające w łańcuchach bocznych grupy tiolowe. Bardziej skomplikowane układy, zawierające dwa etery koronowe (najczęściej jest to diaza-18-korona-6) połączone mostkami posiadają zdolność rozpoznawania długości łańcucha kationów α,ω -alkilodiamoniowych^{30 31}.

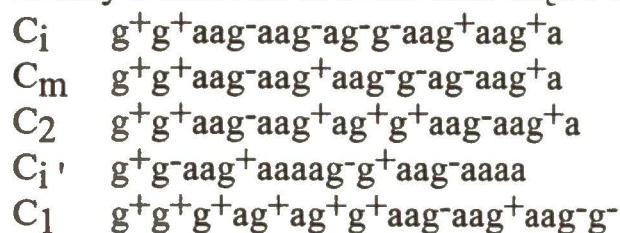
Odrębnym zagadnieniem jest sprawa nazewnictwa cząsteczek tworzących kompleks supramolekularny. Oprócz takich pojęć jak gospodarz i gość³² stosowane są też (w zależności od kontekstu) receptor-substrat, ligand-jon metalu itp. W niniejszej pracy makrocykliczny polieter określamy jako gospodarz, a związana z nim cząsteczka jako gość.

2.2. Konformacja polieterów koronowych

Konformacja eteru koronowego, a więc sekwencja kątów torsyjnych tego eteru jest jednym z istotnych parametrów opisujących dany makrocykl. W odróżnieniu bowiem od długości wiązań i wartości kątów walencyjnych, które w różnych strukturach przyjmują podobne wartości, układ kątów torsyjnych ulegać może istotnym zmianom, co więcej, w dużym stopniu opisuje on stopień i charakter "pofałdowania" pierścienia. Przyjęcie przez eter takiej czy innej konformacji jest w wielu wypadkach odpowiedzią na geometrię cząsteczki kompleksowanej, a więc sposobem reorganizacji gospodarza tak, aby kompleksowanie zachodziło w sposób optymalny.

Obserwacja struktur zawierających cykliczne polieteru wykazuje, że w zasadzie preferowane są trzy rodzaje kątów torsyjnych: *gauche*⁺ (*g*⁺), *gauche*⁻ (*g*⁻) i *anti* (*a*), którym odpowiadają wartości +60°, -60° i 180°, przy czym odchylenia od wartości "idealnych" mogą być dość znaczne i w wielu wypadkach wynosić ponad 10° i więcej. Jeżeli w pierścieniu wbudowany jest fragment fenyłowy, jak to ma miejsce w przypadku benzo-podstawionych eterów koronowych, dodatkowo występuje fragment płaski określony jako *syn* (*s*). Charakterystyczną cechą eterów koronowych jest to, że kąt torsyjny O-C-C-O wykazuje silną preferencję *gauche*, podczas gdy fragment C-C-O-C występuje najczęściej w formie *anti*^{33 34}, co prowadzi do powstania fragmentu O-C-C-O w układzie *ag*⁺*a* (lub, co jest równoważne, *ag*⁻*a*). Dale wyróżnił dodatkowo dwa inne układy dla grup 1,4-diokso, a mianowicie: *g*⁺*g*⁺*a* (*g*⁺*g*⁺*a*) i *g*⁺*g*⁻*a* (*g*⁺*g*⁻*a*) nazwane przez niego odpowiednio "genuine corner" i "pseudo corner"³³. Układy takie nie są preferowane w przypadku łańcuchów otwartych, a to ze względu na zbyt bliski kontakt między grupami metylenowymi 1,5.

W przypadku 18-korona-6 najczęściej występującą konformacją jest układ: *ag*⁺*aag*⁻*aag*⁺*aag*⁻*a* *ag*⁺*aag*⁻*a*, w którym atomy tlenu znajdują się naprzemiennie nad i pod płaszczyzną eteru. Znaleźć ją można w kompleksach z kationami K⁺, Rb⁺, Cs⁺ czy NH₄⁺. Konformacja ta ze względu na posiadaną symetrię określana jest jako D_{3d}. W podobny sposób zostały oznaczone również inne często występujące układy:

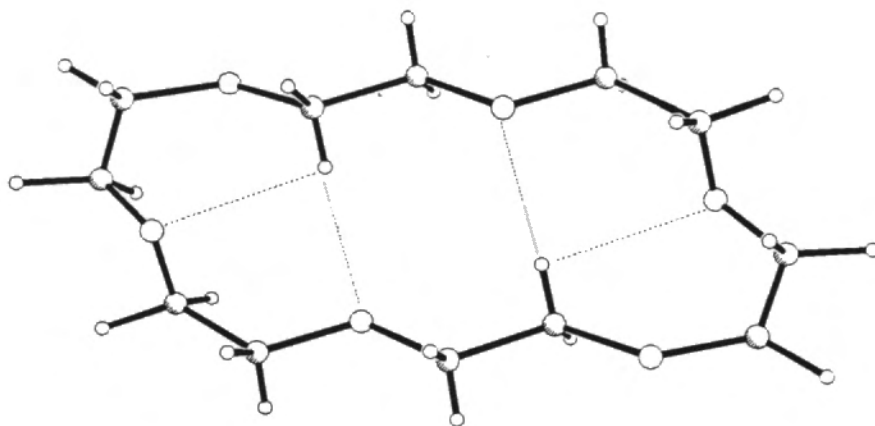


Systematyczną analizę możliwych konformacji różnych cyklicznych eterów przedstawił Uiterwijk³⁵ opierając się częściowo na metodzie zaproponowanej

przez Saundersa³⁶, polegającej na budowaniu "idealnego" (kąty: *gauche* $\pm 60^\circ$, *anti* 180°) makrocyklu w oparciu o sieć diamentu. Pod uwagę nie były więc brane np. etery zawierające pierścien fenyłowy, jak również posiadające nieparzystą liczbę atomów w pierścieniu. Dla 18-korona-6 w wyniku obliczeń uzyskano 675 konformacji, którym przypisano różną energię konformacyjną. Pomimo - co zaznaczają sami autorzy - oparcia się na dość prostych założeniach³⁷, uzyskane wartości energii w dużym stopniu odpowiadają częstości występowania danej konformacji w rzeczywistości. Wadą takiego podejścia jest fakt, że nie uwzględnia ono konformacji "nieidealnych" np. często spotykanej konformacji C_i '.

2.2.1 Konformacja eteru w stanie nieskompleksowanym

W odróżnieniu od diaza-18-korona-6, który przyjmuje konformację D_{3d} zarówno w formie wolnego makrocyklu³⁸, jak i kompleksu z kationem potasu³⁹, 18-korona-6 będący w kompleksach z KNCS, RbNCS i CsNCS⁴⁰ również w konformacji D_{3d} , w stanie nieskompleksowanym przyjmuje w kryształach konformację C_i '⁴¹, która jest stabilizowana przez istniejące, wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe. Odległość atomów tlenu od wyznaczonej przez nie płaszczyzny $[O_6]$ waha się w granicach $0.226 \div 0.359 \text{ \AA}$.



Dwa spośród sześciu atomów tlenu zwrócone są na zewnątrz luki w odróżnieniu od konformacji D_{3d} gdzie wszystkie tleny skierowane są do środka eteru. Identyfikacyjny układ kątów torsyjnych pojawia się w strukturze czystego izomeru C dicykloheksano-18-korona-6⁴² (izomer *trans-syn-trans*). I w tym przypadku obserwuje się wewnątrzcząsteczkowe wiązania $C-H \cdots O$, a luka przyjmuje kształt eliptyczny. Podobnie wygląda ona również w przypadku izomeru A⁴² (*cis-syn-cis*), łącznie z analogicznym układem wewnątrzcząsteczkowych oddziaływań $C-H \cdots O$. Jednak w tym przypadku

eter znajduje się w innej konformacji określonej przez sekwencję kątów torsyjnych $g^+g^-g^-ag^-aaaag^+g^-g^-ag^-aaaa$. Większy jest też rozrzut odległości $O\cdots[O_6]$ zmieniających się w granicach od 0.052 do 0.666 Å. Struktury pozostałych trzech z pięciu możliwych⁴³ izomerów dicykloheksano-18-korona-6 nie są znane. Również nieznana - co wydaje się dość zaskakujące - jest struktura czystego 15-korona-5. Natomiast budowa cząsteczki benzo-15-korona-5 została podana przez Hansona⁴⁴. Konformacja eteru jest symetryczna względem płaszczyzny prostopadłej do makrocyklu i przechodzącej przez środek wiązania aromatycznego C-C i przeciwległy atom tlenu. Odpowiada jej układ kątów torsyjnych: $asaag^-ag^-g^-aag^+g^+ag^+a$. Odstępstwo atomów tlenu od wyznaczonej przez nie płaszczyzny jest dość znaczne i osiąga do 0.405 Å, przy czym oba tleny sąsiadujące z pierścieniem fenyłowym odchylone są o znacznie mniejsze wartości (0.119 i 0.123 Å)

2.3. Oddziaływania gość-gospodarz oparte na wiązaniu wodorowym

Kompleksy eterów koronowych z obojętnymi cząsteczkami gościa są generalnie znacznie słabsze niż te z kationami metali. Być może było to przyczyną faktu, że tego typu połączeniami zajęto się stosunkowo późno. Jednak obecnie kompleksy, w których gościem jest obojętna cząsteczka organiczna, jak i takie, gdzie eter połączony jest z kompleksem metalu z bloku d lub f, a więc faktycznie np. z cząsteczką wody czy niewielką cząsteczką organiczną, stanowią znaczną część doniesień literaturowych. Każdy z fragmentów -C-O-C- polieteru posiada moment dipolowy (ok. 1.3D) co pozwala, w przypadku ustawienia dipoli w kierunku do centrum luki, na silne wiązanie kationów metali alkalicznych. Podobny sposób wiązania może występować w przypadku cząsteczek obojętnych posiadających moment dipolowy. Istotną rolę powinny wtedy odgrywać słabsze oddziaływania dipol-dipol. Przykładem takiego układu może być kompleks 18-korona-6 malononitrylu¹¹, w którym obie grupy CN gościa skierowane są na zewnątrz eteru, podczas gdy fragment -CH₂ łączy się bezpośrednio z makrocyklem.

Zdecydowanie najistotniejszą rolę w tego typu połączeniach odgrywają wiązania wodorowe. Wśród nich wyróżnić można klasyczne "silne" wiązania (O,N)-H \cdots (O,N) (o energii rzędu 20-40 kJmol⁻¹) oraz słabsze typu C-H \cdots O i O-H \cdots C (2-20 kJmol⁻¹)⁴⁵. Obydwie grupy były przedmiotem wielu prac, w tym między innymi opartych na systematycznej analizie danych pochodzących z bazy danych krystalograficznych CSD (Cambridge Structural Database - baza zawierająca dane krystalograficzne dla struktur organicznych i organometalicznych). W efekcie ustalono kryteria geometryczne (odległość

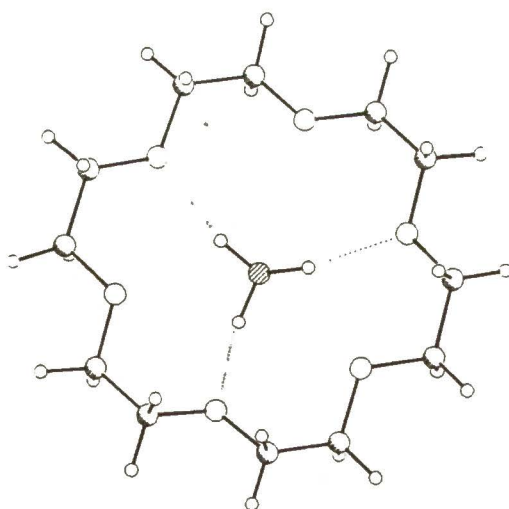
proton·akceptor oraz kąt D-H...A), które są charakterystyczne dla tych oddziaływań. Wynoszą one odpowiednio^{45 46 47}:

	H...A [Å]	kąt [°]
O-H...O	1.8-2.0	150-180
N-H...O	1.6-1.8	150-180
C-H...O	2.8-4.0	110-180

Jakkolwiek, co podkreśla Jeffrey⁴⁶, nie ma silnej i jednoznacznej korelacji pomiędzy długością a mocą wiązania, niewątpliwie jednak wiązania te są w znacznym stopniu kierunkowe. Fakt ten ma istotne znaczenie, wpływa bowiem na wzajemne ustawienie gospodarza i grupy wiążącej gościa i może decydować o ilości powstających wiązań wodorowych.

2.3.1 Wiązanie układów typu XH₃

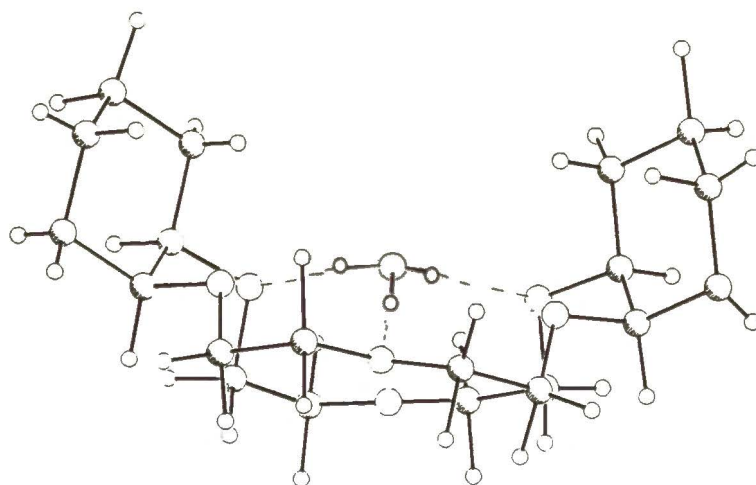
Znakomitym przykładem wzajemnego dopasowania się cząsteczki eteru i grupy protonodonorowej gościa są struktury, w których gość posiada dodatnio naładowaną grupę -NH₃⁺. Ma to miejsce np. w strukturach 18-korona-6 z prostymi dipeptydami, takimi jak glicyloglicyna czy L-α-alanilo-L-α-alanina⁴⁸. W obu kompleksach dipeptyd występuje jako zwitterjon wiążąc się do eteru za pomocą trzech wiązań wodorowych N-H...O_{eter}.



*18-korona-6*alanilalanina - dla większej przejrzystości część peptydu nie została narysowana*

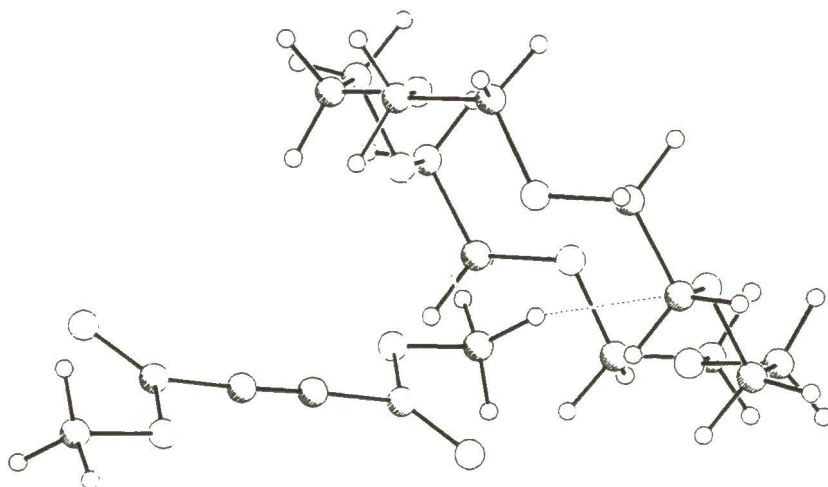
Odległości donor(N)·akceptor(O) dla kompleksu z alanilalaniną wahają się w granicach 1.95-2.01Å, a kąty: 153-166° (struktura kompleksu 18-korona-6*glicyloglicyna ze względu na częściowo nieuporządkowaną strukturę solwatującej kompleks wody nie została dostatecznie dobrze udokładniona),

odległość atomu azotu od płaszczyzny wyznaczonej przez sześć atomów tlenu wynosi 1.11Å. Konformacja eteru D_{3d} powoduje, że wszystkie trzy atomy tlenu biorące udział w wiązaniu gościa znajdują się nad płaszczyzną eteru (od strony peptydu) w odległości $O\cdots[O_6]$ od 0.17 do 0.25Å. Prawie prostopadłe ustawienie cząsteczek alaniloalaniny względem płaszczyzny makrocyklu stabilizowane jest dodatkowo przez oddziaływania dipol-dipol. Sytuacja taka wydaje się typowa i występuje również w kompleksach 18-korona-6 $\cdot NH_4^+Br^- \cdot H_2O$ ⁴⁹ oraz 18-korona-6 $\cdot NH_4^+Cl^- \cdot H_2O$ ⁵⁰. W obu przypadkach atom azotu położony jest centralnie nad płaszczyzną wyznaczoną przez atomy tlenu w odległości od niej ok.1Å, powstają przy tym identyczne układy wiązań wodorowych. Analogiczne struktury oparte na bazie 15-korona-5 i jego pochodnych nie są znane. 18-korona-6 zdecydowanie łatwiej tworzy też kompleksy z jonem H_3O^+ . W tym przypadku obserwuje się jednak często nieuporządkowanie kationu co utrudnia znalezienie pozycji atomów wodoru. Szereg takich kompleksów badali Atwood i współpracownicy^{51 52 53}, obserwując odległości $O_{H_3O^+}\cdots O_{eter}$ w granicach ok. 2.8Å, co wskazuje na istnienie wiązań wodorowych. Różnica między kompleksami zawierającymi grupę $-NH_3^+$ i H_3O^+ polega m.in. na tym, że w tych ostatnich odległość atomu tlenu od płaszczyzny $[O_6]$ eteru może zmieniać się w szerokich granicach od wartości bliskich zera do 0.6Å i więcej. Odpowiada to zmianie geometrii molekuly H_3O^+ od płaskiej, lub prawie płaskiej do formy piramidy^{54 55}. W kompleksie z *cis-syn-cis*-dicykloheksano-18-korona-6⁵⁶ jon oksoniowy zajmuje pozycję centralnie nad płaszczyzną eteru (0.44Å) od strony, w którą zwrócone są pierścienie cykloheksanowe:



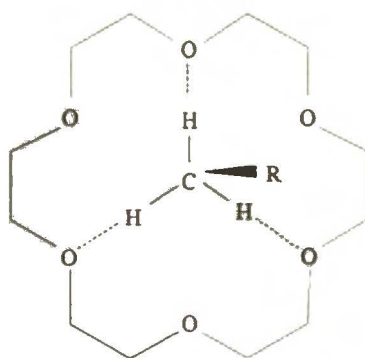
Jedynym istniejącym w bazie danych krystalograficznych CSD doniesieniem dotyczącym kompleksów jonów H_3O^+ z 15-korona-5 jest struktura 15-korona-5 $\cdot H_3O^+ \cdot AsF_6^-$ ⁵⁷ -niestety nie zostały podane współrzędne atomowe.

W odróżnieniu od opisanych przed chwilą połączeń, kompleksy, w których grupą protonodonorową jest grupa metylowa mogą nie wykazywać tak wysokiej symetrii oddziaływań gość-gospodarz. W strukturze 18-korona-6*acetylodikarboksylan dimetylu⁵⁸ jeden spośród trzech atomów wodoru nie jest skierowany w kierunku centrum makrocyklu i nie bierze udziału w wiązaniu wodorowym:



Podobny układ wiązań występuje w strukturze tego eteru z siarczanem dimetylu⁵⁹.

Z drugiej strony jeśli grupa metylowa jest odpowiednio "aktywowana" jak to ma miejsce w przypadku nitrometanu⁶⁰ czy dimetylosulfonu⁶¹ obserwuje się symetryczny układ trzech wiązań.

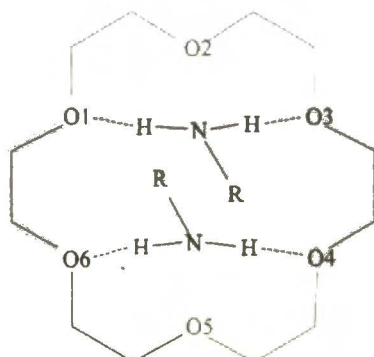


Zarówno 15-korona-5 jak i benzo-15-korona-5 nie wykazują tak silnej tendencji do wiązania grupy CH₃. Porównując kompleksy [UO₂(H₂O)₅]*[ClO₄]₂*2(18-korona-6)*2CH₃CN·H₂O z [UO₂(H₂O)₅]*[ClO₄]₂*3(15-korona-5)*CH₃CN⁶² nie obserwuje się oddziaływań grupy metylowej acetonitrylu z 15-korona-5, podczas gdy istnieją takie kontakty w kompleksie zawierającym większy makrocykl. W

kompleksie 15-korona-5*MoCl₄*(1,2-dimetoksyetan)⁶³ występują co prawda oddziaływania CH...Oeter (grupa metylowa łączy się z dwiema molekułami eteru), lecz ze względu na ustawienie cząsteczki dimetoksyetanu prawie równoległe do płaszczyzny pierścienia wartości kątów są stosunkowo niewielkie (121 i 145°).

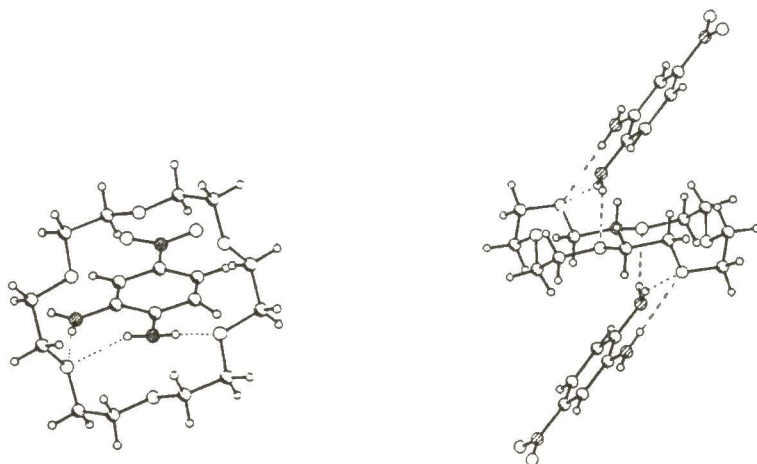
2.3.2 Wiązanie układów typu XH₂ i XH

Oprócz omówionych wcześniej kompleksów z grupami mogącymi tworzyć trzy wiązania wodorowe istnieje zdecydowanie większa liczba asocjatów, w których cząsteczka gościa posiada grupy protonodonorowe typu XH₂ lub XH (X=N, O, C). W tym przypadku obserwuje się znacznie większą różnorodność geometrii oddziaływań. Poprzednio preferowana była konformacja eteru, w której trzy atomy tlenu znajdowały się nad płaszczyzną eteru co powodowało ich dostępność dla tworzącego się układu wiązań (np. D_{3d} dla 18-korona-6). W kompleksie 18-korona-6**para*-nitroanilina⁶⁴ eter zachowuje konformację D_{3d} wiążąc z obu stron cząsteczkę gościa, każdą poprzez dwa wiązania wodorowe z udziałem tlenów O1 i O3 oraz O4 i O6:



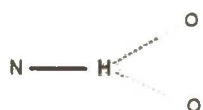
Jest to typowy przykład kompleksowania 1,3 (1,3-complexation) a w zasadzie w układach o stechiometrii 2:1 (gość:gospodarz) kompleksowania 1,3/4,6 (1,3/4,6-complexation, double 1,3-complexation). Podobny układ obserwuje się w przypadku, gdy gościem jest cyjanoamid¹⁴. Oddziaływanie dipol-dipol stabilizuje ustawienie cząsteczki cyjanoamidu w znacznym stopniu prostopadle do płaszczyzny eteru. Z kolei w kompleksach z 2,4-dinitroaniliną⁶⁵ lub 4-nitro-1,2-diaminobenzenem⁶⁶ 18-korona-6 występuje w konformacji C_i. Grupa aminowa dinitroaniliny związana jest z eterem w sposób analogiczny do poprzednio opisanych (kompleksowanie 1,3) zajmując symetrycznie pozycje po obu stronach eteru. Wiązanie N-C tworzy z płaszczyzną [O₆] kąt 150°, a atom azotu znajduje się ok. 2Å ponad nią. Obecność dwóch grup aminowych w 4-nitro-1,2-diaminobenzenie implikuje nieco inny schemat oddziaływań. Każda z cząsteczek gościa tworzy trzy wiązania wodorowe z cząsteczką eteru przy udziale dwóch atomów wodoru

jednej i jednego drugiej grupy aminowej. Wszystkie trzy wiązania są mniej więcej równocenne z odległością N-O mieszczącą się w granicach 3-3.2Å, a kątem 155-176°. Istnienie trzeciego wiązania wpływa więc stabilizująco na strukturę kompleksu nie zaburzając jednocześnie dwóch pozostałych.

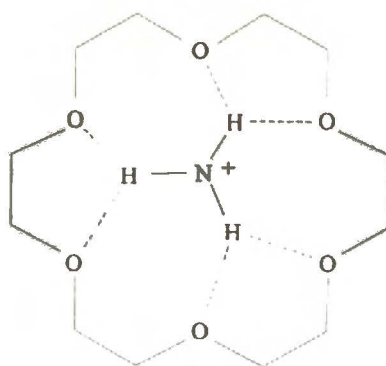


*Kompleks 18-korona-6*4-nitro-1,2-diaminobenzen*

Charakterystyczną cechą oddziaływania grup NH_2 z makrocyklem jest możliwość tworzenia wiązań trójcentrowych (rozgałęzionych).

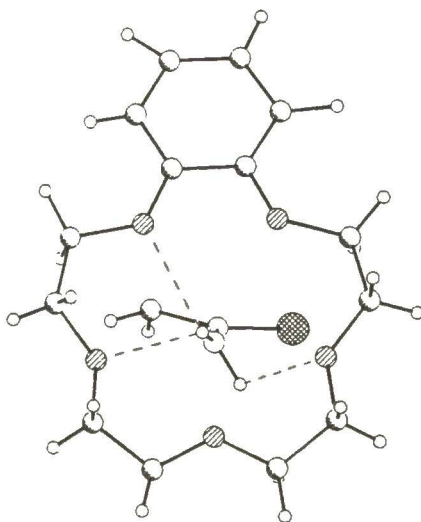


Jakkolwiek w przypadku naładowanych dodatnio fragmentów NH_3^+ istnienie trzech trójcentrowych połączeń jest również możliwe



jednak w zasadzie nie jest spotykane⁶.

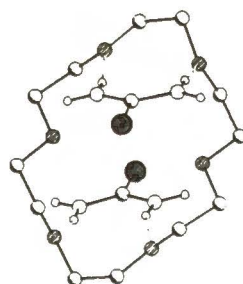
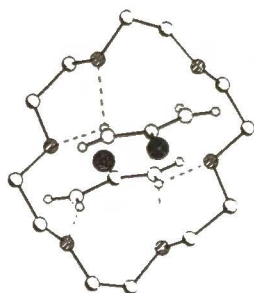
W strukturach połączeń benzo-15-korona-5 z ditiooksaamidem i tioacetamidem⁶⁷ jeden z atomów wodoru grupy aminowej bierze udział w wiązaniu trójcentrowym



*5-korona-5*tioacetamid (druga cząsteczka gościa została pominięta)*

W obu kompleksach konformacja eteru koronowego jest identyczna: wszystkie fragmenty C-O-C-C występują jako *anti*, a pozostałe jako g^+ , g^- i s co prowadzi do układu: $saag^-aag^+aag^-aag^+aa$. Również identyczny jest układ wiązań wodorowych. Biorą w nim udział dwa sąsiednie atomy tlenu (wiązanie trójcentrowe) oraz atom położony naprzeciw (wiązanie dwucentrowe). W obu przypadkach obserwuje się również takie samo usytuowanie tlenów względem płaszczyzny [O₅].

Z kolei w kompleksie 18-korona-6*tiomocznik (1:4)⁶⁸znaleziono dwa różne sposoby oddziaływania pomiędzy makrocylem a cząsteczkami tiomocznika. W strukturze wyróżnić można dwa krystalograficznie niezależne addukty A i B



A

B

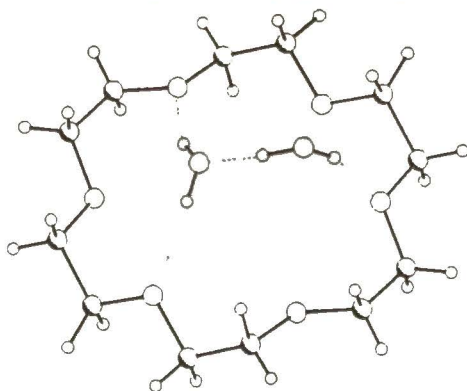
kompleks 18-korona-

*6*tiomocznik (1:4)*

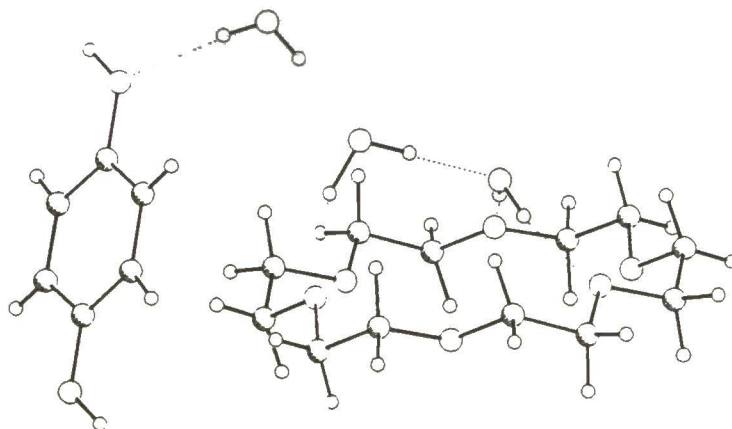
W przypadku B mamy do czynienia z powstawaniem dwóch klasycznych wiązań N-H...O (analogicznie jak w kompleksie 18-korona-6-mocznik

(1:5)⁶⁹), w A jeden z protonów bierze udział w wiązaniu trójcentrowym. Różnice wiązania eter-tiomocznik związane są ze zmianą wzajemnego usytuowania cząsteczek gościa i gospodarza. Kąt między płaszczyzną cząsteczki tiomocznika a płaszczyzną [O₆] eteru wynosi odpowiednio ok. 84°(A) i 60°(B). Konformacja eteru pozostaje jednak w obu przypadkach taka sama (C_j), jak również zbliżone są odchylenia atomów tlenu od płaszczyzny [O₆] (± 0.11 Å (A) i ± 0.10 Å (B)). Wszystkie istniejące w układzie A wiązania trójcentrowe charakteryzują się mniej korzystnymi parametrami (kąt, odległość donor-akceptor) niż sąsiadujące z nimi klasyczne wiązania dwucentrowe.

Podobnie jak grupa aminowa z makrocyklem łączyć się może cząsteczka wody. Dotychczas nie są jednak znane struktury zawierające czyste kompleksy 18-korona-6(15-korona-5)*woda o stechiometrii 1:1. Istnieją natomiast połączenia, w których występuje większa ilość cząsteczek wody. Zarówno w przypadku układu 15-korona-5*8H₂O⁷⁰ jak i 18-korona-6*6H₂O⁷¹ woda, oprócz wiązania z eterem, tworzy typową dla hydratów klatratowych sieć połączeń opartą na wiązaniach wodorowych woda-woda. Charakterystyczną cechą połączeń makrocykl-woda jest to, że cząsteczka wody jest "aktywowana" tzn. atom tlenu związany jest bądź to poprzez wiązanie wodorowe z inną grupą protonodonorową (NH₂, OH)^{72 73 74 75 14 76 77 78}, bądź też stanowi fragment sfery koordynacyjnej kationu metalu^{79 80 81}, co zwiększa jej moment dipolowy i powoduje, że atomy wodoru stają się bardziej kwaśne. Analogiczną sytuację obserwuje się w kompleksach [18-korona-6*(BF₃*H₂O)₂*2H₂O], [cis-anti-cis-dicykloheksano18-korona-6*(BF₃*H₂O)₂]⁸² czy [18-korona-6*(HBF₄*H₂O)₂]⁸³. Typowym sposobem wiązania wody jest kompleksowanie 1,3. Wymaga to od eteru przyjęcia konformacji, w której oba atomy O1 i O3 znajdują się z tej samej strony płaszczyzny makrocyklu. W przypadku 18-korona-6 prowadzi to najczęściej do konformacji D_{3d}. Dodatkowo z eterem może być związana druga cząsteczka wody, tworząc układ pokazany poniżej:

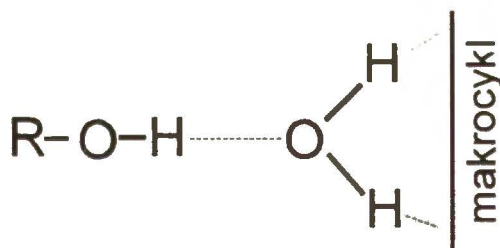


bądź też, jak to ma miejsce w kompleksie 18-korona-6*H₂O*hydrochinon (1:6:1)⁷⁸, połączenia bardziej skomplikowane, co prowadzi jednak najczęściej do oddziaływań z atomami O1, O3 i O5 makrocyklu.



Zdecydowanie rzadszą formą wiązania jest kompleksowanie 1,2 lub 1,4. W strukturze kompleksu 18-korona-6*H₂O*kwask bursztynowy⁸⁴ eter przyjmuje konformację g⁺aag-aag⁺ag⁺g⁺aag-aag⁺aa, co odpowiada skierowaniu dwóch naprzeciwległych atomów tlenu nad, a pozostałych pod płaszczyznę pierścienia i umożliwia przyłączenie wody do O1 i O4.

Wiązanie wody z makrocyklem ma istotny wpływ na powstawanie kompleksów z cząsteczkami gościa o budowie typu R-OH. Praktycznie we wszystkich tego rodzaju strukturach znaleźć można jedną lub więcej cząsteczek wody⁸⁵ spełniających rolę mostka łączącego oba komponenty wg. schematu:



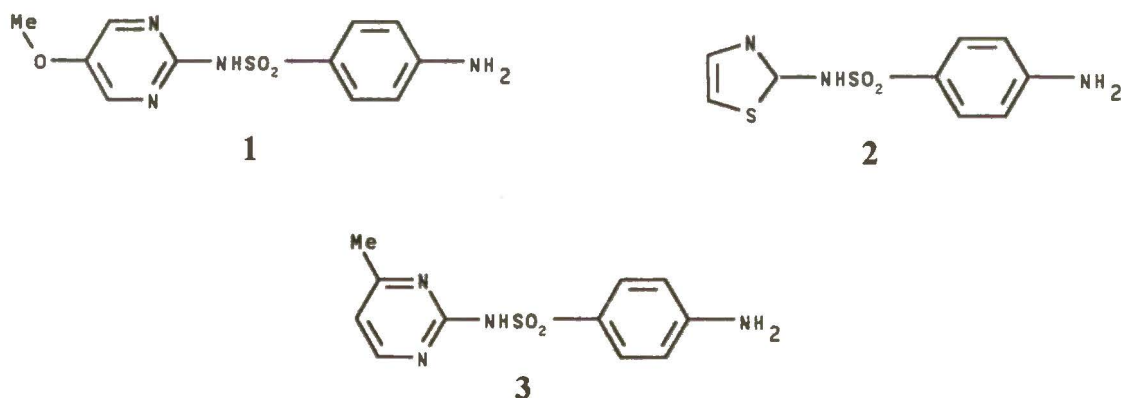
lub podobnego, czasami przy udziale większej liczby molekuł wody. Na uwagę zasługuje fakt, że wiązanie ROH...Owoda jest zazwyczaj znacznie krótsze (O...O ~2.6-2.7 Å) niż każde z wiązań HOH...Oeter (O...O ~2.6-2.7 Å) W odróżnieniu od cząsteczek zawierających grupę hydroksylową drugorzędowe aminy, z wyjątkiem przypadków, kiedy jest to niemożliwe z przyczyn sterycznych^{86 87} lub z powodu konkurencji innych grup protonodonorowych⁸⁸, mogą z powodzeniem tworzyć bezpośrednie wiązania wodorowe z atomami tlenu eteru koronowego. Często oprócz wiązania NH...O znaleźć można i inne oddziaływania stabilizujące powstający kompleks, jak również wpływające na wzajemną orientację cząsteczek gościa

i gospodarza. W kompleksie 18-korona-6 z N-(*meta*-chlorofenylo)mocznikiem⁸⁹, z makrocyklem wiąże się grupa NH₂, a w połączeniach z N-metylotiomocznikiem⁷³, 1,2-diformylohydrazyną⁹⁰ i 4-amino-N-(2-tiazolil)benzosulfonamidem⁸⁶ występują wiązania CH···O eter. Wpływ tego typu wiązań (CH···O) na budowę adduktów opartych na silnych kontaktach (NH···O) był podkreślany m.in. przez Desiraju⁹¹.

2.4. Rola rozpuszczalnika w strukturze kompleksu

Spora ilość kompleksów eterów koronowych z obojętnymi cząsteczkami tworzy struktury krystaliczne zawierające molekuly rozpuszczalnika. Mogą one w zasadzie spełniać trzy funkcje: konkurować z "właściwym" gościem o dostęp do makrocyklu i blokować jego miejsca wiążące, kooperować tworząc mostki pomiędzy gościem a gospodarzem, lub też zajmować znajdujące się w strukturze luki czy kanały. Przykładem kooperacji może być omówiona poprzednio rola wody w przypadku wiązania indywiduów zawierających grupę hydroksylową.

Caira⁸⁶ badał krystalizowane z acetonitrylu kompleksy 18-korona-6 z sulfonoamidami 1, 2 i 3.

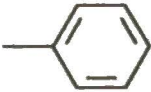

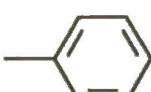


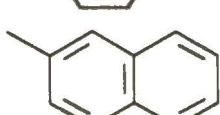
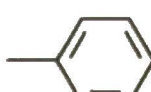


Dla struktury zawierającej 1 obserwuje się acetonitryl zarówno inkludowany w lukach, jak i tworzący mostek łączący grupę NH₂ z eterem (NH₂···NCCH₃···eter). W kompleksie z 2 jedna strona makrocyklu związana jest z acetonitrylem, podczas gdy z drugiej poprzez wiązania NH···O i CH···O eter łączy się z pierścieniem pięciocłonowym 2. Z kolei sulfonoamid 3 kompleksuje bezpośrednio 18-korona-6 z obu stron (poprzez wiązanie z grupą NH₂) a acetonitryl zajmuje miejsce w istniejących w strukturze kanałach. Badania termogravimetryczne wskazują na łatwość utraty inkludowanego rozpuszczalnika (1 i 3).

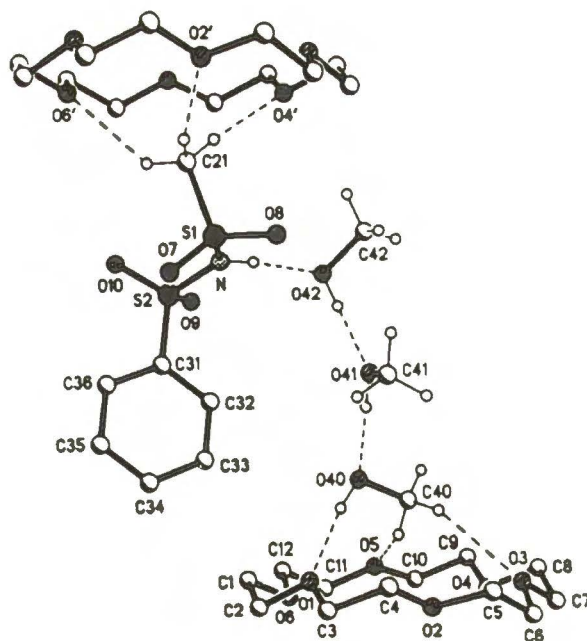
Również seria interesujących struktur z różnymi rozpuszczalnikami była opisana przez Hanschela i współprac.^{92 93 94}. Jako gościa użyto związków o budowie:



tworząc kompleksy:

4	X,Y=			18-korona-6	metanol
5	X,Y=			18-korona-6	metanol
6	X=		Y= Me	18-korona-6	metanol
7	X,Y=			18-korona-6	woda
8	X,Y=			18-korona-6	woda
9	X,Y=			18-korona-6	bez rozpuszczalnika
10	X,Y=			18-korona-6	izopropanol

We wszystkich przypadkach rozpuszczalnik spełniał rolę mostka łączącego eter i cząsteczkę gościa, łącząc się z nią zawsze w ten sam sposób tzn. poprzez wiązanie wodorowe NH...O. W kompleksach 4, 5, 8 i 10 mostek ten był zbudowany z jednej, w 7 z dwóch, a w 6 z trzech cząsteczek. Metanol wiązał się z eterem poprzez oddziaływanie grupy hydroksylowej oraz dwóch protonów grupy metylowej (zawsze do trzech atomów tlenu O1, O3, O5). Podobnie woda tworzyła połączenia z makrocyklem analogiczne do opisanych poprzednio (kompleksowanie 1,3, a w przypadku dwóch cząsteczek wody 1,3,5). Izopropanol związany był z eterem za pomocą jednego wiązania OH...O. Interesująca jest budowa kompleksu 6 ze względu na udział aż trzech cząsteczek rozpuszczalnika do budowy mostka:



Druga strona eteru związana jest natomiast bezpośrednio z grupą metylową sulfonoamidu **6**.

Stosunkowo niewielka liczba struktur opartych na pierścieniu 15-korona-5 (lub pochodnych) i zawierających rozpuszczalnik świadczy o tym, że i w tym przypadku może on spełniać rolę mostka^{95 77}. Często jest połączenie eteru z cząsteczką wody, jeżeli stanowi ona fragment sfery koordynacyjnej kationu metalu. Jeżeli w tego typu strukturze występuje dodatkowo np. cząsteczka acetonitrylu, jest ona najczęściej niezwiązana z makrocyklem - zajmuje wolne luki strukturalne^{96 97 62} lub oddziałuje z kationem⁹⁸.

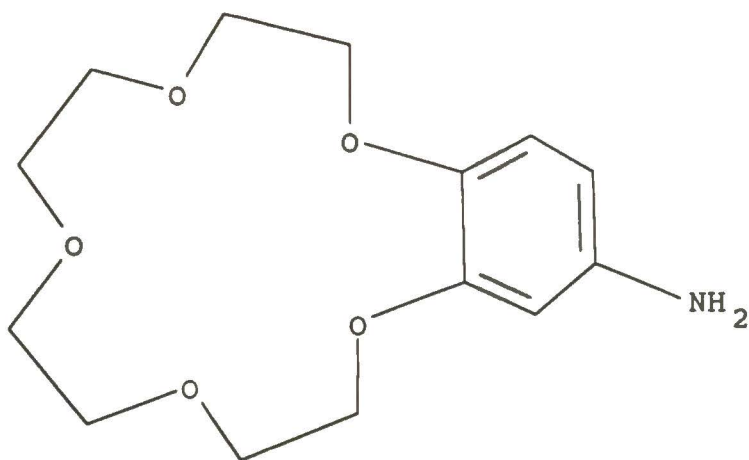
2.5. Struktura sieci przestrzennych gość-gospodarz

Zdecydowana większość kompleksów eterów koronowych z cząsteczkami obojętymi występuje w stechiometrii 1:1 lub 1:2 (gospodarz:gość). Co więcej - dla 18-korona-6 - jeżeli nawet stosunek ten jest inny bezpośrednio z pierścieniem związane są najczęściej dwie molekuly gościa. Tak więc addukty o stechiometrii 1:1 odpowiadają zazwyczaj strukturom w których wyróżnić można łańcuchy o budowie -H-G-H-G-H- (H-gospodarz, G-gość). Wymaga to, aby cząsteczka gościa posiadała dwie dobrze rozseparowane grupy protonodonorowe ($>5\text{Å}$)⁹⁹. W przypadku, gdy są one blisko siebie lub gdy gość posiada tylko jedną taką grupę, najczęściej obserwuje się kompleksy o budowie G-H-G. Przykłady zostały zebrane poniżej:

H-G (+ rozpuszczalnik)	literatura
15-korona-5*NH ₂ SO ₂ OH	100
benzo-15-korona-5*NH ₂ SO ₂ OH	100
benzo-15-korona-5*kwas 3,4-dinitrobenzoesowy	77
18-korona-6 · 4-nitroanilina	101
G-H-G (+rozpuszczalnik)	
benzo-15-korona-5*tioacetamid	67
18-korona-6*nitrometan	60
18-korona-6*dimetylosulfon	61
18-korona-6*2,4-dinitrofenol*woda	74
18-korona-6*4-nitroanilina	64
<i>cis-anti-cis</i> -dicykloheksano-18-korona-6* <i>para</i> -nitrozoanilina	101
<i>cis-anti-cis</i> -dicykloheksano-18-korona-6* <i>para</i> -metylobenzenosulfonoamid	102
<i>cis-anti-cis</i> -dicykloheksano-18-korona-6* malononitryl	103
<i>cis-anti-cis</i> -dicykloheksano-18-korona-6* 3-chloro-6-metylobenzenosulfonoamid	104
-H-G-H-G-H-G-H- (+rozpuszczalnik)	
18-korona-6*N-metylotiomocznik	73
18-korona-6*siarczan dimetylu	59
18-korona-6*kwas cyjanooctowy*woda	14
18-korona-6*4,4'-dihydroksybifenyl*woda	72
18-korona-6*kwas szczawiowy	76
benzo-15-korona-5*ditiooksaamid	67

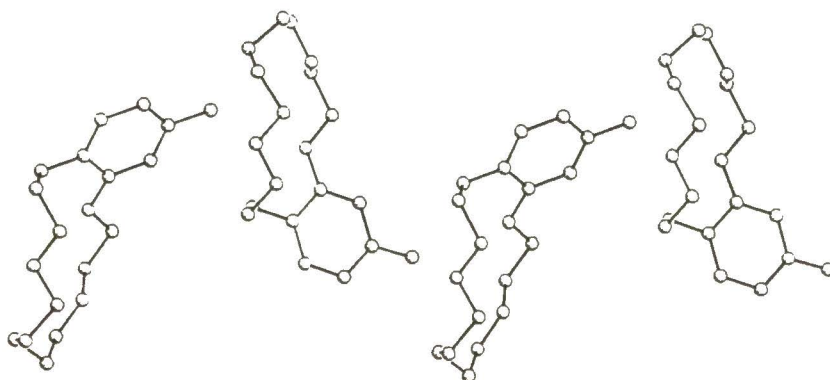
Niewielka ilość struktur zawierających 15-korona-5 (oraz pochodnych w tym benzo-15-korona-5) nie pozwala na tego typu uogólnienie. W tym przypadku w zasadzie równie często, a może nawet częściej spotyka się układy, w których jedna strona makrocyklu nie jest z niczym związana, co prowadzi do schematu H-G.

Szczególnym przypadkiem struktur o budowie łańcuchowej jest sytuacja, w której makrocykl zawiera podstawniki mogące być donorem protonu jak, to ma miejsce dla pochodnej benzo-15-korona-5 (11).



11

Związana z pierścieniem fenylowym grupa NH_2 wiąże się z atomami tlenu sąsiedniego makrocyklu, co w efekcie prowadzi do powstania łańcucha:



Znaczny wpływ na powstający układ połączeń gość-gospodarz może mieć wybór cząsteczki gospodarza. Jest to szczególnie widoczne podczas porównywania kompleksów tworzonych przez dwa izomery dicykloheksano-18-korona-6: *cis-syn-cis* (izomer A) i *cis-anti-cis* (izomer B). W pierwszym przypadku oba pierścienie cykloheksanowe skierowane są w tę samą stronę, co prowadzi do konformacji łódkowej, w drugim jeden w dół, a drugi w górę w stosunku do płaszczyzny eteru (konformacja krzesłowa), a co za tym idzie dla izomeru A strony makrocyklu są silnie nierównocenne, podczas gdy w izomerze B są one zbliżone lub nawet identyczne (w przypadku gdy zajmuje położenie wokół centrum symetrii).



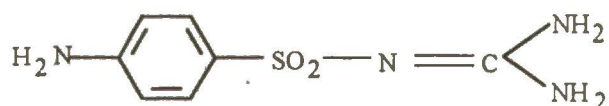
izomer A



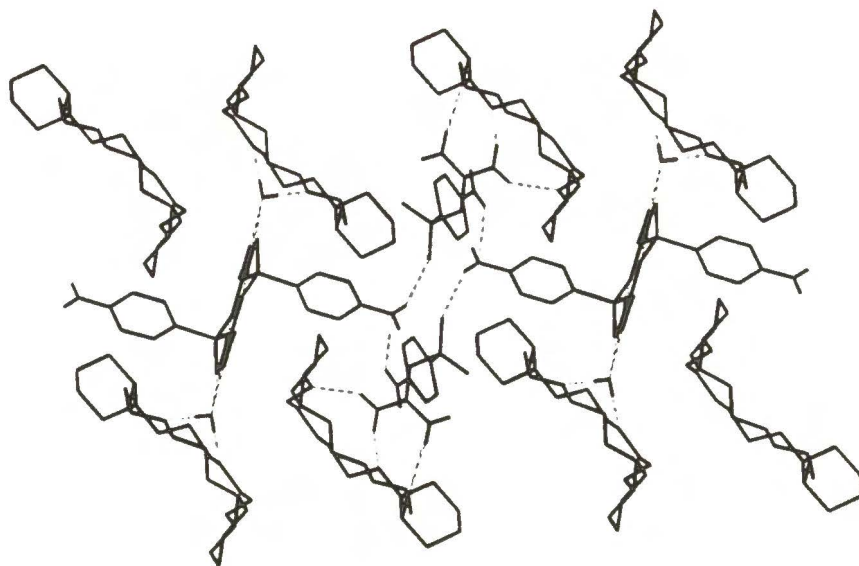
izomer B

W szeregu przypadków selektywność wiązania gościa jest tak znaczna, że odpowiednie kompleksy powstają tylko z jednym z izomerów. 2,4-dinitroanilina¹⁰⁵, *para*-aminobenzenosulfonamid¹⁰⁶ czy 4-acetyloaminobenzenosulfonamid⁸⁸ tworzą trwałe kompleksy tylko z izomerem B.

Układy tego typu badali Simonow i współpracownicy obserwując często zdecydowane różnice pomiędzy kompleksami tworzonymi przez oba izomery. *Cis-anti-cis*-dicykloheksano-18-korona-6 tworzy z *para*-metylobenzenosulfonoamidem kompleksy o stechiometrii 1:2, które przedstawić można jako H-G-H, podczas gdy izomer *cis-syn-cis* z tym samym związkiem daje układy o składzie 1:1, a jedna strona makrocyklu pozostaje niezwiązana¹⁰². Diametralnie różne (choć w obu przypadkach trójwymiarowe) są sieci połączeń powstające w kompleksach z sulfoguanidyną¹⁰⁷:



W strukturze zawierającej izomer A dodatkowo znajduje się molekula wody mostkująca z jednej strony makrocyklu cząsteczkę sulfoguanidyny. W efekcie obserwuje się naprzemienne warstwy cząsteczek gościa i gospodarza.

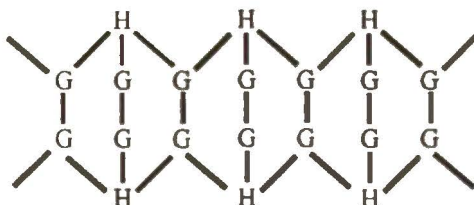


*Fragment upakowania w strukturze sulfoguanidyna*izomer A*

W przypadku izomeru B wyróżnić można natomiast powiązane ze sobą (oddziaływanie gość-gość) łańcuchy o budowie -H-G-G-H-G-G-H-. Również kompleksy obu izomerów dicykloheksano-18-korona-6 z kwasem *para*-aminobenzoesowym¹⁰⁸ krystalizują w stechiometrii 1:2. W obu przypadkach w strukturze odnaleźć można dimery zbudowane z cząsteczek kwasu związanych dwoma wiązaniami:



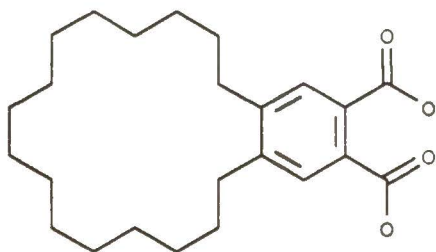
Łączą one dwa makrocykle dając z izomerem B typowe układy -H-G-G-H-, natomiast w strukturze zawierającej izomer A powstają łańcuchy o innej architekturze:



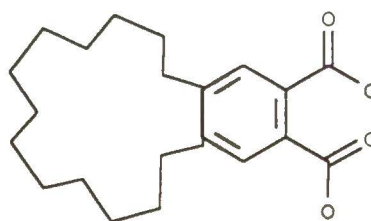
Ciekawe możliwości realizacji połączeń gość-gospodarz stwarzają również kompleksy eterów koronowych z niewielkimi cząsteczkami posiadającymi szereg grup protonodonorowych i protonoakceptorowych, jak np. mocznik czy jego pochodne. Mamy tutaj zazwyczaj do czynienia z adduktami

typu G-H-G, które z kolei oddziałują z innymi nieskompleksowanymi molekułami gościa. Na tej zasadzie zbudowana jest struktura kompleksu 18-korona-6*mocznik 1:5, czy izostrukuralny z nią kompleks diaza-18-korona-6*mocznik 1:5, które opisać można jako zbudowane z warstw makrocyklu i mocznika¹⁰⁹. Cząsteczki mocznika związane z eterem oddziałują jednocześnie poprzez wiązania NH...O=C z czterema sąsiadami dając w efekcie dość skomplikowany układ wiązań wodorowych. Podobną zasadę budowy kryształu znaleźć można w układzie 18-korona-6*tiomocznik 1:4⁶⁸, w której *de facto* obserwuje się dwie cząsteczki gościa i osiem cząsteczek gospodarza (krytalograficznie niezależnych). Różnica w stechiometrii (1:5 kompleksy z mocznikiem i 1:4 z tiomocznikiem) jest prawdopodobnie spowodowana różnicą promieni van der Waalsa atomów tlenu i siarki.

Analogicznie naprzemienne warstwy wyróżnić można także w strukturach hydratów 18-korona-6*woda (1:6)⁷¹ i 15-korona-5*woda (1:8)⁷⁰. W przypadku makrocykli podstawionych np. grupami karboksylowymi cząsteczka eteru może występować również w charakterze donora protonu tworząc wiązania z protonoakceptorowymi grupami gościa. W strukturach dwóch pochodnych benzo-18-korona-6 i benzo-15-korona-5¹¹⁰(12 i 13)



11



12

z mocznikiem jest on, oprócz występującego typowego oddziaływania z tlenami makrocyklu, związany również z grupą karboksylową polieteru. Kompleks 12 składa się z łańcuchów -H-G-G-H- połączonych między sobą wspomnianym przed chwilą wiązaniem. Z kolei w strukturze 13 każda z cząsteczek mocznika łączy się z trzema cząsteczkami eteru, przy czym tylko w jednym przypadku jest to oddziaływanie z atomami tlenu znajdującymi się w pierścieniu.

3. Badania własne - zastosowane procedury i wyniki rentgenowskiej analizy strukturalnej

Analiza danych krystalograficznych w każdym przypadku musi być poprzedzona etapem wstępnym związanym z wykonaniem pomiaru, a następnie rozwiązaniem i udokładnieniem otrzymanej struktury.

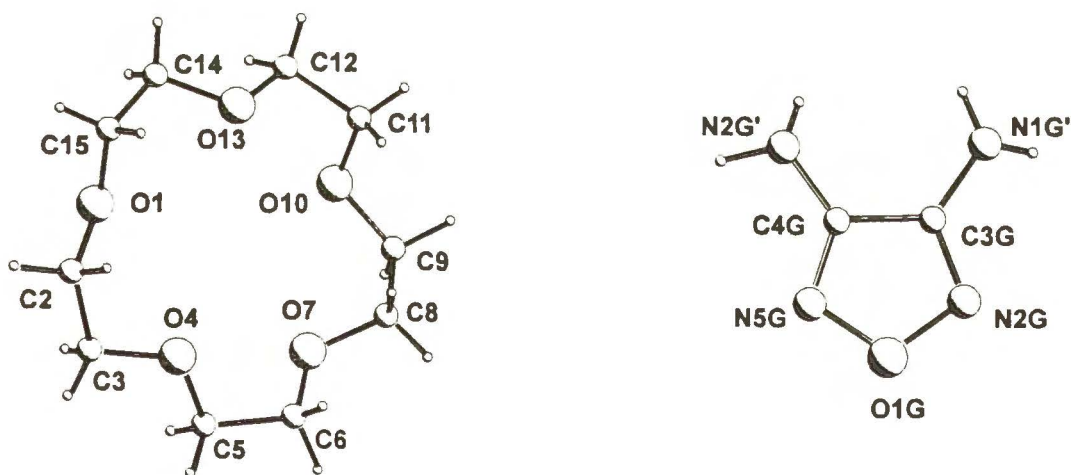
Przeprowadzenie pomiaru wymaga wyselekcjonowania monokryształu odpowiedniej jakości, bez pęknięć, pęcherzyków czy zanieczyszczeń. Istotny jest również rozmiar wybranego monokryształu - powinien on zawierać się w granicach 0.1-0.6 mm. Trzeba zwrócić uwagę, że odpowiednia jakość preparatu ma często decydujące znaczenie w późniejszych etapach, szczególnie gdy chodzi o dokładność uzyskanych wyników. Obserwacja kryształów pod mikroskopem pozwala na dokonanie właściwego wyboru. Zostają one następnie przyklejone na końcu szklanego pręcika i umieszczone na główce goniometrycznej. Jeżeli badana substancja jest nietrwała na powietrzu lub topi się w temperaturze pokojowej, wymagane jest specjalne postępowanie, którego w opisywanych w tej pracy przypadkach nie trzeba było na szczęście stosować.

W dalszej fazie następuje wyznaczenie komórki elementarnej na podstawie wybranych kilkudziesięciu silnych refleksów co umożliwia odpowiednie ustawienie parametrów pomiaru intensywności wiązek ugiętych, przebiegającego już w pełni automatycznie. W określonych odstępach czasu mierzone są też refleksy kontrolne co ma na celu sprawdzenie orientacji kryształu i uwzględnienie zmiany intensywności (związanej np. z powolnym rozkładaniem się kryształu). Po wykonaniu pomiaru i wprowadzeniu poprawek Lorentza i polaryzacyjnej następuje część obliczeniowa związana z rozwiązaniem i udokładnieniem struktury. W niniejszej pracy używane były programy SHELXS-86¹¹¹, SHELXL-93¹¹² oraz pakiet Crysruller¹¹³ (ORTEP, PLUTO i PARST)

W dalszej części zawarte są dane dotyczące struktur ośmiu kompleksów supramolekularnych eterów koronowych ("gospodarz") z obojętnymi cząsteczkami związków azolowych.

3.1. Kompleks I 15-korona-5*3,4-diaminofurazan (1:1)

Kompleks został otrzymany poprzez rozpuszczenie 1 mmola eteru i 1 mmola diazolu w 10 ml metanolu w temp. 65°C. Po ochłodzeniu wybrano kryształy, które po przekryształowaniu z mieszaniny benzen:metanol (1:1) zostały użyte do pomiaru dyfraktometrycznego. Do wyznaczenia parametrów komórki elementarnej zostało użytych 75 refleksów z zakresu $8 < 2\theta < 31$. Intensywności refleksów zostały zarejestrowane przy użyciu dyfraktometru czterokołowego KM4 (KUMA Diffraction) ($\text{MoK}\alpha$). Podczas pomiaru były rejestrowane okresowo (co 200 refleksów) trzy refleksy kontrolne. Dane zostały poprawione ze względu na efekt Lorentza i polaryzacyjny. Struktura została rozwiązana w grupie $P2_1/c$ przy użyciu metod bezpośrednich (SHELXS-86) a następnie udokładniona pełnomacierzową metodą najmniejszych kwadratów (SHELXL-93). Atomy wodoru związane z eterem zostały początkowo wprowadzone w pozycjach obliczonych (odległość C-H 0.96Å), a następnie udokładnione izotropowo. Atomy wodoru grup NH_2 zostały zlokalizowane na podstawie analizy różnicowej Fouriera a następnie udokładnione izotropowo. Końcowe R obliczone dla 1488 refleksów [$F_o \geq 4\sigma(F_o)$] wynosiło 0.049. Maksymalne odchylenie standardowe dla długości wiązań nie przekracza 0.005Å, a dla kątów 0.3°. Pełne dane krystalograficzne znajdują się w Tabeli 1. Długości wiązań i wartości kątów zostały podane w Tabeli 2, Rysunek 1 przedstawia sposób numeracji atomów.



Rysunek 1

Wartości kątów torsyjnych cząsteczki eteru zawarte są w granicach: *anti* 162-178° *gauche* 62-91°. Pierścień przyjmuje konformacje "one-angular", której odpowiada sekwencja kątów torsyjnych $ag^+aag-aag^+g^+ag^+aag-a$

(poczynając od O1), a atomy tlenu są w znacznym stopniu odchyłone od wyznaczonej na ich podstawie metodą najmniejszych kwadratów płaszczyzny [O₅] - maksymalnie do 0.5Å (0.497(2) dla O13), podczas gdy w pięcioczłonowym pierścieniu gościa wielkości te nie przekraczają 0.005Å. Odległości między sąsiednimi atomami tlenu wahają się w granicach 2.784(2) (O1-O4) do 2.949(3) (O10-O13), a "przekątne" od 4.225(3) (O4-O13) do 4.616(3)Å (O1-O10). Znalaziono 4 kontakty, które mogą być uznane za wiązania wodorowe - trzy z nich łączą diazol z jedną cząsteczką eteru, podczas gdy czwarte łączy tę samą cząsteczkę gościa z drugą - symetryczną - cząsteczką gospodarza (przekształcenie przez oś 2₁), tak więc gość spełnia rolę niesymetrycznego (pomimo, iż sam furazan jest formalnie symetryczny) mostka. Podobnie "dwustronna" jest też molekula 15-korona-5.

Wiązania wodorowe:

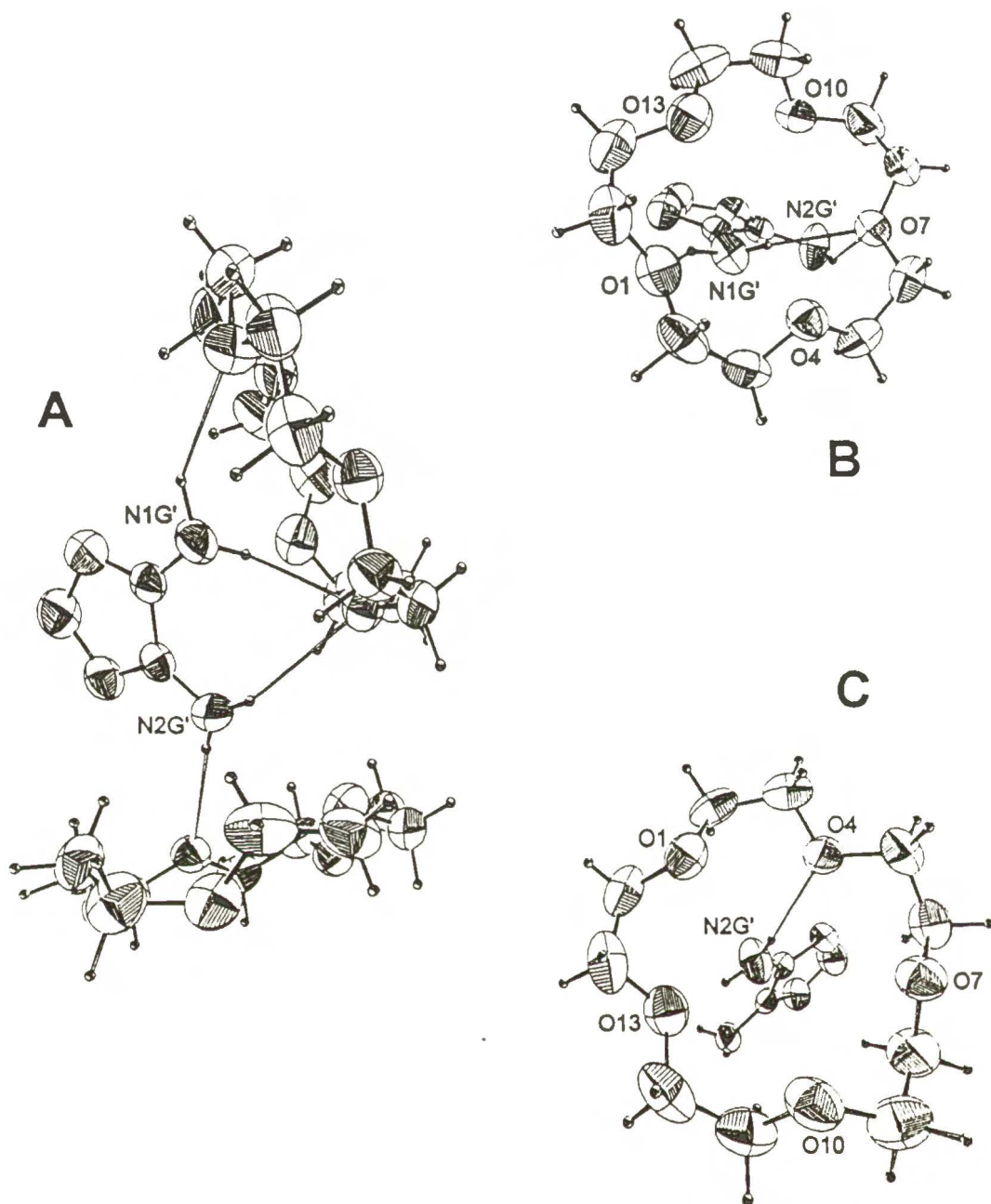
D-H...A	D...A	H...A	kąt D-H-A
N2G'-H21..O4*	3.077(3)	2.36(3)	174(3)
N1G'-H12..O1	2.989(3)	2.19(3)	140(2)
N1G'-H11..O7	3.037(3)	2.21(3)	171(2)
N2G'-H22..O7	3.271(3)	2.57(3)	142(3)

* oznacza symetryczną cząsteczkę eteru

Powstały w ten sposób łańcuch może być przedstawiony schematycznie (kreski oznaczają wiązania wodorowe):



Rysunek 2 przedstawia fragment łańcucha oraz dwa różne układy wiązań wodorowych. Odległości donorowych atomów azotu od średniej płaszczyzny atomów tlenu pierścienia [O₅] wynoszą dla N1G': 2.159(2), 5.953(2)*, a dla N2G' 3.203(3) i 2.727(3)*. Kąty pomiędzy wiązaniem C-N i normalną do płaszczyzny [O₅] przyjmują wartości: C3G-N1G'...[O₅] 127.78(6), C4G-N2G'...[O₅]* 76.24(6)^o.



Rysunek 2

A - fragment łańcucha B,C - układ wiązań wodorowych eter-furazan

Tabela 1
Kompleks I - pełne dane krystalograficzne

Wzór sumaryczny	$C_{12}H_{24}N_4O_6$
Masa cząsteczkowa	320.35
Grupa przestrzenna	$P2_1/c$
Parametry komórki	
a [Å]	7.856(3)
b	12.994(1)
c	16.003(1)
β [°]	94.72(2)
V [Å ³]	1630.9(6)
Z	4
F(000)	688
d_{calc} [g·cm ⁻³]	1.305
μ [mm ⁻¹]	0.105
maksymalne 2θ [°]	70.2
zakres h,k,l	0 12, 0 21, -25..25
Mod skanowania	$\omega-2\theta$
Liczba refleksów	
zmierzonych	7637
niezależnych	7221
w proc. udokładniania	7194
Liczba parametrów	296
R ^a	0.049
Rw ^b	0.122
Wagi a, b	0.077, 0.0
S	0.856
$\Delta\rho$ [e·Å ⁻³]	+0.43 -0.19

a) konwencjonalne R obliczane dla F ($F > 4\sigma(F_0)$)

b) Rw obliczone dla F²

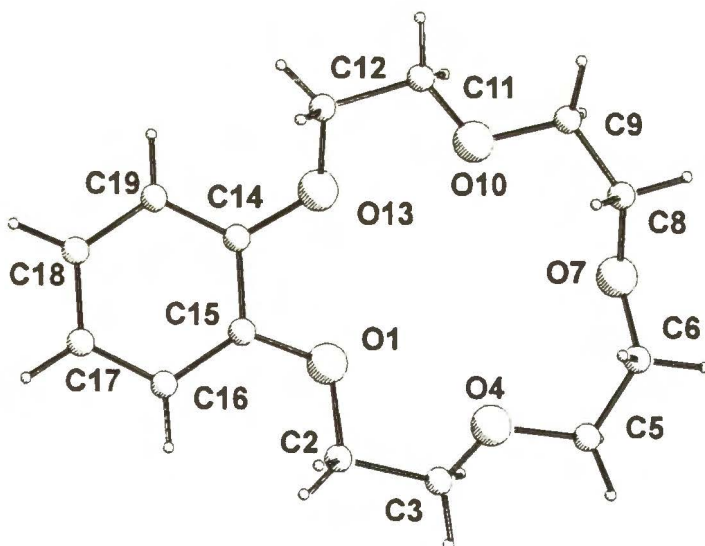
$$w = 1/[s^2(F_0^2) + (aP)^2 + bP] \quad P = (F_0^2 + 2Fc^2)/3$$

Tabela 2
Kompleks I - długości wiązań i wartości kątów

O(1)-C(15)	1.409(3)
O(1)-C(2)	1.420(3)
C(2)-C(3)	1.487(4)
C(3)-O(4)	1.412(3)
O(4)-C(5)	1.426(3)
C(5)-C(6)	1.471(4)
C(6)-O(7)	1.427(3)
O(7)-C(8)	1.412(3)
C(8)-C(9)	1.451(4)
C(9)-O(10)	1.441(4)
O(10)-C(11)	1.413(4)
C(11)-C(12)	1.490(5)
C(12)-O(13)	1.413(4)
O(13)-C(14)	1.409(4)
C(14)-C(15)	1.491(5)
O(1G)-N(5G)	1.395(3)
O(1G)-N(2G)	1.400(3)
N(2G)-C(3G)	1.295(3)
C(3G)-N(1G)	1.363(3)
C(3G)-C(4G)	1.422(3)
C(4G)-N(5G)	1.302(3)
C(4G)-N(2G)	1.356(3)
C(15)-O(1)-C(2)	116.2(2)
O(1)-C(2)-C(3)	108.5(2)
O(4)-C(3)-C(2)	107.4(2)
C(3)-O(4)-C(5)	113.9(2)
O(4)-C(5)-C(6)	107.8(2)
O(7)-C(6)-C(5)	109.4(2)
C(8)-O(7)-C(6)	112.1(2)
O(7)-C(8)-C(9)	108.3(2)
O(10)-C(9)-C(8)	112.9(3)
C(11)-O(10)-C(9)	117.3(3)
O(10)-C(11)-C(12)	108.8(3)
O(13)-C(12)-C(11)	110.1(3)
C(14)-O(13)-C(12)	115.4(2)
O(13)-C(14)-C(15)	108.8(2)
O(1)-C(15)-C(14)	107.9(3)
N(5G)-O(1G)-N(2G)	110.6(2)
C(3G)-N(2G)-O(1G)	105.3(2)
N(2G)-C(3G)-N(1G)	125.1(2)
N(2G)-C(3G)-C(4G)	109.3(2)
N(1G)-C(3G)-C(4G)	125.4(2)
N(5G)-C(4G)-N(2G)	124.1(2)
N(5G)-C(4G)-C(3G)	110.1(2)
N(2G)-C(4G)-C(3G)	125.7(2)
C(4G)-N(5G)-O(1G)	104.7(2)

3.2. Kompleks II benzo-15-korona-5*3,4-diaminofurazan (1:1)

Kryształy użyte do pomiaru dyfraktometrycznego zostały otrzymane w identyczny sposób, jak w kompleksie omówionym poprzednio. Do pomiaru użyto dyfraktometru KM4 (MoK α). Komórka elementarna została wyznaczona na podstawie 55 refleksów $10 < 2\theta < 32$. Podczas pomiaru mierzono co 200 refleksów 3 refleksy kontrolne (kontrola orientacji i intensywności). Dane zostały skorygowane o czynnik Lorentz-polaryzacyjny. Na podstawie analizy wygaszeń ustalono grupę przestrzenną $P2_12_12_1$ i rozwiązano strukturę przy użyciu metod bezpośrednich (SHELXS-86) oraz udokładniono pełnomacierzową metodą najmniejszych kwadratów (SHELXL-93). Po udokładnieniu izotropowym ustalono pozycje wodorów grup aminowych, które wprowadzono do obliczeń wraz z obliczonymi pozycjami wodorów grup $-CH_2$ i wodorów związanych z pierścieniem benzenowym. W końcowej fazie udokładniano pozycje i izotropowe czynniki temperaturowe wszystkich atomów wodoru uzyskując wartość $R = 0.059$ dla 2055 refleksów o $F_o \geq 4\sigma(F_o)$ oraz wartości odchyłek standardowych dla długości wiązań nie przekraczające 0.006\AA , a dla kątów 0.4° . Rysunek 3 przedstawia sposób numeracji eteru (numeracja diaminofurazanu jest identyczna z przedstawioną na Rysunku 1) Tabela 3 - dane krystalograficzne.



Rysunek 3

Konformacja pierścienia opisana jest układem kątów torsyjnych (licząc od O1) $ag^+aag^-aag^+aag^-aasa$. Kąt O13-C14-C15-O1 przyjmuje wartość $0.6(5)^\circ$, wartości kątów *gauche* zawierają się w przedziale 61-69°, a *anti* 152-176° za wyjątkiem C12-O13-C14-C15= $129.8(4)^\circ$. Odchylenia atomów tlenu od płaszczyzny [O₅] sięgają wartości 0.5Å (O10 - 0.475), co oznacza znaczne pofałdowanie pierścienia. Sąsiednie atomy tlenu oddalone są od siebie w granicach: O13-O1 2.589(4) pozostałe 2.781(4)-2.882(4), a odległości między przeciwległymi atomami wynoszą od 4.019(4) do 4.766(4)Å. Struktura połączeń gość-gospodarz jest analogiczna jak w kompleksie I. Cząsteczka eteru związana jest odpowiednio 1 i 3 wiązaniami wodorowymi z molekułami diazolu, który z kolei mostkuje dwa sąsiednie makrocykle.

Wiązania wodorowe:

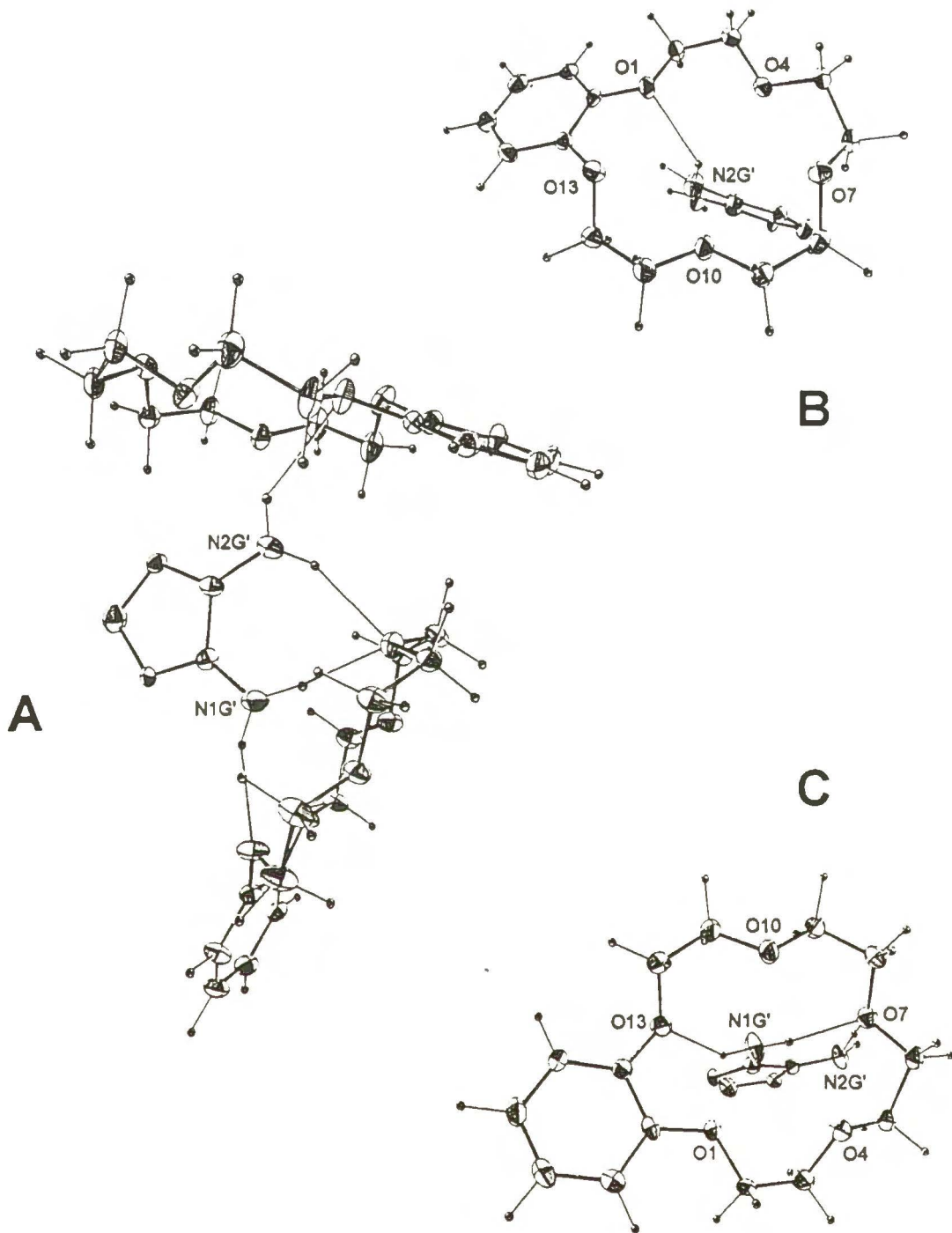
D-H....A	D....A	H...A	kąt D-H-A
N2G'-H22..O1*	3.203(4)	2.38(7)	145(6)
N2G'-H21..O7	3.188(5)	2.32(5)	150(4)
N1G'-H11..O13	2.953(5)	2.14(4)	153(4)
N1G'-H12..O7	2.896(5)	1.83(8)	169(7)

* oznacza symetryczną cząsteczkę eteru

Fragmenty łańcucha o ogólnym schemacie:



przedstawione są na Rysunku 4. Odległości N - O wynoszą odpowiednio dla N1G' 2.056(4), 5.634(4)*, a dla N2G' 3.616(4) i 2.736(4)*Å, a kąty pomiędzy wiązaniem C-N i normalną płaszczyznę [O₅] : C3G-N1G'..[O₅] = 168.7(2), C4G-N2G'..[O₅]* = 52.0(2)°.



Rysunek 4
A - fragment łańcucha B,C - układ wiązań wodorowych

Tabela 3
Kompleks II - pełne dane krystalograficzne

Wzór sumaryczny	C ₁₆ H ₂₄ N ₄ O ₆
Masa cząsteczkowa	368.39
Grupa przestrzenna	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Parametry komórki	
a [Å]	8.260(4)
b	15.692(5)
c	13.955(7)
V [Å ³]	1808.0(10)
Z	4
F(000)	748
d _{calc} [g·cm ⁻³]	1.353
μ [mm ⁻¹]	0.104
maksymalne 2θ [°]	70.2
zakres h,k,l	0 13, 0 25, -22 0
Liczba refleksów	
zmierzonych	4509
niezależnych	4480
w proc. udokładniania	4459
Liczba parametrów	331
R ^a	0.059
R _w ^b	0.148
Wagi a, b	0.094, 0.349
S	1.056
Δρ [e·Å ⁻³]	+0.40 -0.44

a) konwencjonalne R obliczane dla F (F>4σ(F_o))

b) R_w obliczone dla F²

$$w = 1/[s^2(F_o^2)+(aP)^2+bP] \quad P = (F_o^2+2F_c^2)/3$$

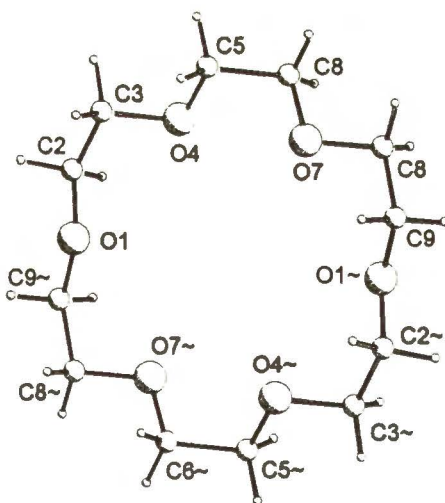
Tabela 4
Kompleks II - długości wiązań i wartości kątów

O(1)-C(15)	1.373(4)
O(1)-C(2)	1.438(4)
C(2)-C(3)	1.511(5)
C(3)-O(4)	1.414(4)
O(4)-C(5)	1.426(4)
C(5)-C(6)	1.505(5)
C(6)-O(7)	1.426(5)
O(7)-C(8)	1.436(4)
C(8)-C(9)	1.507(6)
C(9)-O(10)	1.422(4)
O(10)-C(11)	1.433(5)
C(11)-C(12)	1.507(6)
C(12)-O(13)	1.439(5)
O(13)-C(14)	1.378(4)
C(14)-C(19)	1.394(5)
C(14)-C(15)	1.401(5)
C(15)-C(16)	1.393(5)
C(16)-C(17)	1.397(5)
C(17)-C(18)	1.386(6)
C(18)-C(19)	1.392(5)
O(1G)-N(5G)	1.406(4)
O(1G)-N(2G)	1.406(4)
N(2G)-C(3G)	1.303(4)
C(3G)-N(1G')	1.352(5)
C(3G)-C(4G)	1.451(5)
C(4G)-N(5G)	1.296(5)
C(4G)-N(2G')	1.362(5)
C(15)-O(1)-C(2)	117.8(3)
O(1)-C(2)-C(3)	107.2(3)
O(4)-C(3)-C(2)	109.9(3)
C(3)-O(4)-C(5)	111.9(3)
O(4)-C(5)-C(6)	108.6(3)
O(7)-C(6)-C(5)	108.6(3)
C(6)-O(7)-C(8)	114.1(3)
O(7)-C(8)-C(9)	109.2(3)
O(10)-C(9)-C(8)	108.9(3)
C(9)-O(10)-C(11)	110.8(3)
O(10)-C(11)-C(12)	109.7(3)
O(13)-C(12)-C(11)	107.5(3)
C(14)-O(13)-C(12)	116.0(3)
O(13)-C(14)-C(19)	123.1(3)
O(13)-C(14)-C(15)	117.0(3)
C(19)-C(14)-C(15)	119.8(3)
O(1)-C(15)-C(16)	125.5(3)
O(1)-C(15)-C(14)	114.2(3)
C(16)-C(15)-C(14)	120.2(3)
C(15)-C(16)-C(17)	119.1(3)
C(18)-C(17)-C(16)	120.9(3)
C(17)-C(18)-C(19)	119.8(3)
C(18)-C(19)-C(14)	120.0(4)
N(5G)-O(1G)-N(2G)	110.0(2)
C(3G)-N(2G)-O(1G)	105.6(3)
N(2G)-C(3G)-N(1G')	125.1(3)
N(2G)-C(3G)-C(4G)	109.2(3)
N(1G')-C(3G)-C(4G)	125.5(3)
N(5G)-C(4G)-N(2G')	125.4(3)
N(5G)-C(4G)-C(3G)	109.1(3)
N(2G')-C(4G)-C(3G)	125.5(3)

3.3. Kompleks III 18-korona-6*3,4-diaminofurazan woda (1:1:1)

Kompleks otrzymano w identyczny sposób jak dwa poprzednie. Obecność cząsteczki wody była niezamierzona. Uzyskane kryształy wydawały się być słabej jakości, zdecydowano się więc na przeprowadzenie pomiaru w temp. -100°C w celu uzyskania lepszych danych. Komórkę elementarną określono na podstawie 79 refleksów $11 < 2\theta < 30$ przy użyciu dyfraktometru KM4 ($\text{MoK}\alpha$). Jak poprzednio monitorowano pomiar za pomocą 3 refleksów kontrolnych mierzonych w odstępach co 200 refleksów, a po jego zakończeniu przeprowadzono korekcje związane z czynnikiem Lorentza i polaryzacyjnym. Struktura została rozwiązana za pomocą metod bezpośrednich (SHELXS-86) w grupie $P2_1/n$, a następnie udokładniona pełnomacierzową metodą najmniejszych kwadratów. Atomy wodoru grup CH_2 - jak poprzednio - zostały umieszczone w pozycjach obliczonych, a w dalszej kolejności udokładniane izotropowo. Wodory gościa znaleziono z mapy różnicowej Fouriera i także udokładniano do uzyskania wartości $R = 0.063$ dla 2290 refl. o $F_o \geq 4\sigma(F_o)$, przy e.s.d. dla długości wiązań maksimum 0.005\AA , a dla kątów 0.3° . Tabele 5 i 6 zawierają dane krystalograficzne, długości wiązań i wartości kątów.

Struktura zawiera dwie symetrycznie niezależne cząsteczki eteru (A i B), obie leżące wokół centrów symetrii. W efekcie udokładniano dwie połówki eteru, cząsteczkę diazolu i wody. Schemat numeracji przedstawiony jest na Rysunku 5.



Rysunek 5

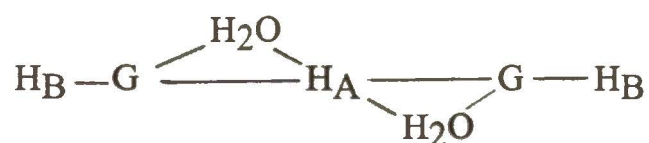
~ oznacza atomy symetrycznie zależne, numeracja gościa - jak poprzednio

W celu odróżnienia atomów korony A i B - tym ostatnim dodano oznaczenie ' Znak ~ dotyczy atomów stanowiących dopełnienie istniejących połówek. Obie cząsteczki eteru koronowego przyjmują konformację D_{3d} , której odpowiada sekwencja kątów torsyjnych $(aag^+aag^-)_3$. Ich wielkości mieszczą się w granicach: *anti* 169-179° dla A 173-178° dla B, *gauche* 67-74° dla A i 68-74° dla B. Maksymalne odchylenia tlenu od płaszczyzny [O₆] w obu przypadkach nie przekraczają 0.26Å (0.254(2)-O4, 0.256(3)-O1'). Sąsiednie atomy tlenu oddalone są od siebie od 2.841(3)-O1-O7~ [2.836(3)-O1'-O4'] do 2.952(3)-O4-O7 [2.929(3)-O1'-O7'~], a symetrycznie równoważne w granicach 5.5-6Å (w obu przypadkach). Znalaziono 6 wiązań wodorowych odpowiedzialnych za tworzenie kompleksu typu polimeru, w którym cząsteczka gościa wiązana jest z dwiema cząsteczkami eteru na dwa różne sposoby. W pierwszym przypadku są to wiązania bezpośrednie N-H...O w drugim dodatkowo wiązania N-H...O_{woda} i O_{woda}-H...O_{eter}. Kontakty te przedstawione są poniżej.

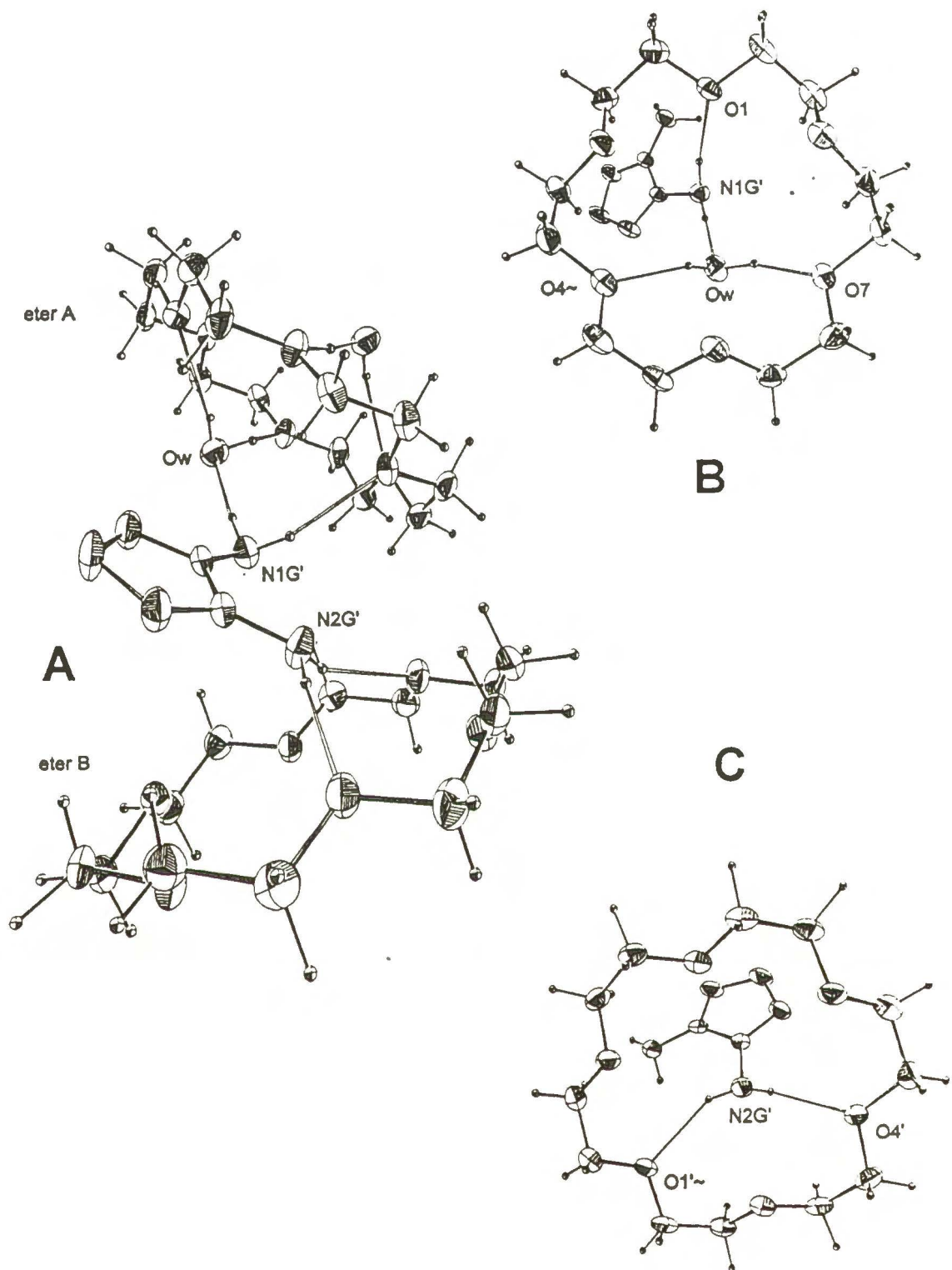
Wiązania wodorowe:

D-H...A	D...A	H...A	kąt D-H-A
N1G'-H11..Ow	2.905(4)	1.92(4)	175(3)
N1G'-H12..O1	3.032(3)	2.19(5)	156(5)
Ow-H1..O4~	2.924(4)	2.15(4)	166(4)
Ow-H2..O7	2.878(4)	1.7(1)	163(8)
N2G'-H21..O1'~	3.109(4)	2.24(4)	148(3)
N2G'-H22..O4'	3.060(4)	2.23(4)	173(4)

Powstały łańcuch może być przedstawiony jako:



Rysunek 6 pokazuje sposób wiązania gościa z eterem A i B oraz fragment, w którym 2,3 -diaminofurazan występuje w roli mostka. Odległości atomów donorowych od płaszczyzny [O₆] wynoszą odpowiednio: N1G'-[O₆] 3.026(3), O_{woda}-[O₆] 1.793(3), N2G'-[O₆]' 1.848(3)Å, a kąty między wiązaniem C-N i płaszczyzną [O₆] ([O₆ ']): C3G-N2G'...[O₆] 25.57(7), C4G-N2G'...[O₆]' 121.70(3)° .



Rysunek 6
A - fragment łańcucha, B - wiązanie gościa z eterem A,
C wiązanie z eterem B

Tabela 5
Kompleks III - pełne dane krystalograficzne

Wzór sumaryczny	C ₁₄ H ₃₀ N ₄ O ₈
Masa cząsteczkowa	382.42
Grupa przestrzenna	P2 ₁ /n
Parametry komórki	
a [Å]	8.170(1)
b	15.042(2)
c	16.209(6)
β [°]	101.15(2)
V [Å ³]	1954.4(8)
Z	4
F(000)	824
d _{calc} [g·cm ⁻³]	1.300
μ [mm ⁻¹]	0.106
maksymalne 2θ [°]	60.1
zakres h,k,l	-11 11, 0 21, 0 22
Mod skanowania	ω-2θ
Liczba refleksów	
zmierzonych	5917
niezależnych	5741
w proc. udokładniania	5717
Liczba parametrów	356
R ^a	0.062
R ^w ^b	0.160
Wagi a, b	0.114, 0.0
S	1.027
Δρ [e·Å ⁻³]	+0.42 -0.38

a) konwencjonalne R obliczane dla F (F>4σ(F_o))

b) R_w obliczone dla F²

$$w = 1/[s^2(F_o^2)+(aP)^2+bP] \quad P = (F_o^2+2F_c^2)/3$$

Tabela 6
Kompleks III - długości wiązań i wartości kątów
atomy eteru B oznaczone ', dopełnienie cząsteczki ~

O(1)-C(9)-1	1.421(4)
O(1)-C(2)	1.427(4)
C(2)-C(3)	1.487(5)
C(3)-O(4)	1.430(4)
O(4)-C(5)	1.425(4)
C(5)-C(6)	1.492(5)
C(6)-O(7)	1.427(4)
O(7)-C(8)	1.421(4)
C(8)-C(9)	1.505(5)
C(9)-O(1)-1	1.421(4)
O(1')-C(2')	1.418(4)
O(1')-C(9')-2	1.430(4)
C(2')-C(3')	1.494(5)
C(3')-O(4')	1.428(4)
O(4')-C(5')	1.430(4)
C(5')-C(6')	1.490(5)
C(6')-O(7')	1.423(4)
O(7')-C(8')	1.417(4)
C(8')-C(9')	1.491(5)
C(9')-O(1')-2	1.430(4)
O(1G)-N(2G)	1.404(4)
O(1G)-N(5G)	1.408(3)
N(2G)-C(3G)	1.305(4)
C(3G)-N(1G')	1.376(4)
C(3G)-C(4G)	1.435(4)
C(4G)-N(5G)	1.303(4)
C(4G)-N(2G')	1.363(4)

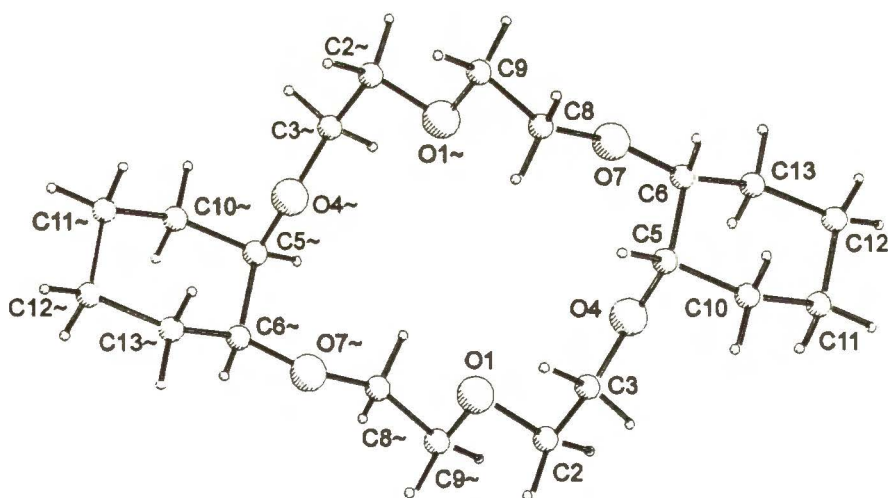
C(9)-1-O(1)-C(2)	112.5(2)
O(1)-C(2)-C(3)	108.2(3)
O(4)-C(3)-C(2)	110.7(3)
C(5)-O(4)-C(3)	111.2(3)
O(4)-C(5)-C(6)	110.5(3)
O(7)-C(6)-C(5)	109.7(3)
C(8)-O(7)-C(6)	112.5(2)
O(7)-C(8)-C(9)	108.8(3)
O(1)-1-C(9)-C(8)	108.8(3)
C(2)-O(1')-C(9')-2	112.0(2)
O(1')-C(2')-C(3')	108.9(3)
O(4')-C(3')-C(2')	108.3(3)
C(3')-O(4')-C(5')	112.6(2)
O(4')-C(5')-C(6')	108.4(3)
O(7')-C(6')-C(5')	109.9(3)
C(8')-O(7')-C(6')	111.7(2)
O(7')-C(8')-C(9')	109.6(3)
O(1')-2-C(9')-C(8')	109.3(2)
N(2G)-O(1G)-N(5G)	110.2(2)
C(3G)-N(2G)-O(1G)	105.5(2)
N(2G)-C(3G)-N(1G')	124.8(3)
N(2G)-C(3G)-C(4G)	109.3(3)
N(1G')-C(3G)-C(4G)	125.9(3)
N(5G)-C(4G)-N(2G')	125.1(3)
N(5G)-C(4G)-C(3G)	109.7(2)
N(2G')-C(4G)-C(3G)	125.0(3)
C(4G)-N(5G)-O(1G)	105.3(2)

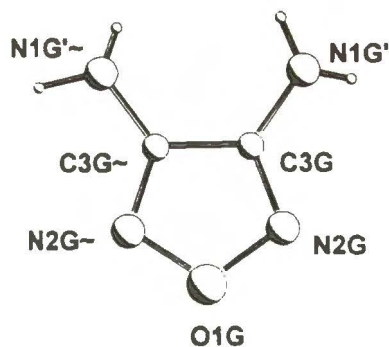
operacje symetrii:

~1 -x,-y,-z ~2 -x+1,-y,-z+1

3.4. Kompleks IV *cis-anti-cis*-dicykloheksano-18-korona-6*3,4-diaminofurazan (1:1)

Kompleks został otrzymany podobnie jak poprzednie, z tą tylko różnicą, że rekrytalizację przeprowadzono z czystego metanolu. Po zamontowaniu kryształu na główce dyfraktometru (KM4 (MoK α)) znaleziono 52 refleksy $9 < 2\theta < 33$, na podstawie których wyznaczono parametry komórki. Kontrole orientacji i intensywności przeprowadzono jak w poprzednich przypadkach. Po skończonym pomiarze i dokonanych korektach (czynnik Lp) ustalono - na podstawie wygaszeń - grupę przestrzenną na I2/a i w tej grupie rozwiązano strukturę (metody bezpośrednie SHELXS-86). Następnie dokonano przekształcenia uzyskanych wyników do standardowej grupy C2/c (macierz transformacji -1 0 1 0 1 0 0) i uściślano pełnomacierzową metodą najmniejszych kwadratów (SHELXL-93). Tabela 7 zawiera dane odnoszące się do tej właśnie grupy. Atomy wodoru znaleziono i udokładniono w taki sam sposób jak poprzednio. W efekcie uzyskano końcową wartość $R = 0.047$ [2500 refl. $F_o \geq 4\sigma(F_o)$] przy maksymalnych błędach dla wiązań 0.003 \AA , a dla kątów 0.2° . Molekuła eteru koronowego zajmuje pozycje wokół środka symetrii, co pozwala na udokładnienie tylko połowy cząsteczki - podobnie jak leżącego na osi dwukrotnej (przechodzącej przez atom tlenu i środek wiązania C=C) gościa. Na Rysunku 7 atomy symetrycznie zależne zostały oznaczone symbolem ~.





Rysunek 7

Układ kątów torsyjnych: $ag^-ag^-g^-aag^+aag^+ag^+g^+aag^-a$ odpowiada konformacji C_i . Kąty typu *anti* mieszczą się w przedziale 163-178 a *gauche* 53-71°. Odległości pomiędzy sąsiednimi tlenami przyjmują wartości od 2.846(2) do 2.921(1)Å. Bardziej zróżnicowane są dystanse pomiędzy "przekątnymi" tlenami (oddzielonymi fragmentem $-C_2H_4-O-C_2H_4-$), wynoszące 5.602(2) dla O4-O7~, podczas gdy dla pozostałych ok. 4.6Å oraz między tlenami symetrycznymi: O1-O1~ = 4.465(2), a pozostałe nieco ponad 6.2Å. Wychylenia atomów O z płaszczyzny [O₆] nie przekraczają 0.08Å. Pomędzy eterem i cząsteczką furazanu znaleziono dwa kontakty typu wiązania wodorowego:

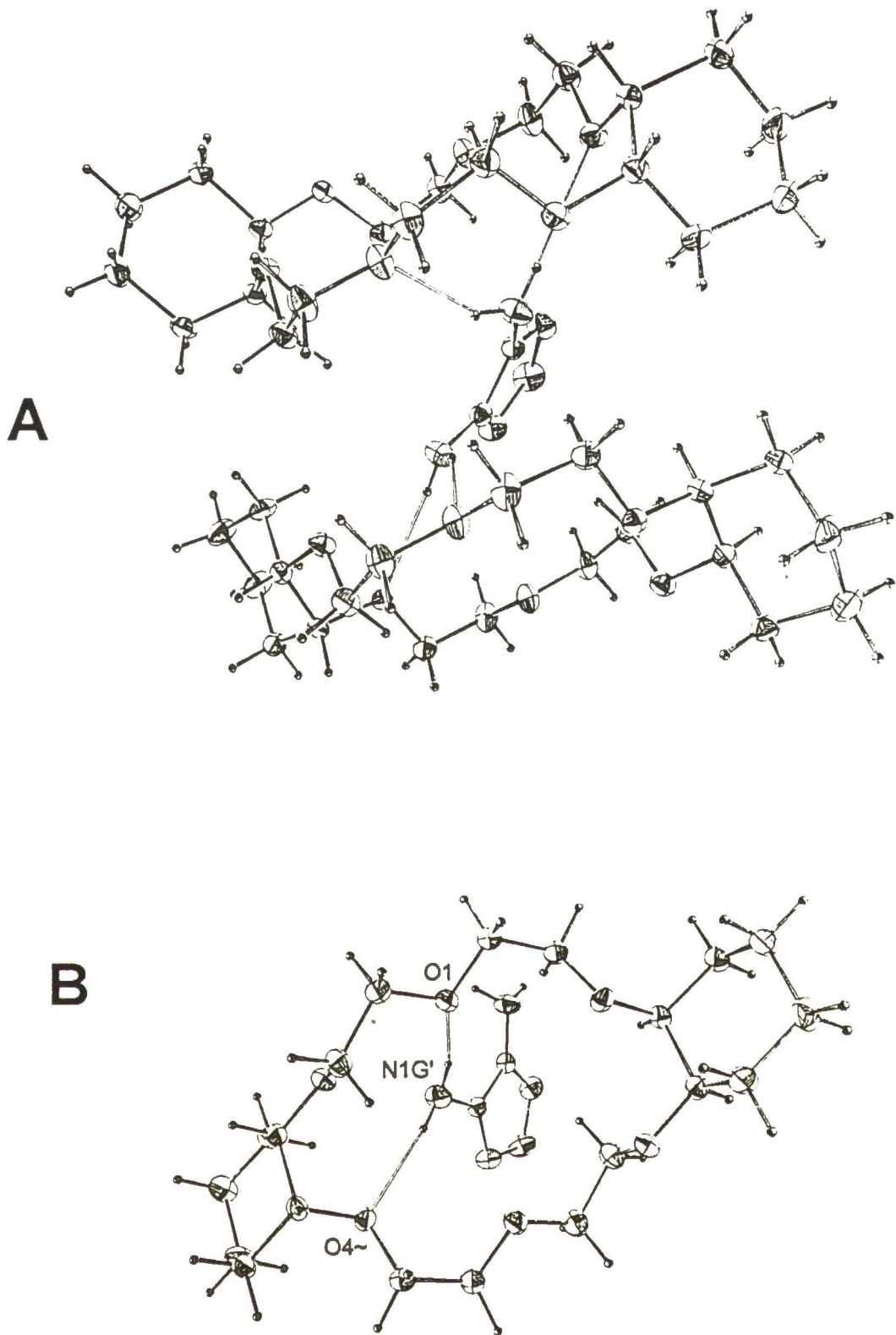
Wiązania wodorowe:

D-H....A	D....A	H...A	kąt D-H-A
N1G'-H11..O1	3.191(2)	2.38(2)	152(2)
N1G'-H12..O4~	3.269(2)	2.44(3)	171(2)

Po uwzględnieniu symetrii otrzymuje się obraz łańcucha zbudowanego naprzemiennie z obu komponentów



w którym zarówno G jak i H są "jednostronne". Donorowy atom N1G' znajduje się 2.197(2)Å nad płaszczyzną [O₆], a kąt C3G-N1G'...[O₆] wynosi 142.1(1)°.



Rysunek 8
A - fragment H-G-H, B - schemat wiązań wodorowych

Tabela 7
Kompleks IV - pełne dane krystalograficzne

Wzór sumaryczny	$C_{22}H_{40}N_4O_7$
Masa cząsteczkowa	472.58
Grupa przestrzenna	C2/c
Parametry komórki	
a [Å]	21.212(4)
b	9.380(2)
c	13.049(3)
β [°]	108.61(3)
V [Å ³]	2460.6(9)
Z	4
F(000)	1024
d_{calc} [g·cm ³]	1.276
μ [mm ⁻¹]	0.095
maksymalne 2θ [°]	70.2
zakres h,k,l	-34 34, 0 15, 0 20
Mod skanowania	ω - 2θ
Liczba refleksów	
zmierzonych	5550
niezależnych	5354
w proc. udokładniania	5337
Liczba parametrów	230
R ^a	0.047
R _w ^b	0.119
Wagi a, b	0.066, 0.690
S	1.038
$\Delta\rho$ [e·Å ⁻³]	+0.39 -0.36

a) konwencjonalne R obliczane dla F ($F > 4\sigma(F_0)$)

b) R_w obliczone dla F^2

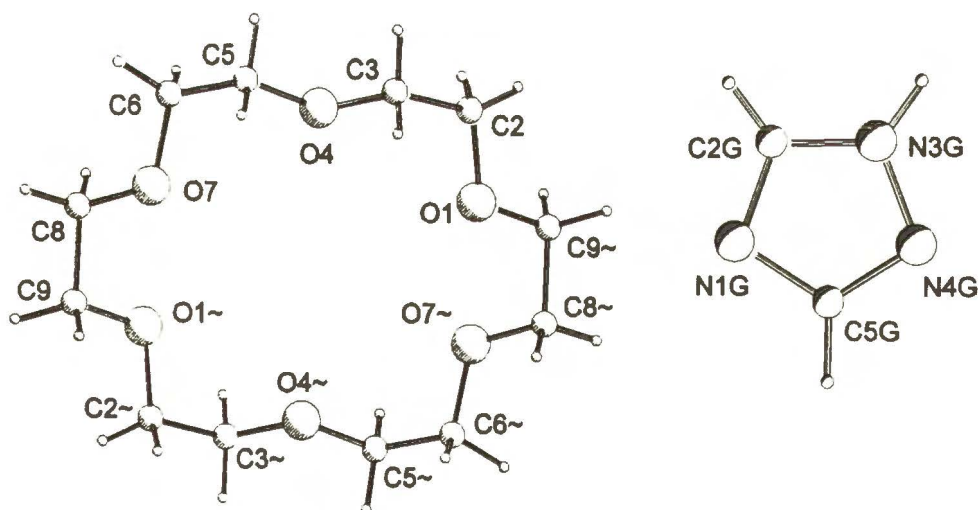
$$w = 1/[s^2(F_0^2) + (aP)^2 + bP] \quad P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$$

Tabela 8
Kompleks IV - długości wiązań i wartości kątów

O(1)-C(2)	1.430(2)
O(1)-C(9)~1	1.432(2)
C(2)-C(3)	1.511(2)
C(3)-O(4)	1.437(2)
O(4)-C(5)	1.437(2)
C(5)-C(6)	1.539(2)
C(5)-C(10)	1.542(2)
C(6)-O(7)	1.432(2)
C(6)-C(13)	1.531(2)
O(7)-C(8)	1.427(2)
C(8)-C(9)	1.512(2)
C(9)-O(1)~1	1.432(2)
C(10)-C(11)	1.533(2)
C(11)-C(12)	1.539(2)
C(12)-C(13)	1.536(2)
O(1G)-N(2G)	1.418(2)
O(1G)-N(2G)~2	1.418(2)
N(2G)-C(3G)	1.315(2)
C(3G)-N(1G)	1.370(2)
C(3G)-C(3G)~2	1.463(3)
C(2)-O(1)-C(9)~1	110.75(12)
O(1)-C(2)-C(3)	109.78(13)
O(4)-C(3)-C(2)	109.01(13)
C(3)-O(4)-C(5)	112.42(11)
O(4)-C(5)-C(6)	108.00(11)
O(4)-C(5)-C(10)	112.34(12)
C(6)-C(5)-C(10)	109.48(12)
O(7)-C(6)-C(13)	106.31(11)
O(7)-C(6)-C(5)	114.42(11)
C(13)-C(6)-C(5)	111.95(12)
C(8)-O(7)-C(6)	114.18(11)
O(7)-C(8)-C(9)	109.38(13)
O(1)~1-C(9)-C(8)	109.96(12)
C(11)-C(10)-C(5)	112.28(13)
C(10)-C(11)-C(12)	110.7(2)
C(13)-C(12)-C(11)	110.67(14)
C(6)-C(13)-C(12)	111.02(13)
N(2G)-O(1G)-N(2G)~2	110.9(2)
C(3G)-N(2G)-O(1G)	105.20(13)
N(2G)-C(3G)-N(1G)	124.78(14)
N(2G)-C(3G)-C(3G)~2	109.36(9)
N(1G)-C(3G)-C(3G)~2	125.71(9)
operacje symetrii:	
~1 -x+1,-y,-z+1	~2 -x+1,y,-z+1/2

3.5. Kompleks V 18-korona-6*1,2,4-1H-triazol (1:2)

Kompleks otrzymano rozpuszczając w 15 ml acetonu po 2 mmole eteru koronowego i triazolu, a następnie pozostawiając tak otrzymany roztwór do krystalizacji. Otrzymane kryształy przemyto mieszaniną aceton-heksan 1:1 i rekrytalizowano z benzenu. Parametry komórki zostały znalezione na podstawie 97 refleksów $8 < 2\theta < 32$. Pomiar wykonano przy użyciu dyfraktometru KM4 (MoK α), mierząc okresowo 3 refleksy kontrolne. Struktura została rozwiązana przy użyciu metod bezpośrednich (SHELXS-86). Pewne wątpliwości powstały przy próbie ustalenia, który z atomów w pierścieniu pięcioczłonowym jest atomem azotu, a który węgla. Początkowo udokładniano więc wszystkie jako węgle, aby następnie - po zlokalizowaniu atomów wodoru i analizie krótkich kontaktów z cząsteczką eteru dokonać odpowiedniego przypisania. Atomy wodoru 18-korona-6 zostały umieszczone w pozycjach obliczonych, a w dalszej kolejności również udokładniane. Eter zajmował pozycje wokół centrum symetrii, uściślano więc pozycje tylko połowy atomów makrocyklu. Stosując pełnomacierzową metodę najmniejszych kwadratów uzyskano końcowe $R = 0.042$ (1488 refl. $F_o \geq 4\sigma(F_o)$). Maksymalny błąd dla długości wiązań wynosi 0.003Å, a dla kątów 0.2°. Tabele 8 i 9 zawierają dane dotyczące pomiaru, udokładniania i geometrii obu cząsteczek. Przyjęta numeracja pokazana jest na Rysunku 9.



Rysunek 9

Symetrycznie zależne atomy w cząsteczce eteru oznaczono ~

Pierścień 18-korona-6 przyjmuje konformację D_{3d} (kąty *anti* 169-179°, *gauche* 69-72°). Wychylenia atomów tlenu z płaszczyzny $[O_6]$ wynoszą ok. 0.2Å. Różnice w odległościach między sąsiednimi tlenami są niewielkie (od 2.829(2) do 2.893(2)Å), symetryczne tleny oddalone są od siebie w granicach: 5.327(3) [O4-O4~], 5.805(4)Å [O1-O1~]. Powstający kompleks jest oczywiście centrosymetryczny. Każda z dwóch cząsteczek gościa łączy się z eterem dzięki 2 wiązaniom wodorowym:

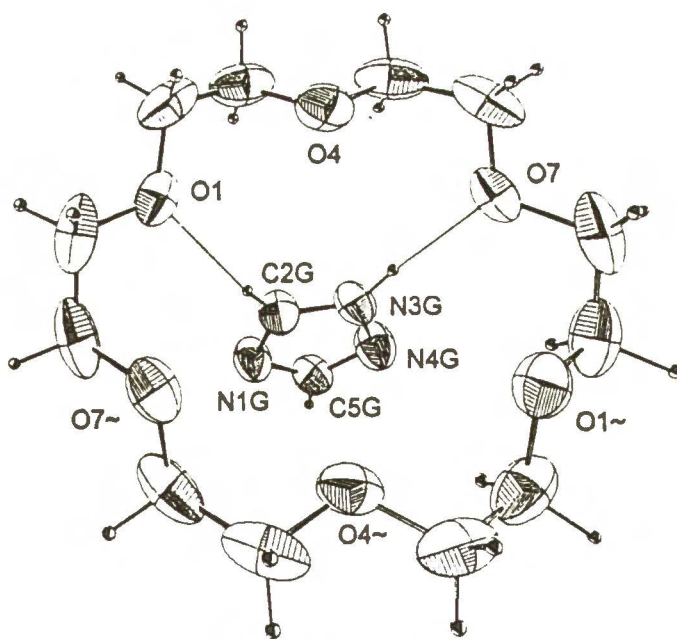
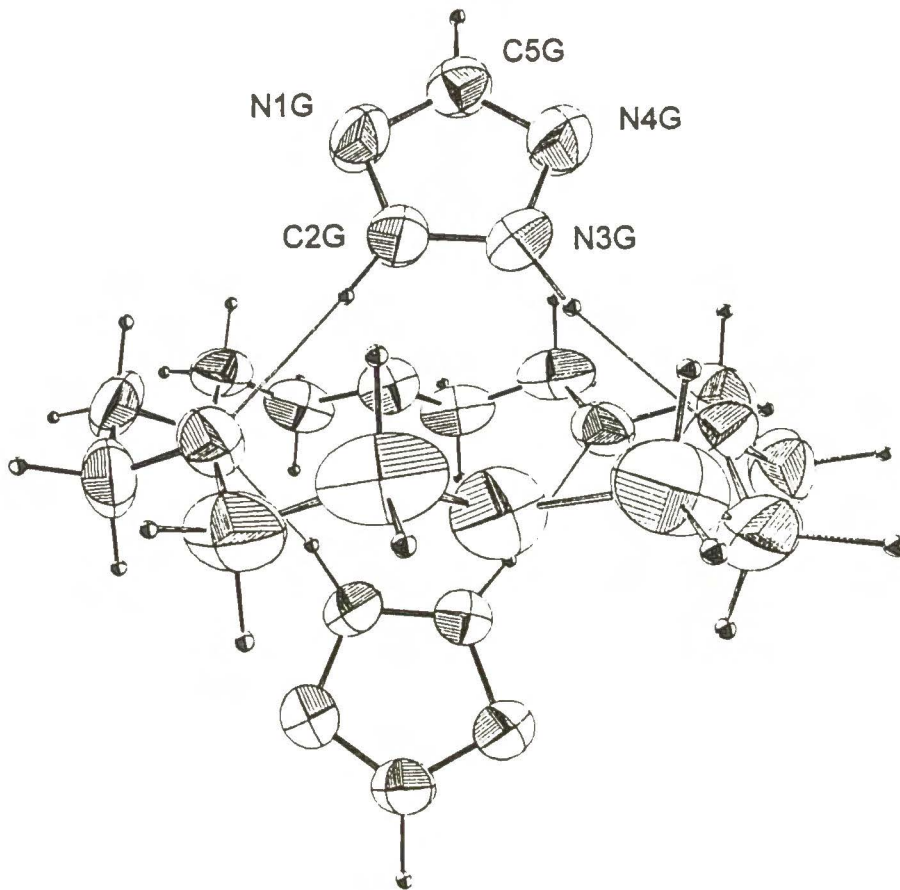
D-H...A	D...A	H...A	kąť D-H-A
C2G-H2..O1	3.192(2)	2.31(2)	167(2)
N3G-H3..O7	2.870(2)	1.96(2)	170(2)

co jest widoczne na Rysunku 10. Węgiel C2G i azot N3G znajdują się w odległości od płaszczyzny $[O_6]$ równej odpowiednio 2.224(3) i 2.161(3)Å, a kąť między płaszczyzną pierścienia pięcioczłonowego a $[O_6]$ wynosi 118.60(9)°. W strukturze istnieje również bardzo słabe oddziaływanie gość-gość :

D-H...A	D...A	H...A	kąť D-H-A
C5G-H5..N1G*	3.506(3)	2.67(2)	142(1)

*-druga cząsteczka triazolu

prowadzące do powstania centrosymetrycznego dimeru.



Rysunek 10
Budowa fragmentu G-H-G i układ wiązań wodorowych

Tabela 9
Kompleks V - pełne dane krystalograficzne

Wzór sumaryczny	$C_{16}H_{30}N_6O_6$
Masa cząsteczkowa	402.46
Grupa przestrzenna	$P\bar{1}$
Parametry komórki	
a [Å]	8.428(3)
b	8.691(4)
c	8.877(2)
α [°]	68.92(3)
β	59.73(3)
γ	77.34(4)
V [Å ³]	523.4(3)
Z	2
F(000)	216
d_{calc} [g·cm ⁻³]	1.277
μ [mm ⁻¹]	0.098
maksymalne 2θ [°]	70.2
zakres h,k,l	-12 0, -13 13, -12 12
Mod skanowania	$\omega-2\theta$
Liczba refleksów	
zmierzonych	4731
niezależnych	4474
w proc. udokładnienia	4461
Liczba parametrów	187
R^a	0.043
R_w^b	0.175
Wagi a, b	0.073, 0.0
S	1.022
$\Delta\rho$ [e·Å ⁻³]	+0.17 -0.15
a) konwencjonalne R obliczane dla F ($F > 4\sigma(F_0)$)	
b) R_w obliczone dla F^2	
$w = 1/[s^2(F_0^2) + (aP)^2 + bP]$ $P = (F_0^2 + 2Fc^2)/3$	

Tabela 10
Kompleks V - długości wiązań i wartości kątów

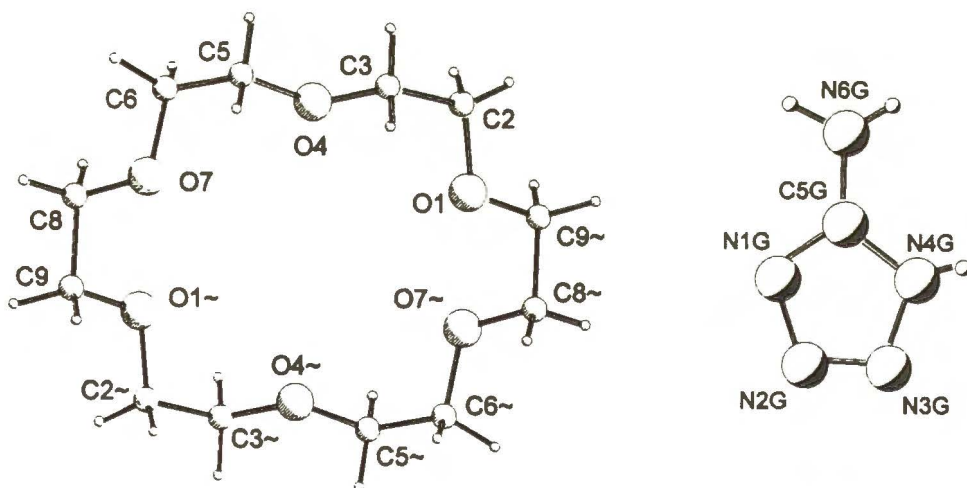
O(1)-C(9)-1	1.407(2)
O(1)-C(2)	1.416(2)
C(2)-C(3)	1.487(3)
C(3)-O(4)	1.404(2)
O(4)-C(5)	1.419(2)
C(5)-C(6)	1.481(3)
C(6)-O(7)	1.413(2)
O(7)-C(8)	1.428(2)
C(8)-C(9)	1.481(3)
C(9)-O(1)-1	1.407(2)
N(1G)-C(2G)	1.318(2)
N(1G)-C(5G)	1.328(2)
C(2G)-N(3G)	1.307(2)
N(3G)-N(4G)	1.349(2)
N(4G)-C(5G)	1.301(2)
C(9)-1-O(1)-C(2)	113.2(2)
O(1)-C(2)-C(3)	109.0(2)
O(4)-C(3)-C(2)	109.7(2)
C(3)-O(4)-C(5)	112.7(2)
O(4)-C(5)-C(6)	109.4(2)
O(7)-C(6)-C(5)	109.8(2)
C(6)-O(7)-C(8)	113.7(2)
O(7)-C(8)-C(9)	109.3(2)
O(1)-1-C(9)-C(8)	108.0(2)
C(2G)-N(1G)-C(5G)	102.09(13)
N(3G)-C(2G)-N(1G)	110.58(14)
C(2G)-N(3G)-N(4G)	109.75(13)
C(5G)-N(4G)-N(3G)	101.83(13)
N(4G)-C(5G)-N(1G)	115.75(14)

operacje symetrii:

$\sim 1 -x+1, -y, -z$

3.6. Kompleks VI 18-korona-6*5-amino-tetrazol (1:2)

Kryształy kompleksu zostały otrzymane przez rozpuszczenie równomolowych ilości eteru i tetrazolu w metanolu w temp ok. 60°C i schłodzenie tak uzyskanego roztworu. Preparat rekrytalizowano z mieszaniny benzen:metanol (1:1). Parametry komórki określono na podstawie 56 refleksów ($11 < 2\theta < 31$). Pomiar przeprowadzono za pomocą dyfraktometru KM4 (MoK α). Kontrolę orientacji i intensywności wykonywano jak poprzednio, podobnie jak i poprawkę na czynnik Lorentza-polaryzacyjny. Użycie metod bezpośrednich pozwoliło na rozwiązanie struktury w grupie P1. Po wstępnym udokładnieniu (pełnomacierzowa metoda najmniejszych kwadratów) znaleziono atomy wodoru cząsteczki tetrazolu, których pozycje obok obliczonych teoretycznie pozycji wodorów grup CH₂ wstawiono do dalszych obliczeń. W końcowej fazie udokładniano izotropowo wszystkie wodory otrzymując $R = 0.045$ dla 2262 refleksów o $F_o \geq 4\sigma(F_o)$ (maksymalna wartość e.s.d. dla wiązań - 0.004Å, dla kątów 0.2°). Pozostałe dane krystalograficzne zawarte są w Tablicy 12. Struktura zawiera dwie symetrycznie niezależne połówki eteru koronowego A i B (cząsteczka 18-korona-6 leży wokół centrum symetrii) oraz dwie niezależne molekuly tetrazolu (również oznaczane A i B). Sposób numeracji pokazany jest na Rysunku 11 - atomy cząsteczki B oznaczane są dodatkowo znakiem '~', a stanowiące dopełnienie do pełnego makrocyklu ~. Oznaczenie '~' stosowano również w przypadku drugiej cząsteczki tetrazolu.



Rysunek 11

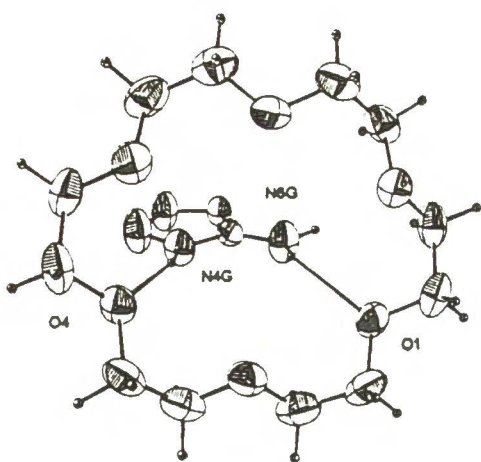
Konformacje pierścienia eteru A i B są różne. Cząsteczka A przyjmuje konformacje D_{3d} (*anti*: 171-179, *gauche*: 65-71°) podczas gdy B - C_1 (*anti*: 163-175 *gauche*: 57-73°). Odchylenia atomów tlenu od płaszczyzny [O₆] dla B nie przekraczają 0.12 Å (od 0.100(2)-O4' do 0.116(2) Å-O7'), w molekuale A są nieco większe (od 0.151(2)-O4 do 0.247(2) Å-O7). Odległości między sąsiednimi tlenami w obu makrocyklach oscylują wokół wartości 2.8 Å, długości przekątnych zbliżone do siebie w cząsteczce A (5.233(2) O7-O7~ - 5.861(2) O4-O4~) wykazują większą dysproporcję w przypadku B (5.168(2) O1'-O1'~ - 6.444(2) Å O4'- O4'~). Znalaziono szereg wiązań wodorowych, które odpowiadają za trwałość dwóch niezależnych łańcuchów zbudowanych podobnie: naprzemiennie z cząsteczek eteru i dimeru składającego się z molekuł tetrazolu. W skład pierwszego łańcucha wchodzi cząsteczki A (gościa i gospodarza), w skład drugiego - B.

Wiązania wodorowe:

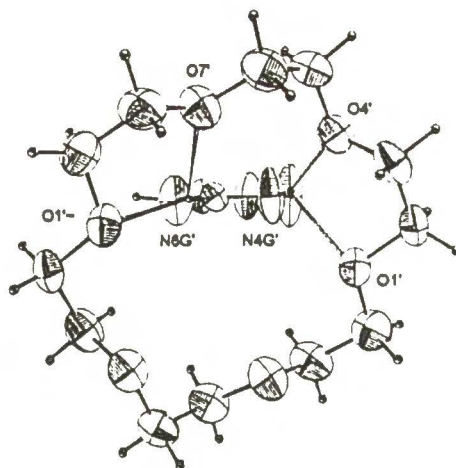
D-H...A	D...A	H...A	kąt D-H-A
pierwszy łańcuch			
N4G-H4..O4	2.801(2)	2.09(3)	160(3)
N6G-H1..O1	2.985(3)	2.32(3)	139(2)
N6G-H2..N1G*	2.998(2)	2.10(3)	170(3)
drugi łańcuch			
N4G'-H4'..O1'	3.051(3)	2.50(3)	139(3)
N4G'-H4'..O4'	2.872(4)	2.26(4)	151(3)
N6G'-H2'..O7'	3.171(4)	2.51(3)	140(2)
N6G'-H1'..N1G'*	3.008(3)	2.15(2)	175(3)

* oznacza atom z drugiej cząsteczki dimeru G=G

Rysunek 12 przedstawia sposób kompleksowania tetrazolu w obu łańcuchach (12A i 12B) oraz fragment pierwszego łańcucha zawierający dimer. Odległość donorowego atomu azotu do płaszczyzny [O₆] waha się w granicach 2.37-2.57 Å.

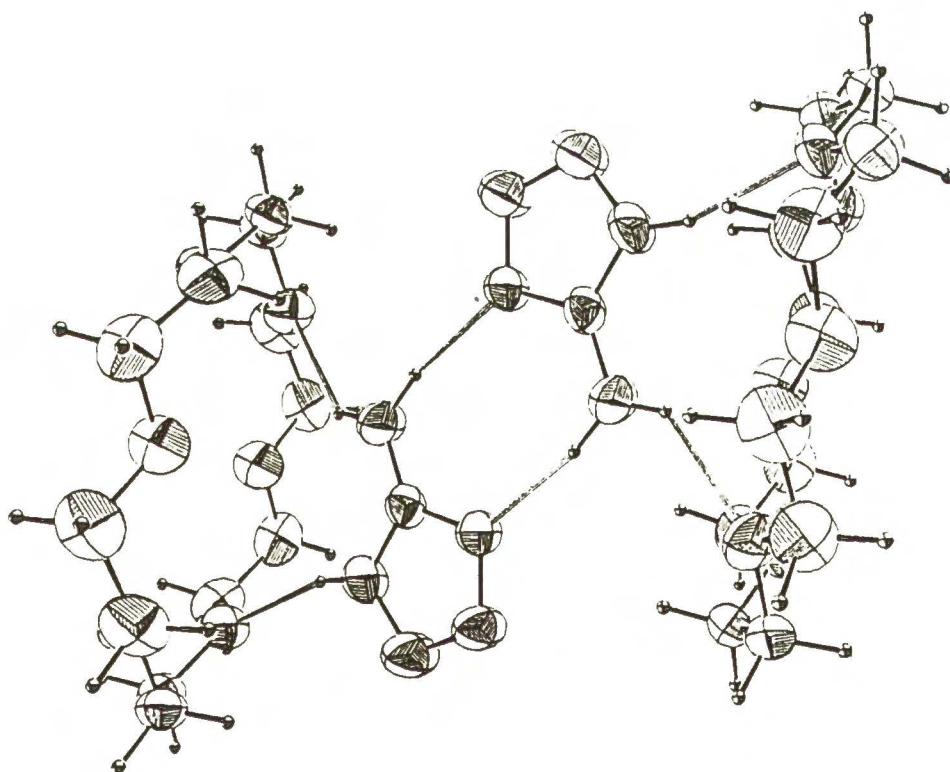


A



B

C



Rysunek 12
A,B - oddziaływanie gość - gospodarz w obu łańcuchach
C - fragment pierwszego łańcucha

Tabela 11
Kompleks VI - pełne dane krystalograficzne

Wzór sumaryczny	$C_{14}H_{28}N_{10}O_6$
Masa cząsteczkowa	432.44
Grupa przestrzenna	$P\bar{1}$
Parametry komórki	
a [Å]	8.977(2)
b	10.409(3)
c	13.717(6)
α [°]	69.22(4)
β	88.90(3)
γ	66.64(3)
V [Å ³]	1089.1(6)
Z	2
F(000)	485
d_{calc} [g·cm ⁻³]	1.357
μ [mm ⁻¹]	1.060
maksymalne 2θ [°]	60.0
zakres h,k,l	-11 11, -12 12, -18 0
Mod skanowania	ω -2 θ
Liczba refleksów	
zmierzonych	6262
niezależnych	6031
w proc. udokładnienia	6014
Liczba parametrów	367
R ^a	0.045
R _w ^b	0.173
Wagi a, b	0.086, 0.0
S	0.908
$\Delta\rho$ [e·Å ⁻³]	+0.43 -0.22
a) konwencjonalne R obliczane dla F (F>4 σ (F _o))	
b) R _w obliczone dla F ²	
$w = 1/[s^2(F_o^2)+(aP)^2+bP]$ $P = (F_o^2+2F_c^2)/3$	

Tabela 12

Kompleks VI - długości wiązań i wartości kątów

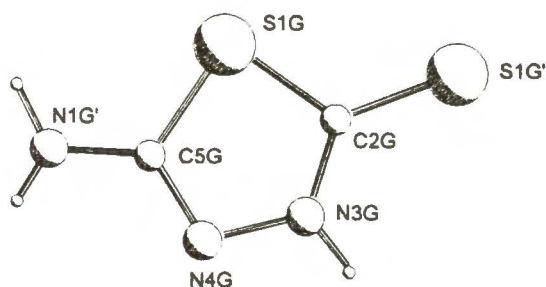
O(1)-C(9)-1	1.408(3)
O(1)-C(2)	1.417(3)
C(2)-C(3)	1.481(3)
C(3)-O(4)	1.418(3)
O(4)-C(5)	1.410(3)
C(5)-C(6)	1.486(4)
C(6)-O(7)	1.419(3)
O(7)-C(8)	1.417(3)
C(8)-C(9)	1.485(4)
C(9)-O(1)-1	1.408(3)
O(1')-C(9')-2	1.404(3)
O(1')-C(2)	1.422(3)
C(2')-C(3')	1.498(3)
C(3')-O(4')	1.404(3)
O(4')-C(5')	1.435(3)
C(5')-C(6')	1.506(3)
C(6')-O(7')	1.405(3)
O(7')-C(8')	1.417(3)
C(8')-C(9')	1.484(4)
C(9')-O(1')-2	1.404(3)
N(1G)-C(5G)	1.315(2)
N(1G)-N(2G)	1.363(2)
N(2G)-N(3G)	1.267(3)
N(3G)-N(4G)	1.354(3)
N(4G)-C(5G)	1.321(3)
C(5G)-N(6G)	1.333(3)
N(1G')-C(5G')	1.304(2)
N(1G')-N(2G')	1.352(2)
N(2G')-N(3G')	1.262(3)
N(3G')-N(4G')	1.354(3)
N(4G')-C(5G')	1.302(3)
C(5G')-N(6G')	1.334(3)
C(9)-1-O(1)-C(2)	112.9(2)
O(1)-C(2)-C(3)	108.1(2)
O(4)-C(3)-C(2)	109.0(2)
C(5)-O(4)-C(3)	113.1(2)
O(4)-C(5)-C(6)	109.3(2)
O(7)-C(6)-C(5)	109.5(2)
C(8)-O(7)-C(6)	112.4(2)
O(7)-C(8)-C(9)	109.7(2)
O(1)-1-C(9)-C(8)	109.3(2)
C(9')-2-O(1')-C(2')	113.6(2)
O(1')-C(2')-C(3')	108.4(2)
O(4')-C(3')-C(2')	108.6(2)
C(3')-O(4')-C(5')	114.2(2)
O(4')-C(5')-C(6')	113.6(2)
O(7')-C(6')-C(5')	109.8(2)
C(6')-O(7')-C(8')	112.2(2)
O(7')-C(8')-C(9')	110.5(2)
O(1')-2-C(9')-C(8')	108.6(2)
C(5G)-N(1G)-N(2G)	105.7(2)
N(3G)-N(2G)-N(1G)	111.1(2)
N(2G)-N(3G)-N(4G)	106.3(2)
C(5G)-N(4G)-N(3G)	108.7(2)
N(1G)-C(5G)-N(4G)	108.3(2)
N(1G)-C(5G)-N(6G)	125.4(2)
N(4G)-C(5G)-N(6G)	126.3(2)
C(5G')-N(1G')-N(2G')	106.0(2)
N(3G')-N(2G')-N(1G')	110.8(2)
N(2G')-N(3G')-N(4G')	105.9(2)
C(5G')-N(4G')-N(3G')	108.9(2)
N(4G')-C(5G')-N(1G')	108.4(2)
N(4G')-C(5G')-N(6G')	124.9(2)
N(1G')-C(5G')-N(6G')	126.6(2)

operacje symetrii:

~1 -x,-y+2,-z ~2 -x+1,-y,-z+1

3.7. Kompleks VII 18-korona-6*5-amino-1,3,4-tiodiazol-2-tiol (1:2)

Kryształy otrzymane zostały w sposób analogiczny jak w przypadku kompleksu VI z tą różnicą, że rekrytalizację przeprowadzono z metanolu. Wyściowy materiał zawierał 3 różne typy kryształów o różnym wyglądzie. Do pomiaru dyfraktometrycznego wybrano kryształy w kształcie bloków. Po wyznaczeniu komórki elementarnej (51 refleksów, z zakresu $7 < 2\theta < 32$) wykonano pomiar w sposób analogiczny do opisanych poprzednio (KM4 (MoK α)). Dla dwóch pozostałych typów kryształów uzyskano identyczne parametry komórki elementarnej jak dla mierzonego preparatu. Po wprowadzeniu poprawki na czynnik Lorentza-polaryzacyjny rozwiązano strukturę w grupie $P\bar{1}$ za pomocą metod bezpośrednich, a następnie udokładniano pełnomacierzową metodą najmniejszych kwadratów. W efekcie uzyskano dokładną pozycję molekuly diazolu, natomiast udokładnianie położeń atomów eteru koronowego (leżącego wokół centrum symetrii) nie dawało tak dobrych rezultatów. W szczególności posiadały one duże czynniki temperaturowe. Sugerowało to występowanie eteru w dwóch bliskich sobie pozycjach. Ponowne wykonanie udokładniania izotropowego, w którym makrocykl traktowano jako układ sztywny oraz dokładna analiza pików otrzymanych z mapy różnicowej Fouriera pozwoliła znaleźć obydwie pozycje eteru, związane ze sobą za pomocą obrotu 18-korona-6 wokół osi do niego prostopadłej i przechodzącej przez centrum symetrii (o kąt ok. 10°) (Rysunek 14). Obie cząsteczki, z atomami wodoru w pozycjach obliczonych, były następnie udokładniane izotropowo (atomy diazolu anizotropowo). Uzyskano stosunek obsadzeń 60/40. Końcowa wartość R wynosi 0.059. Tabela 13 zawiera pełne dane krystalograficzne, kąty i długości wiązań zebrano w Tabeli 14. Cząsteczkę eteru numerowano jak poprzednio (zaczynając od O1, a kończąc na C9 - atomy stanowiące dopełnienie do całego pierścienia oznaczano ~ - druga cząsteczka dodatkowo oznaczona jest literą A), schemat numeracji diazolu znajduje się na Rysunku 13.



Rysunek 13

Układ kątów torsyjnych makrocyklu odpowiada konformacji D_{3d} przy wartościach kątów *anti* mieszczących się w granicach $171.2(7)$ - $179.9(7)^\circ$ [$171.(1.)$ - $177.8(9)^\circ$ dla A], a *gauche* $65.0(8)$ - $72.8(9)^\circ$ [$70.(1.)$ - $74.(1.)^\circ$ dla A]. Odchylenia atomów tlenu od płaszczyzny $[O_6]$ mieszczą się w granicach 0.2 - 0.3\AA , odległości pomiędzy sąsiednimi tlenami zawarte są w przedziale $2.82(1)$ - $2.94(1)\text{\AA}$, a wartości przekątnych: $5.60(1)$ - $5.74(1)\text{\AA}$. Oddziaływanie gość-gospodarz oparte jest na dwóch wiązaniach wodorowych:

D-H...A	D...A	H...A	kąt D-H-A
N1G'-H12..O4	2.965(9)	2.07(6)	162(4)
N1G'-H11..O7~	3.006(9)	2.20(6)	173(5)
cząsteczka A			
N1G'-H12..O4A	3.03(1)	2.10(6)	175(4)
N1G'-H11..O7A~	2.92(1)	2.13(6)	166(4)

Znaleziono również wiązanie odpowiedzialne za powstanie centrosymetrycznego dimeru zbudowanego z cząsteczek gościa:

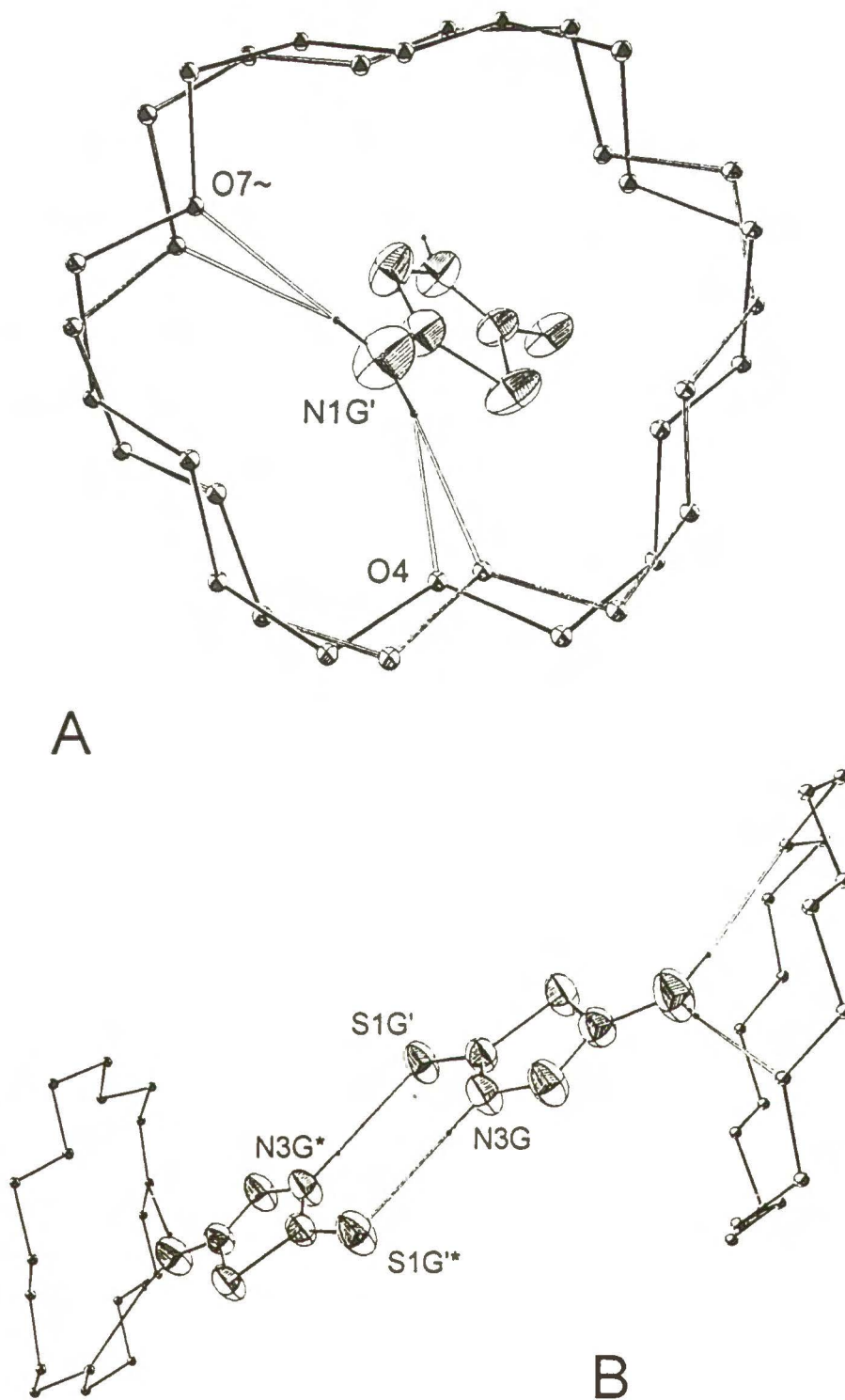
D-H...A	D...A	H...A	kąt D-H-A
N3G-H3..S1G'*	3.307(5)	2.40(6)	177(4)

* atom drugiej molekuly diazolu (-x, 1-y, -z)

Fragment powstałego w ten sposób łańcucha o schemacie:



pokazany jest na Rysunku 14. Kąt pomiędzy płaszczyznami pierścienia pięcioczłonowego i $[O_6]$ wynosi $57.1(1)^\circ$ [$57.3(1)$], a odległość N1G'- O_6 - $1.654(5)\text{\AA}$ [$1.648(5)$].



Rysunek 14
A - schemat wiązania gość - gospodarz, B - fragment łańcucha
atomy wodoru w makrocyklu zostały pominięte

Tabela 13
Kompleks VII - pełne dane krystalograficzne

Wzór sumaryczny	$C_{16}H_{28}N_6O_6S_4$
Masa cząsteczkowa	528.70
Grupa przestrzenna	$P\bar{1}$
Parametry komórki	
a [Å]	8.738(2)
b	8.968(3)
c	9.315(3)
α [°]	85.01(3)
β	65.59(3)
γ	83.20(2)
V [Å ³]	659.4(3)
Z	2
F(000)	280
d_{calc} [g·cm ⁻³]	1.336
μ [mm ⁻¹]	0.401
maksymalne 2θ [°]	60.1
zakres h,k,l	-11 11, -12 12, -12 0
Mod skanowania	ω - 2θ
Liczba refleksów	
zmierzonych	4063
niezależnych	3842
w proc. udokładnienia	3835
Liczba parametrów	149
R ^a	0.059
R _w ^b	0.192
Wagi a, b	0.0918, 0.0
S	0.833
$\Delta\rho$ [e·Å ⁻³]	+0.44 -0.48
a) konwencjonalne R obliczane dla F ($F > 4\sigma(F_0)$)	
b) R _w obliczone dla F ²	
$w = 1/[s^2(F_0^2) + (aP)^2 + bP]$ $P = (F_0^2 + 2Fc^2)/3$	

Tabela 14
Kompleks VII - długości wiązań i wartości kątów

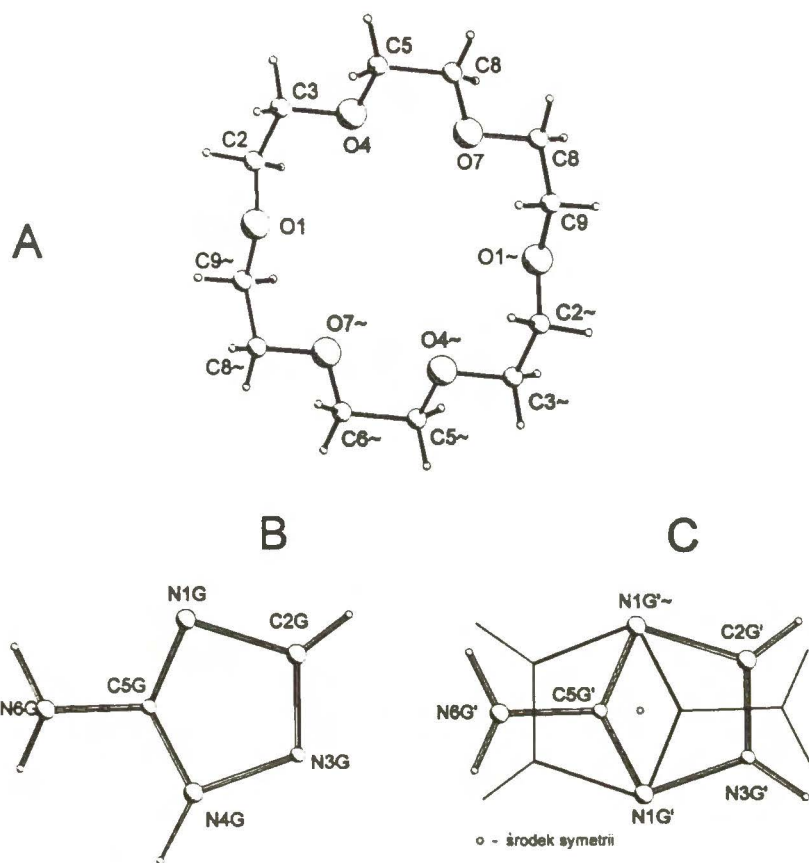
O(1)-C(9)-1	1.421(3)
O(1)-C(2)	1.421(3)
C(2)-C(3)	1.471(3)
C(3)-O(4)	1.420(3)
O(4)-C(5)	1.420(3)
C(5)-C(6)	1.471(3)
C(6)-O(7)	1.421(3)
O(7)-C(8)	1.420(3)
C(8)-C(9)	1.472(3)
C(9)-O(1)-1	1.421(3)
O(1A)-C(2A)	1.421(5)
O(1A)-C(9A)	1.423(5)
C(2A)-C(3A)	1.471(5)
C(3A)-O(4A)	1.426(5)
O(4A)-C(5A)	1.418(5)
C(5A)-C(6A)	1.472(5)
C(6A)-O(7A)	1.422(5)
O(7A)-C(8A)-1	1.424(5)
C(8A)-O(7A)-1	1.424(5)
C(8A)-C(9A)	1.471(5)
S(1G)-C(2G)	1.735(4)
S(1G)-C(5G)	1.753(4)
C(2G)-N(3G)	1.313(5)
C(2G)-S(1G)	1.672(4)
N(3G)-N(4G)	1.379(4)
N(4G)-C(5G)	1.291(5)
C(5G)-N(1G)	1.336(5)
C(9)-1-O(1)-C(2)	113.3(6)
O(1)-C(2)-C(3)	110.7(7)
O(4)-C(3)-C(2)	110.5(7)
C(3)-O(4)-C(5)	112.2(5)
O(4)-C(5)-C(6)	108.8(6)
O(7)-C(6)-C(5)	108.0(6)
C(8)-O(7)-C(6)	114.2(5)
O(7)-C(8)-C(9)	109.8(6)
O(1)-1-C(9)-C(8)	109.7(6)
C(2A)-O(1A)-C(9A)	112.6(8)
O(1A)-C(2A)-C(3A)	110.0(9)
O(4A)-C(3A)-C(2A)	110.9(9)
C(5A)-O(4A)-C(3A)	112.2(8)
O(4A)-C(5A)-C(6A)	109.0(8)
O(7A)-C(6A)-C(5A)	108.6(8)
C(6A)-O(7A)-C(8A)-1	113.3(7)
O(7A)-1-C(8A)-C(9A)	108.4(8)
O(1A)-C(9A)-C(8A)	108.6(8)
C(2G)-S(1G)-C(5G)	89.6(2)
N(3G)-C(2G)-S(1G)	128.1(3)
N(3G)-C(2G)-S(1G)	107.0(3)
S(1G)-C(2G)-S(1G)	124.8(2)
C(2G)-N(3G)-N(4G)	120.7(3)
C(5G)-N(4G)-N(3G)	108.4(3)
N(4G)-C(5G)-N(1G)	124.8(4)
N(4G)-C(5G)-S(1G)	114.3(3)
N(1G)-C(5G)-S(1G)	120.9(3)

operacje symetrii:
~1 -x+1,-y+2,-z-1

3.8. Kompleks VIII 18-korona-6*3-amino-1,2,4-triazol (1:2)

Kryształy kompleksu uzyskano w identyczny sposób jak dla kompleksu VI. Pełne dane dotyczące pomiaru i procesu udokładniania znajdują się w Tabeli 15. Pomiar przeprowadzono w sposób analogiczny do poprzednich określając wcześniej, na podstawie 67 refleksów, $15 < 2\theta < 34$, jednoskośną komórkę elementarną (dyfraktometr KM4 (MoK α)). Po wprowadzeniu poprawek na czynnik Lorentza i polaryzacyjny struktura została rozwiązana za pomocą metod bezpośrednich. Znalaziono dwie cząsteczki triazolu - jedną w położeniu ogólnym (G), drugą nieuporządkowaną wokół centrum symetrii (G') oraz będącą również w położeniu szczególnym (centrum symetrii) cząsteczkę eteru koronowego. Schemat numeracji atomów oraz sposób nieuporządkowania jednej z molekuł gościa znajduje się na Rysunku 15.

Następnie struktura była udokładniana (pełnomacierzowa metoda najmniejszych kwadratów) do wartości $R=0.045$ i odchyłeń standardowych długości wiązań nie przekraczających 0.006\AA (0.4° dla wartości kątów). Duże wartości błędów dotyczą w zasadzie tylko nieuporządkowanej cząsteczki gościa - dla pozostałych elementów nie przekraczają odpowiednio 0.003\AA i 0.2° (Tabela 16). Atomy wodoru pierścienia makrocyclicznego w początkowej fazie zostały umieszczone w pozycjach obliczonych, a następnie były udokładniane izotropowo.

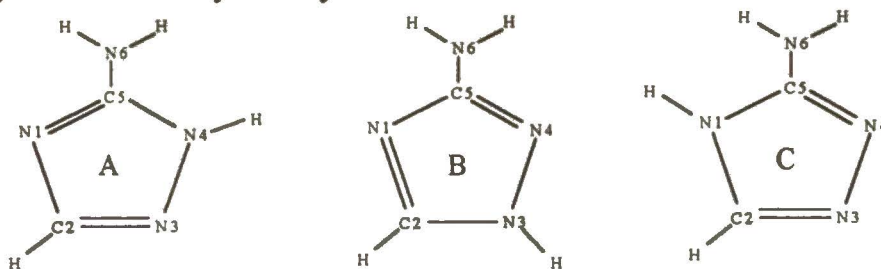


Rysunek 15

A,B - numeracja eteru i triazolu (G)

C - numeracja i sposób nieuporządkowania triazolu G'

Wodory związane z molekułami triazolu zostały znalezione częściowo na podstawie syntezy Fouriera, a częściowo na podstawie analizy krótkich kontaktów. Problem polegał głównie na ustaleniu, z którym z możliwych enancjomerów mamy do czynienia.



Okazało się, że G występuje w formie "A" natomiast G' jako "B". Po wyjaśnieniu tej niepewności w cząsteczce G atomy wodoru udokładniano izotropowo, zaś w przypadku drugiej molekuly (G') jako związane sztywno z odpowiednim atomem niewodorowym (wszystkie atomy G' - z wyjątkiem

N1G' - udokładniane były z obsadzeniem 50%, dotyczyło to również wodorów).

Eter koronowy przyjmuje konformacje D_{3d} : wartości kątów *anti* mieszczą się w zakresie 173.5(2)-178.1(2), a *gauche* 66.4(3)-69.8(3)^o. Maksymalne wychylenia atomów tlenu z płaszczyzny [O₆] nie przekraczają 0.27Å. Odległości pomiędzy sąsiednimi atomami tlenu są zbliżone i wynoszą ok. 2.85Å, podobnie wartości przekątnych (od 5.421 do 5.889Å). W odróżnieniu od pozostałych kompleksów w strukturze VIII wzajemne oddziaływanie gość-gospodarz jest bardziej skomplikowane i nie sprowadza się tylko do tworzenia łańcuchów typu ...G-H-G-H-G..., choć i takie istnieją. Rolę mostka łączącego dwie molekuly 18-korona-6 spełnia cząsteczka G' angażując wodory grupy -NH₂ do wiązania jednej, a te pochodzące od pierścienia pięcioczłonowego - drugiej cząsteczki eteru. Cztery wiązania wodorowe odpowiedzialne za istnienie takiego tworu podane są poniżej:

D-H....A	D....A	H...A	kąt D-H-A
N6'-H26'..O1	3.106(9)	2.33(6)	169(4)
N6'-H16'..O4~	3.133(7)	2.30(4)	151(5)
C2'-H2'..O4*	3.153(8)	2.316(8)	149.6(7)
N3'-H3'..O1*~	2.922(7)	2.083(7)	165.0(8)

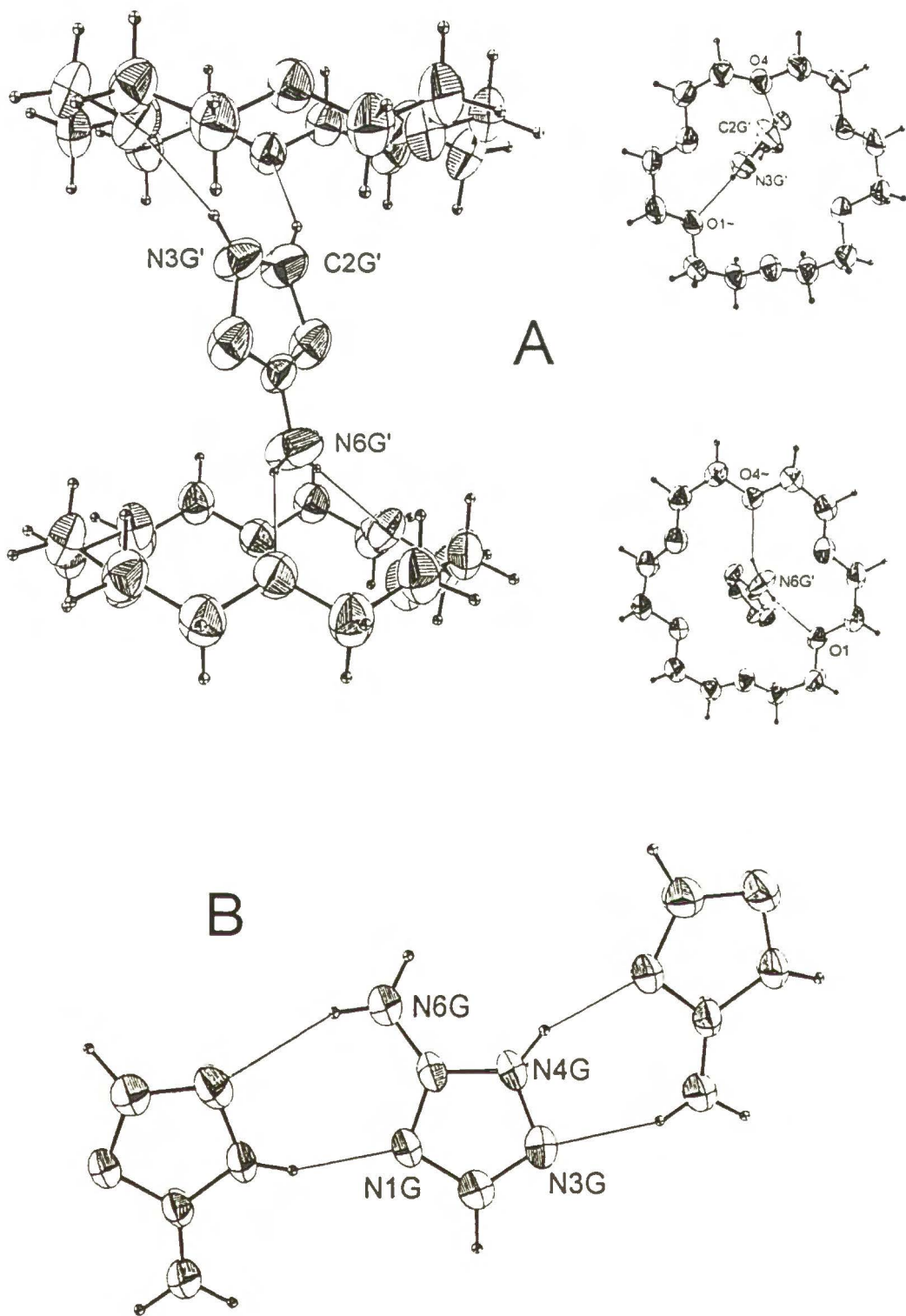
~ atom stanowiący dopełnienie do pełnego makrocyklu

* druga cząsteczka eteru

Atom azotu N6G' znajduje się 1.931(7)Å nad płaszczyzną [O₆] , atomy C2G' i N3G' odpowiednio 2.370(9) i 2.291(7)Å nad analogiczną płaszczyzną drugiego eteru. Fragment struktury zawierający dwie połączone triazolem cząsteczki 18-korona-6 przedstawiony jest na Rysunku 16A. Druga cząsteczka gościa tworzy natomiast nieskończone łańcuchy zbudowane z samych molekuł triazolu (Rysunek 16B). Jest to związane z występowaniem wiązania N-H...N:

D-H....A	D....A	H...A	kąt D-H-A
N4G-H4...N1G*	2.743(2)	1.94(3)	158(2)
N6G-H61...N3G**	3.161(3)	2.32(3)	157(2)

*, ** sąsiednia cząsteczka triazolu

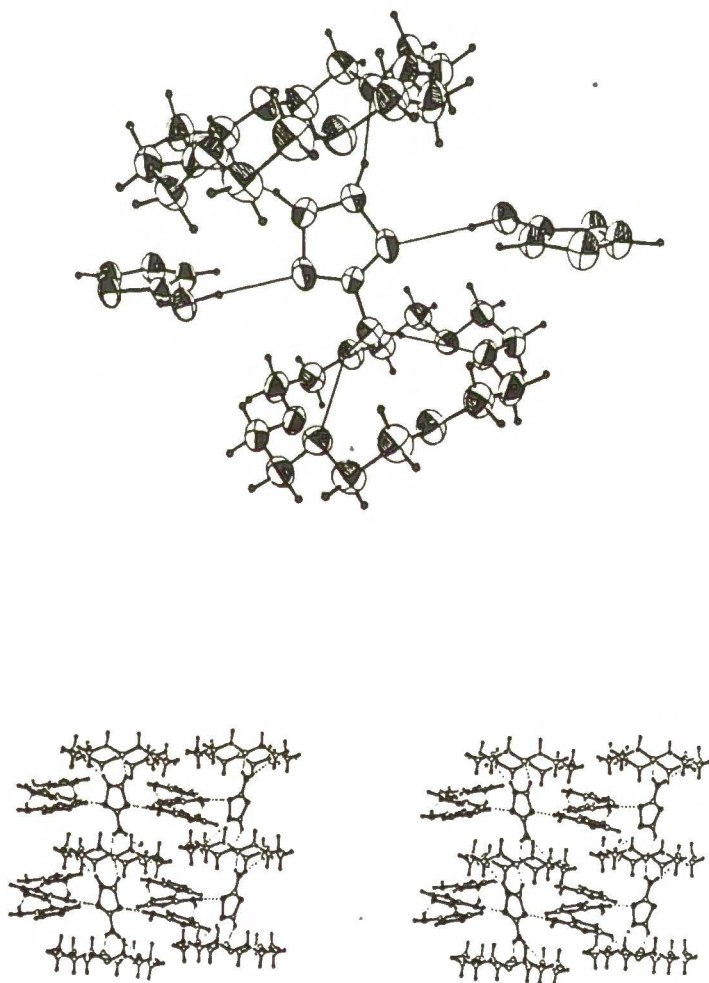
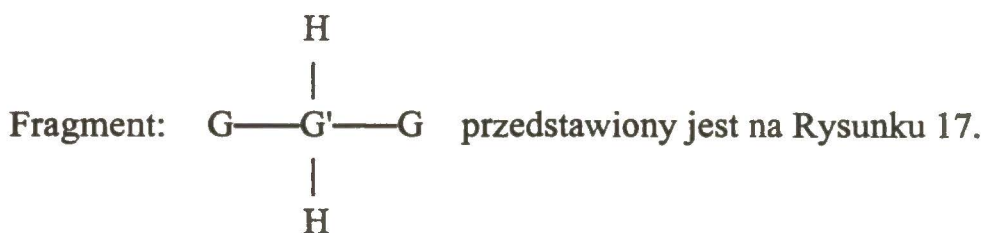


Rysunek 16
A - wiązanie gość - eter, B - łańcuch -G-G-G-

Oba łańcuchy: --H--G'--H--G'-- i --G--G--G--G--, które w strukturze są wzajemnie prostopadłe, związane są również dzięki istnieniu wiązań wodorowych:

D-H...A	D...A	H...A	kąt D-H-A
N6G-H62...N1G*	3.115(3)	2.23(3)	172(3)

* druga cząsteczka triazolu



Rysunek 17

Tabela 15
Kompleks VIII - pełne dane krystalograficzne

Wzór sumaryczny	$C_{16}H_{30}N_8O_6$
Masa cząsteczkowa	430.46
Grupa przestrzenna	$P2_1/c$
Parametry komórki	
a [Å]	7.442(1)
b	19.240(3)
c	9.451(1)
β [°]	103.89(1)
V [Å ³]	1313.7(3)
Z	4
F(000)	546
d_{calc} [g·cm ⁻³]	1.291
μ [mm ⁻¹]	0.97
maksymalne 2θ [°]	70.2
zakres h,k,l	0 12, 0 31, -15 15
Mod skanowania	$\omega-2\theta$
Liczba refleksów	
zmierzonych	6157
niezależnych	5812
w proc. udokładnienia	5809
Liczba parametrów	201
R ^a	0.054
Rw ^b	0.176
Wagi a, b	0.0642, 0.1269
S	0.931
$\Delta\rho$ [e·Å ⁻³]	+0.22 -0.21

a) konwencjonalne R obliczane dla F ($F > 4\sigma(F_0)$)

b) Rw obliczone dla F²

$$w = 1/[s^2(F_0^2) + (aP)^2 + bP] \quad P = (F_0^2 + 2Fc^2)/3$$

Tabela 16
Kompleks VIII - długości wiązań i wartości kątów

O(4)-C(3)	1.408(2)
O(4)-C(5)	1.411(2)
O(1)-C(9)-1	1.405(2)
O(1)-C(2)	1.422(2)
O(7)-C(8)	1.403(2)
O(7)-C(6)	1.418(2)
C(2)-C(3)	1.482(3)
C(5)-C(6)	1.481(3)
C(8)-C(9)	1.482(3)
C(9)-O(1)-1	1.405(2)
N(1)-C(5)	1.240(4)
N(1)-N(3)	1.536(5)
C(5)-N(1)-2	1.261(4)
C(5)-N(6)	1.341(6)
C(2)-N(3)	1.296(6)
C(2)-N(1)-2	1.470(6)
N(1G)-C(5G)	1.329(2)
N(1G)-C(2G)	1.349(2)
C(2G)-N(3G)	1.301(2)
N(3G)-N(4G)	1.369(2)
N(4G)-C(5G)	1.328(2)
C(5G)-N(6G)	1.348(2)
C(3)-O(4)-C(5)	111.81(14)
C(9)-1-O(1)-C(2)	112.89(14)
C(8)-O(7)-C(6)	112.5(2)
O(1)-C(2)-C(3)	109.2(2)
O(4)-C(3)-C(2)	109.6(2)
O(4)-C(5)-C(6)	109.8(2)
O(7)-C(6)-C(5)	109.5(2)
O(7)-C(8)-C(9)	110.3(2)
O(1)-1-C(9)-C(8)	110.5(2)
C(5)-N(1)-2-C(2)	98.0(3)
C(5)-N(1)-N(3)	96.5(3)
N(1)-C(5)-N(1)-2	128.1(3)
N(1)-C(5)-N(6)	115.4(4)
N(1)-2-C(5)-N(6)	116.4(4)
N(3)-C(2)-N(1)-2	109.6(4)
C(2)-N(3)-N(1)	107.4(4)
C(5G)-N(1G)-C(2G)	102.85(13)
N(3G)-C(2G)-N(1G)	115.6(2)
C(2G)-N(3G)-N(4G)	101.98(13)
C(5G)-N(4G)-N(3G)	110.00(13)
N(1G)-C(5G)-N(4G)	109.59(14)
N(1G)-C(5G)-N(6G)	125.38(13)
N(4G)-C(5G)-N(6G)	124.91(14)

operacje symetrii:

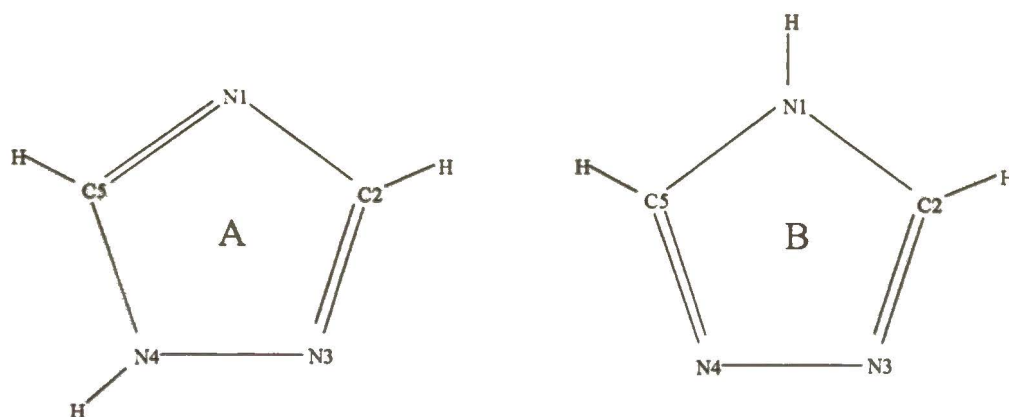
$\sim 1 -x+1, -y-1, -z+2 \sim 2 -x, -y+1, -z+2$

4. Dyskusja wyników

4.1. Geometria i formy tautomeryczne cząsteczek gościa

W kompleksach I-IV cząsteczka diaminofurazanu spełnia rolę mostka łączącego dwie molekuly eteru. Początkowo jednak przyjęcie przez nią tej funkcji nie było oczywiste, co stanowiło jedną z przyczyn, dla których podjęto analizę rentgenostrukturalną tych związków. Przyjmuje się, że gość będzie mostkował dwie cząsteczki gospodarza, jeśli posiada dwie grupy protonodonorowe odległe o ok. 5\AA ¹¹⁴. W tym przypadku odległość ta wynosi ok. 3\AA , co stwarza możliwość wiązania obu grup do jednej cząsteczki eteru. Poza tym diaminofurazan posiada również trzy atomy mogące stać się akceptorem protonu, a co za tym idzie, możliwe są połączenia między cząsteczkami gościa. Są one zresztą realizowane w strukturze krystalicznej czystego związku¹¹⁵, gdzie występują wiązania wodorowe N-H \cdots N, prowadzące do powstania łańcucha, oraz N-H \cdots O, łączące łańcuchy w sieć trójwymiarową. Podobną sieć połączeń opartą na wiązaniach wodorowych tworzy również 3-amino,4-nitrofurazan.

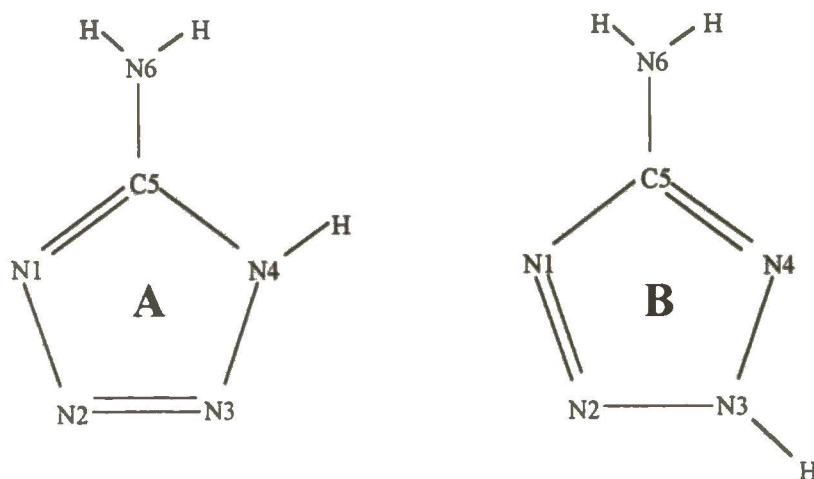
W odróżnieniu od gościa w kompleksach I-IV 1,2,4-triazol (kompleksV) nie posiada dwóch dobrze rozseparowanych silnych grup protonodonorowych, jakkolwiek znane są wiązania eter koronowy-gość z udziałem grup >NH czy wiązań C-H \cdots O. Struktura czystego triazolu została rozwiązana zarówno na podstawie danych rentgenograficznych¹¹⁶, jak i neutronograficznych¹¹⁷. Z dwóch możliwych form tautomerycznych:



cząsteczka występuje jako forma A tworząc w sieci krystalicznej wiązania N-H \cdots N (N4-H4 \cdots N1) oraz słabsze C-H \cdots N (C5-H5 \cdots N3), które nie są jednak równoważne z wiązaniami C5-H5 \cdots N1 obserwowanymi w dimerach kompleksu V, gdyż zaangażowane są w nie inne atomy triazolu. W znanych

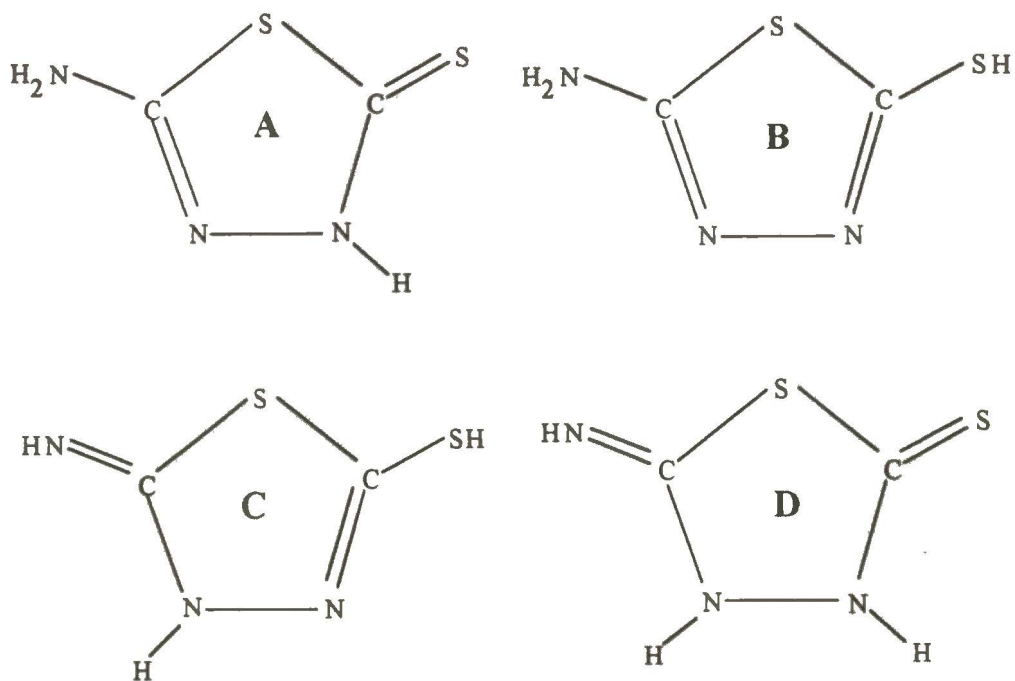
strukturach kompleksów (głównie z metalami) 1,2,4-triazol może występować zarówno jako tautomer A^{118 119 120}, jak i w formie B^{121 122}.

Struktura czystego 5-aminotetrazolu nie jest znana. Istnieją natomiast dane dla związku uwodnionego (monohydrat)^{123 124}. Badana cząsteczka występuje w formie jednego tautomeru - z atomem wodoru w pierścieniu przy azocie N4 (numeracja zgodna z rysunkiem 11) - co odpowiada układowi obserwowanemu w kompleksie VI:



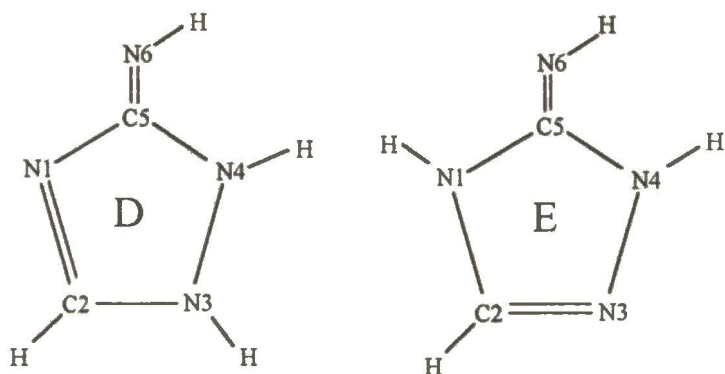
Struktura składa się z łańcuchów, w których molekuly związane są wiązaniem N4-H...N1 (N...N 2.751, H...N 1.846Å N-H-N 166°), oraz licznych wiązań wodorowych z udziałem cząsteczki wody, zarówno w roli akceptora protonu (N6-H6...O) jak i donora (O-H1...N3, O-H2...N2). Wiązań wodorowych N6-H...N1 odpowiedzialnych za tworzenie centrosymetrycznego dimeru w kompleksie VI w strukturach tych nie obserwuje się. Wśród danych literaturowych znaleźć można jeszcze szereg struktur zawierających pierścienie tetrazolu z różnymi podstawnikami przy węglu C5 - we wszystkich przypadkach mamy do czynienia z jedną i tą samą formą (A).

Również występująca w kompleksie VII molekula 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiolu może występować w różnych formach tautomerycznych¹²⁵:



Struktura czystego związku została rozwiązana w 1972r¹²⁶. Początkowe wątpliwości dotyczące formy, w jakiej występuje, zostały rozwiązane¹²⁷ w momencie jednoznacznego ustalenia pozycji wodorów, które wskazują na tautomer A. Wśród licznych wiązań wodorowych wzajemnie wiążących cząsteczki tiadiazolu w sieci krystalicznej znaleziono również analogiczne do występujących w kompleksie VII wiązania N-H...S prowadzące do powstania dimeru G=G. Parametry tych wiązań są zbliżone do obserwowanych w VII i wynoszą: N.....S - 3.343 H....S - 2.35Å N-H-S 173°. Poza tym stwierdzono raczej słabe oddziaływania grupy aminowej, zarówno z egzocyklicznym atomem siarki, jak i znajdującym się w pierścieniu nieprotonowanym atomem azotu.

Cząsteczka aminotriazolu występuje w kompleksie VIII w dwóch z trzech (A,B,C) form tautomerycznych, pokazanych na rysunku na str. 64. W rzeczywistości możliwe są jeszcze tautomery posiadające grupę iminową:



ale podczas rozwiązywania struktury nie były brane pod uwagę z powodu wyraźnej obecności dwóch atomów wodoru przy egzocyklicznym atomie azotu. Spektroskopia w podczerwieni¹²⁸, jak i obliczenia teoretyczne¹²⁹ wskazują na występowanie w ciele stałym formy A lub B. Badania rentgenograficzne¹³⁰ pokazują, że czysty aminotriazol krystalizuje jako tautomer A tworząc sieć wiązań wodorowych N-H...N. Dwa z nich odpowiadają występującym w łańcuchach -G-G-G-G- (kompleks VIII), a różnice dotyczą tylko parametrów geometrycznych:

N4-H4....N2*	D.....A	kąt
literatura	2.896	171
VIII	2.743(2)	158(2)

N6*-H61*...N3		
literatura	3.080	161
VIII	3.161	157(2)

* druga cząsteczka aminotriazolu

numeracja atomów odpowiada podanej na rysunku 15B

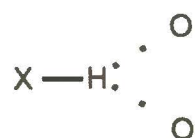
4.2. Struktura połączeń gość-gospodarz

4.2.1. Wiązanie typu N-H...O

W większości omawianych struktur cząsteczka gościa posiada grupę aminową, dzięki której - tworząc wiązania wodorowe - łączy się z eterem koronowym. Sposób wiązania NH₂·eter jest w zasadzie we wszystkich strukturach podobny, tzn. rolę akceptora protonu spełniają atomy tlenu przedzielone mostkiem -(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-. Taki sposób kompleksowania (kompleksowanie 1,3) jest najczęściej spotykanym w literaturze, zarówno w

przypadku amin^{65 66}, amidów⁷³, jak i pochodnych mocznika¹³¹. Identyfikacja układu wiązań wodorowych spotykany jest również w strukturach kompleksów guanidyny z większymi makrocyklami typu 27-korona-9 czy 30-korona-10¹³².

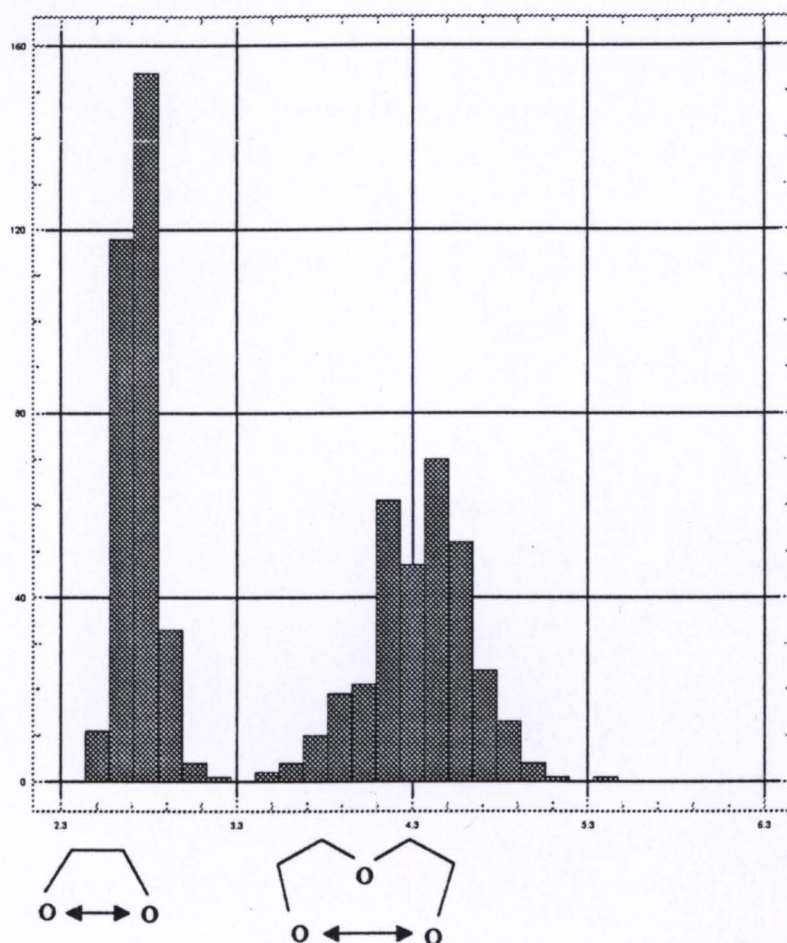
Jeden z atomów wodoru grupy NH₂ może również tworzyć wiązanie trójcentrowe typu:



(tzw. bifurcated)

Układ wiązań wodorowych NH₂...eter ma swoje uzasadnienie w rozkładzie odległości tlen-tlen w cząsteczce makrocyklu. Przeprowadzona analiza danych krystalograficznych struktur zawierających fragment 15-korona-5 i 18-korona-6 [63 dane dla benzo-15-korona-5, 65 dla 15-korona-5, 1002 dla 18-korona-6, źródło: CSD 1996, kryteria: R<7%, brak nieporządku i adnotacji o błędach] pokazują istnienie dwóch, a w przypadku 18-korona-6 trzech grup związanych z odległościami między tlenami oddzielonymi odpowiednio fragmentem -(CH₂)₂-, -(CH₂)₂-O-(CH₂)₂- i -(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-. Średnie wartości tych wielkości wynoszą (dla całego zbioru) 2.806, 4.687 i 5.530Å.

Rozkład odległości tlen-tlen dla 15-korona-5




Taki schemat oddziaływania może zostać zaburzony, jeżeli w strukturach istnieją inne potencjalne akceptory protonu, konkurencyjne względem atomów tlenu makrocyklu. Ma to miejsce w przypadku kompleksu VI jak i np. w kompleksie 18-korona-6*mocznik (1:5)⁶⁹, gdzie jeden z protonów grupy aminowej tworzy wiązanie z sąsiednią cząsteczką gościa. Ze sposobem kompleksowania jest również w pewien sposób związana konformacja eteru koronowego. Najbardziej widoczne jest to zjawisko w przypadku, gdy gość posiada grupy protonodonorowe o wysokiej symetrii mogące tworzyć kilka równocennych wiązań wodorowych. Obserwuje się to na przykładzie dodatnio naładowanej grupy NH_3^{+48} . W takich przypadkach prawie zawsze regułą jest wystąpienie konformacji D_{3d} z atomami tlenu ułożonymi naprzemiennie nad i pod wyznaczoną przez nie płaszczyzną, co stwarza idealną sytuację dla powstania 3 równoważnych wiązań wodorowych. Konformacja D_{3d} jest również najczęściej spotykaną w przypadku struktur zawierających molekuly gościa w formie elektrycznie obojętnej. Omawiane w tej pracy kompleksy nie odbiegają w tym względzie od ogólnej tendencji. Zarówno konformacje makrocyklu jak i sposób

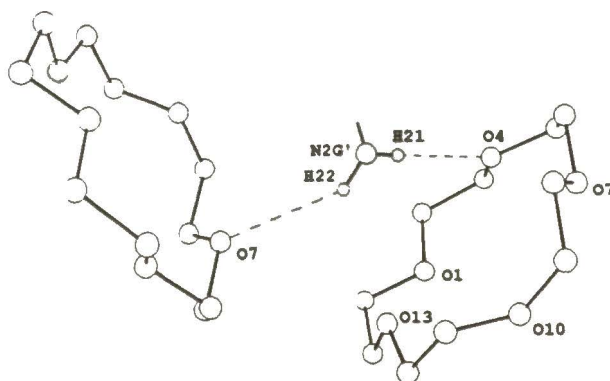
tworzenia wiązań wodorowych (do atomów tlenu znajdujących się - względem płaszczyzny [O₆] - od strony gościa) można uznać za typowe. Dane te zostały zebrane w poniższej tabeli; atomy tlenu zostały oznaczone od O1 do O6 (O5 dla 15-korona-5) i odpowiadają kolejnym atomom w cząsteczkach badanych eterów, rozpoczynając od O1 w kierunku O4, O7 itd. W odpowiednich rubrykach znajdują się odległości tlenu od płaszczyzny [O₆] ([O₅]), a strzałki oznaczają istnienie wiązania wodorowego.

Kompleks	Konformacja	O1	O2	O3	O4	O5	O6
I		-0.489(2) ↓	+0.283(2) ↑	-0.058(2) ↓↓	-0.265(2)	-0.497(2)	
II		-0.003(3) ↓	-0.250(3)	+0.463(3) ↑↑	-0.475(3)	+0.315(3) ↑	
III A	D _{3d}	+0.246(2) ↑	-0.254(2) ↓	+0.275(2) ↑	-0.246(2) ↓	+0.254(2) ↑	-0.275(2) ↓
III B	D _{3d}	-0.256(2) ↓	+0.249(2) ↑	-0.243(2)	+0.256(2) ↑	-0.249(2) ↓	+0.243(2)
IV	C _i	-0.075(1) ↓	+0.052(1) ↑	-0.053(1)	+0.075(1) ↑	-0.052(1) ↓	+0.053(1)
V	D _{3d}	-0.214(2) ↓	+0.229(2) ↑	-0.217(2) ↓	+0.214(2) ↑	-0.229(2)	+0.217(2) ↑
VI	D _{3d}	-0.208(2) ↓	+0.151(2) ↑	-0.247(2)	+0.208(2) ↑	-0.151(2) ↓	+0.247(2)
VI	C _i	+0.104(2)	-0.100(2)	+0.116(2)	-0.104(2)	+0.100(2)	-0.116(2)
VII	D _{3d}	+0.224(7)	-0.240(7) ↓	+0.231(7) ↑	-0.224(7)	+0.240(7) ↑	-0.231(7) ↓
VII A	D _{3d}	+0.251(9)	-0.31(1) ↓	+0.222(9) ↑	-0.251(9)	+0.31(1) ↑	-0.222(9) ↓
VIII	D _{3d}	-0.222(2) ↓	+0.216(2) ↑	-0.266(2)	+0.222(2) ↑	-0.216(2) ↓	+0.266(2)

Oprócz wiązań eteru z grupą NH₂ w badanych strukturach obserwuje się również wiązania z atomami wodoru gościa wchodzącymi w skład fragmentów:


 (V, VIII) lub (VI). Również i w tym przypadku preferowane jest kompleksowanie do tlenów 1 i 3, choć odległości H--H są większe niż w przypadku grupy aminowej (2.387Å V, 2.342Å VIII, 2.436Å VI, podczas gdy dla grupy aminowej średnio 1.500Å). Podobny sposób kompleksowania obserwowany jest również w kompleksach 18-korona-6 i jego pochodnych z mocznikiem^{69 133}.

Na uwagę zasługuje natomiast sposób, w jaki w strukturze I grupa NH₂ mostkuje dwa sąsiednie etery koronowe. Odległość między O7 i O4 (drugiego makrocyklu) wynosi 5.864(2)Å, co jest wartością dość znaczną w porównaniu z odległościami między atomami tlenu wiążącymi grupę aminową w przypadku wiązania jej do jednej cząsteczki gospodarza.



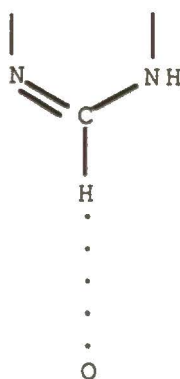
Również analogiczna odległość w strukturze II jest znacznie mniejsza i wynosi 4.509(4)Å. Równocześnie można znaleźć atomy tlenu sąsiedniego eteru położone znacznie bliżej O7 niż biorący udział w wiązaniu O4. Są to O1 i O13 odległe odpowiednio o 4.827 i 3.559Å. Jednak w tych przypadkach odległości wodór...tlen wynoszą 3.234 i 3.232Å, a kąt N-H...O: 121.4 oraz 84.8°, co powoduje, że oddziaływania te można uznać za bardzo słabe.

Z kolei w strukturze 18-korona-6 z aminotetrazolem (VI) obserwuje się dwa różne sposoby połączenia cząsteczek gościa i gospodarza. Zawiera ona dwa symetrycznie niezależne łańcuchy typu -H-G-G-H-. W obu przypadkach dimer zbudowany z cząsteczek gościa jest praktycznie taki sam, jednak eter przyjmuje dwie konformacje D_{3d} i C_i. Jest to związane z innym układem wiązań wodorowych łączących gościa z cząsteczką eteru, których mamy trzy w przypadku konformacji C_i i dwa dla eteru w konformacji D_{3d} (parametry zostały podane wcześniej w tekście). W pierwszym przypadku są to wiązania do trzech sąsiednich atomów tlenu, w drugim typowy sposób

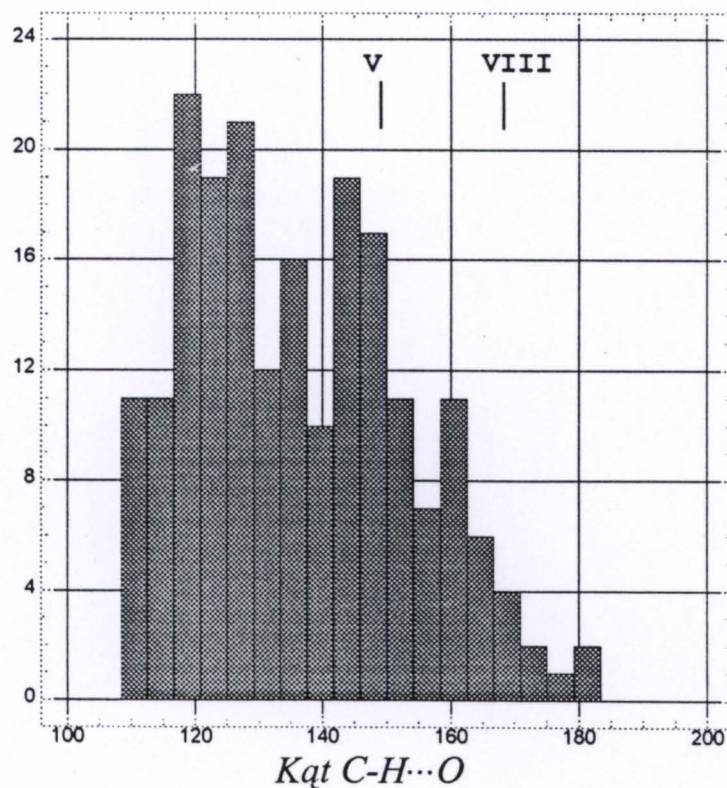
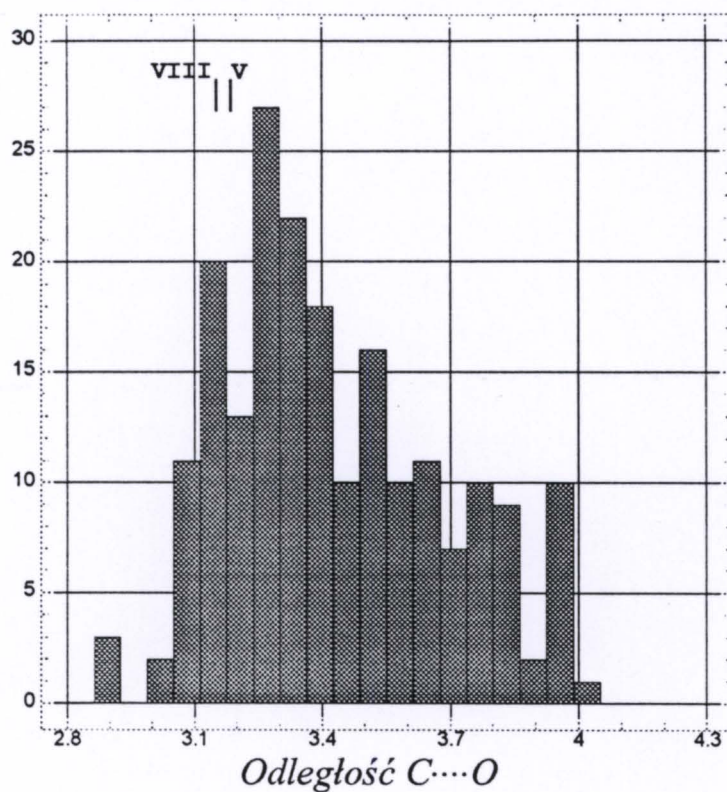
kompleksowania 1,3. Występowanie eteru w jednej strukturze jednocześnie w dwóch konformacjach jest rzadkie, choć spotyka się takie przypadki w literaturze^{73 134}, z tą jednak różnicą, że w obu przypadkach każdy z dwóch różnych konformerów związany jest z innymi fragmentami gościa. Znajdują się więc one w innym otoczeniu. Natomiast w kompleksie VI zarówno jeden jak i drugi konformer związane są z tymi samymi fragmentami aminoterazolu. Bardziej zbliżona pod tym względem do kompleksu VI jest struktura kryształu o składzie $[cis-syn-cis-dicykloheksano-18-korona-6 \cdot Tm(H_2O)_3(NO_3)_3 \cdot 0.5CH_3CN]^{135}$. Zbudowana jest ona z łańcuchów składających się naprzemiennie z eteru i kompleksu $Tm(H_2O)_3(NO_3)_3$, podczas gdy cząsteczka acetonitrylu zajmuje wolną przestrzeń w strukturze. Rolę łącznika między makrocyklem a jonami Tm^{3+} spełniają cząsteczki wody. Dwie krystalograficznie niezależne cząsteczki eteru znajdujące się w jednym łańcuchu i oddzielone od siebie fragmentem nieorganicznym wykazują różne konformacje opisane układem kątów torsyjnych: $g^- aag^+ g^+ ag^+ aag^- aag^+ aag^- ag^-$ i $g^+ aag^- aag^+ aag^- aag^- g^- aa$.

4.2.2. Wiązanie typu C-H...O

W kompleksach V i VIII obserwuje się również wiązania wodorowe typu C-H...O. Znaczenie tego typu wiązań, między innymi jako czynnika warunkującego wzajemną orientację oddziaływujących cząsteczek, wykazano już wcześniej⁹¹. Ustalono też, że parametry tego wiązania stanowić mogą miarę kwasowości wodoru związanego z atomem węgla⁴⁷. W pracach tych zostały również określone zakresy kąta C-H...O i odległości C...O, dla których wiązanie takie można uznać za istotne. Wynoszą one odpowiednio 110-180° i 2.8-4.0Å. Niestety, nie obejmowały one węgli wchodzących w skład fragmentów odpowiadających tym, jakie znajdują się w cząsteczkach gościa kompleksów V i VIII, czyli:



Opierając się na bazie danych krystalograficznych CSD (CSD 1996 $R \leq 0.07$, brak adnotacji o błędach i nieporządku) i stosując opisane wcześniej kryteria dotyczące kątów i odległości uzyskano dla grupy wiązań C-H...O zawierających ten fragment histogramy przedstawione poniżej:



Na ich podstawie uznać można występujące w badanych strukturach wiązania wodorowe C-H...O za stosunkowo silne, gdyż zarówno kąt jak i odległość donor...akceptor odbiegają "na korzyść" od wartości średniej.

4.3. Budowa kryształu kompleksów typu eter koronowy - organiczna cząsteczka gościa

Oddziaływanie gość-gospodarz oraz gość-gość odpowiada nie tylko za powstanie kompleksu o pewnej strukturze, ale również związane jest z rodzajem "upakowania" kompleksu, a więc z faktem istnienia (bądź nie) w strukturze kryształu tworów bardziej złożonych i o większym zasięgu, jak np. powstających w wielu wypadkach łańcuchów typu polimeru. Generalnie - co jest dość oczywiste- wyróżnić można cztery rodzaje tego typu struktur:

1. Struktury zerowymiarowe - zbudowane z "cząsteczek" kompleksu, najczęściej o stechiometrii 1:1 albo 1:2 (H:G), w których łatwo określić poszczególne asocjaty.
2. Struktury jednowymiarowe zbudowane z nieoddziałujących ze sobą nieskończonych łańcuchów zbudowanych naprzemiennie z cząsteczek gospodarza i gościa, dimerów gościa itp.
3. Układy warstwowe- dwuwymiarowe, dla których charakterystyczną cechą jest istnienie równoległych warstw, a oddziaływania międzywarstwowe są znacznie słabsze niż kontakty wewnętrzne.
4. Sieci trójwymiarowe możliwe do zrealizowania na wiele różnych sposobów w oparciu o oddziaływania gość-gospodarz, gość-gość, czy gospodarz-gospodarz.

Problem stanowi natomiast odpowiedź na pytanie, który z przypadków realizowany będzie w konkretnej sytuacji.

Rozważając możliwość powstania tego typu sieci i podejmując próbę ewentualnego przewidzenia, jak będzie ona wyglądać, trzeba odpowiedzieć na kilka istotnych pytań:

- Jakie warunki powinna spełniać cząsteczka gościa, żeby umożliwić tworzenie sieci?
- Czy sposób oddziaływania gość-gospodarz -inaczej mówiąc: czy sposób kompleksowania ma wpływ na jej budowę?
- W jakim stopniu istotne są zmiany geometrii eteru koronowego związane z powstawaniem konkretnego kompleksu?
- Czy ewentualne zmiany geometrii gościa należy uznać za istotne z punktu widzenia tworzenia sieci?

Odpowiedź na pierwsze pytanie sprowadza się w zasadzie do stwierdzenia, że gość musi posiadać przynajmniej dwie grupy mogące wiązać się z eterem lub pozwalające na wiązanie między cząsteczkami gościa, przy czym powinny być one na tyle rozseparowane, aby rozważany układ nie był niemożliwy z przyczyn sterycznych. W omawianych kompleksach wszystkie cząsteczki spełniają ten warunek, a oddziaływania sprowadzają się do tworzenia wiązań wodorowych.

Jeżeli założymy istnienie oddziaływań gość-gospodarz, pozostaje nadal problem, czy konkretny, taki lub inny, sposób wiązania ma wpływ na tworzenie struktur dalekozasięgowych. Warunkiem, który musi być spełniony, jest dostępność dla cząsteczek gościa obu stron eteru koronowego; może on nie być spełniony w kilku sytuacjach. Jedną z nich to taka, kiedy oddziaływanie G-H na tyle deformuje eter, że uniemożliwione jest wiązanie gościa z drugiej strony makrocyklu. W zasadzie jednak większość kompleksów np. z 18-korona-6 zawiera eter w konformacji D_{3d} lub C_i czyli symetrycznej z założenia (symetria dotyczy często tylko rozkładu znaków kątów torsyjnych). Znane są również przykłady kiedy eter, mimo iż posiada dwie nierównocenne strony, z powodzeniem wiąże dwie cząsteczki gościa - ma to miejsce choćby w kompleksach I i II.

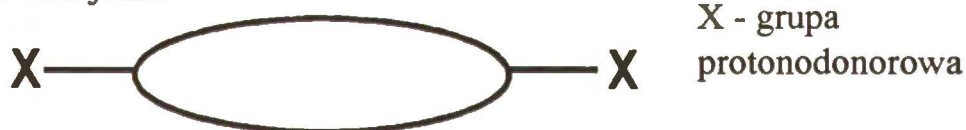
Niemożliwość utworzenia układu G-H-G może być również spowodowana pojawiającymi się oddziaływaniami gość-gość związanymi np. ze zbyt głębokim wniknięciem grupy wiążącej gościa w głąb eteru. Taka sytuacja występuje między innymi w kompleksach z NH_3SO_3 ¹³⁶, NH_3BF_3 i BH_3NH_3 ¹³⁷.

Odrębne zagadnienie stanowią zmiany geometrii cząsteczki gościa. W omawianych w tej pracy strukturach gościem są związki o małej i stosunkowo sztywnej cząsteczce. Wydaje się, że niewielkie zmiany wartości długości wiązań i kątów nie wpływają na układ powstających w kompleksie wiązań H-G, a tym bardziej na sposób wzajemnego rozmieszczenia cząsteczek w kryształach. Widoczne jest to choćby dla kompleksów I i II, w których dla cząsteczki diaminofurazanu obserwuje się niekiedy zmiany geometrii większe niż 3σ . Co więcej, nawet zmiana układu wiązań wodorowych (kompleks VI) nie musi prowadzić do zmian wzajemnego ułożenia gospodarza i gościa. Istotną jest natomiast możliwość występowania różnych form tautomerycznych tego ostatniego. Przejście z jednej formy w drugą może bowiem w sposób istotny zmienić rozkład grup protonoakceptorowych i protonodonorowych, a co za tym idzie i jego zdolność do tworzenia określonych połączeń w sieci.

Analiza dostępnych w bazie danych krystalograficznych (CSD) struktur z punktu widzenia budowy ich sieci krystalicznej jest niezwykle żmudna, wymaga bowiem szczegółowego rozpatrywania każdej z nich, jednak na podstawie dostępnej literatury stwierdzić można, że w tej klasie kompleksów w zdecydowanej przewadze są struktury zero- i jednowymiarowe. Trójwymiarowa struktura kompleksu VIII jest więc w dużej mierze wyjątkowa (jako trójwymiarowe sklasyfikować można również addukty 18-korona-6*mocznik 1:5 i 18-korona-6*tiomocznik 1:4). Układy takie są natomiast niemal regułą w przypadku kompleksów z udziałem jonów lantanowców czy aktynowców.

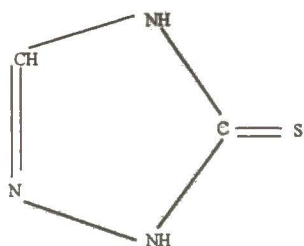
Znane są również dwie struktury warstwowe¹³⁸ zbudowane z kompleksów: 5-aminotetrazol*diaza-18-korona-6 i 1,2,4-triazol-3-tiol*cis-anti-cis-18-korona-6, przy czym budowa pojedynczej warstwy jest w każdym przypadku inna.

Próba przewidzenia jak dla konkretnych cząsteczek gościa i gospodarza wyglądać będzie struktura krystaliczna powstającego kompleksu wydaje się na razie w większości przypadków skazana na niepowodzenie. Niekiedy można jednak spodziewać się określonego układu. Dzieje się tak w przypadku, gdy cząsteczka gościa posiada tylko jedną grupę protonodonorową typu NH_2 , NH_3^+ czy OH . W takiej sytuacji zdecydowanie najbardziej prawdopodobne jest tworzenie struktur zerowymiarowych o stechiometrii powstających kompleksów 1:1 lub 1:2, zwłaszcza gdy znaleźć można przykłady tego typu struktur z podobnymi molekułami gościa. Z kolei cząsteczki, które schematycznie przedstawić można jako:



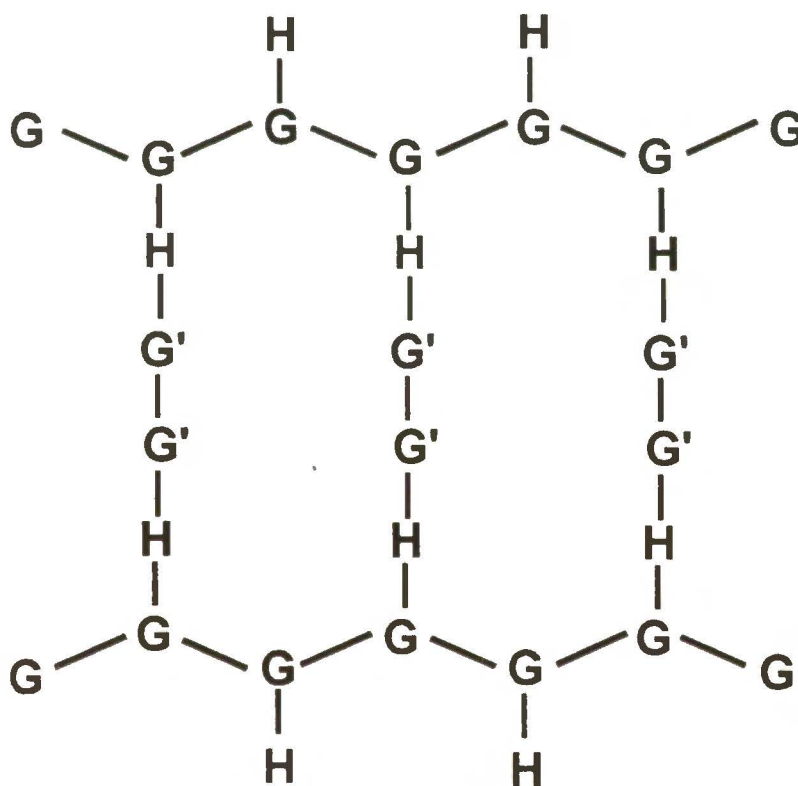
i nie mogące tworzyć między sobą połączeń, będą tworzyły głównie układy łańcuchowe.

Znacznie bardziej skomplikowana sytuacja ma miejsce w przypadku molekuł gościa podobnych do tych, jakie występują w strukturach stanowiących treść niniejszej pracy. Przykładem może być seria struktur 1,2,4-triazol-3-tiolu



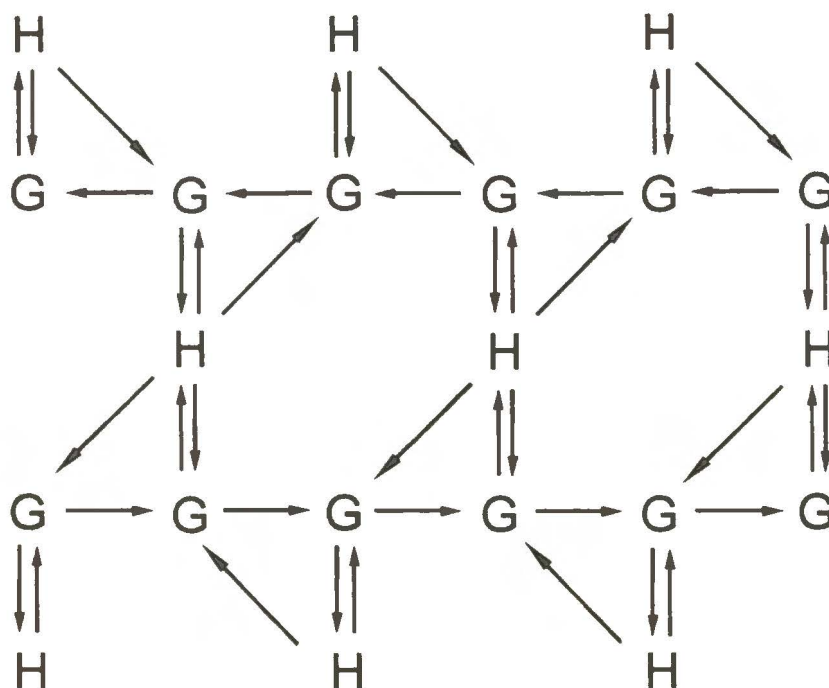
forma tautomeryczna
obserwowana w
strukturze krystalicznej

z czterema różnymi eterami¹³⁸: 18-korona-6, benzo-18-korona-6, *cis-syn-cis*-dicykloheksano-18-korona-6 i *cis-anti-cis*-dicykloheksano-18-korona-6. Trzy pierwsze kompleksy tworzą układy łańcuchowe złożone z cząsteczek eteru i łączących je mostków zbudowanych z dimerów gościa (struktury pierwsza i druga) lub układu gość-woda (struktura trzecia), podczas gdy kompleks czwarty występuje w postaci struktury warstwowej, przedstawionej schematycznie poniżej.



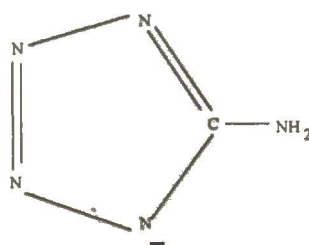
H -cząsteczka gospodarza, G- gościa — wiązanie wodorowe

Podobnie występujący w kompleksie VI (o budowie łańcuchowej) aminotetrazol w połączeniu z diaza-18-korona-6 daje w efekcie skomplikowaną strukturę warstwową¹³⁹



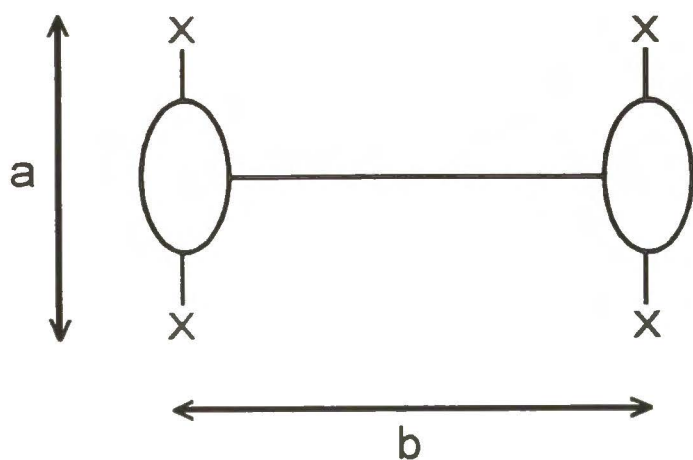
→ oznacza kierunek wiązania wodorowego (Donor→Akceptor)

Nie bez znaczenia w tym przypadku jest fakt, że tetrazol występuje jako anion

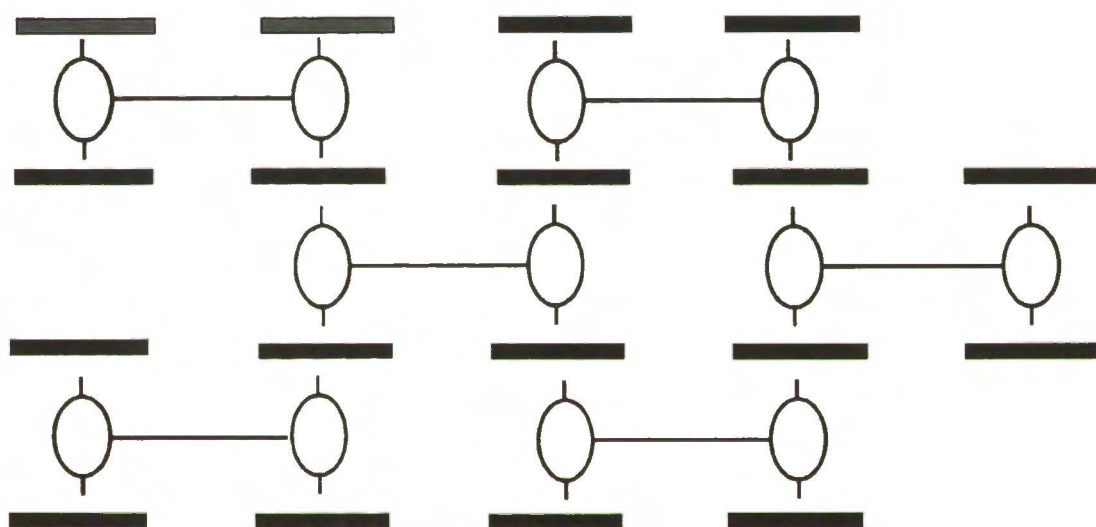


a oba atomy azotu makrocyklu są protonowane. Istnienie aminotetrazolu w postaci anionu obserwowano zresztą już wcześniej^{140 141}.

Próba stworzenia struktury trójwymiarowej, opartej na małych cząsteczkach gościa i odpowiednich eterach koronowych wydaje się na razie , poza szczęśliwymi przypadkami, skazana na niepowodzenie. Pewne nadzieje budzić może natomiast oparcie się na gościu będącym połączeniem dwóch małych molekuł, mogących spełniać rolę mostka łączącego dwa etery. Schematycznie układ taki można przedstawić następująco:



Co w najprostszym przypadku prowadziłyby do układu warstwowego typu:



(linie poziome oznaczają cząsteczki eteru koronowego), lecz efektem może być również dobrze struktura trójwymiarowa.

Parametry geometryczne gościa (a, b) ocenić można opierając się na analizie badanych wcześniej struktur, a w szczególności układów zawierających łańcuchy:

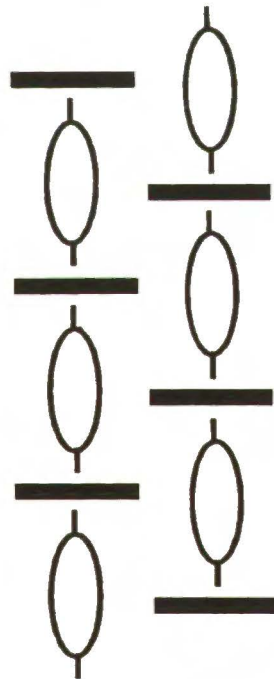


Odległość między grupami protonodonorowymi (a) można na tej podstawie oszacować na ok. 4-5 Å. Parametr b można z kolei próbować określić opierając się na odległościach między budującymi strukturę łańcuchami -H-G-H-G-H- lub -H-G-G-H-G-G-H-. We wszystkich badanych w tej pracy strukturach krystalograficznych można takie łańcuchy znaleźć, a odległości między wyznaczonymi przez nie liniami (będącymi *de facto* liniami wzdłuż

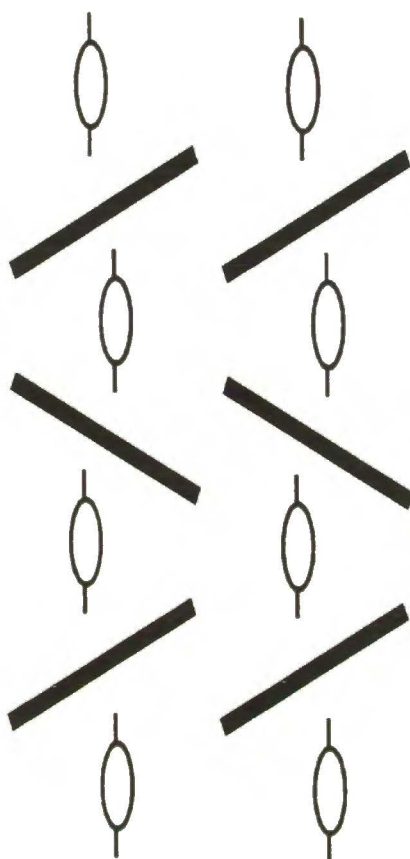
których dzięki operacji translacji zbudować można łańcuch) wahają się w granicach od 6.5 do ok 11Å (są to oczywiście tylko odległości między sąsiednimi łańcuchami). W konkretnych przypadkach wynoszą one (wartości powyżej 13Å zostały pominięte):

I	8.016	7.256	10.754
II	8.262	11.392	
III	8.170	9.250	9.073
IV	9.380		
V	7.530	8.828	6.680
VI	6.857	9.556	9.422
VII	8.666	6.573	7.833
VIII	9.174	10.658	

Tak duży rozrzut spowodowany jest niewątpliwie różnym wzajemnym ustawieniem cząsteczek eteru w sąsiednich łańcuchach. W przypadku odległości rzędu 6Å mamy do czynienia z układem:



Jest on możliwy dzięki temu, iż rolę mostka odgrywa dimer G-G, co powoduje stosunkowo dużą odległość między połączonymi w ten sposób cząsteczkami eteru. Wartości te rosną, jeżeli mostek stanowi pojedyncza molekula. I w tym przypadku możliwe jest jednak wzajemne "przenikanie się" łańcuchów jak to ma miejsce np. w strukturach I i II.



Jeżeli cząsteczki eteru (18-korona-6) należące do dwóch różnych łańcuchów leżałyby w tej samej płaszczyźnie (prostopadłej do osi łańcucha), odległość między nimi można oszacować na ok 11\AA (średnia odległość C...środek eteru dla struktury VIII, eter w konformacji D_{3d} , wynosi 3.61\AA , długość wiązania C-H 1.09\AA , promień van der Waalsa atomu wodoru 1.2\AA), co powinno być porównywalne z wielkością parametru b . Podobne wielkości obserwowane są w strukturze VIII, jednak cząsteczki eteru są w tym konkretnym przypadku nieznacznie względem siebie przesunięte (wzdłuż osi łańcucha).

5. Podsumowanie i wnioski

Jak już zaznaczono na wstępie niniejszej pracy, jej celem była charakterystyka za pomocą rentgenowskiej analizy strukturalnej kompleksów supramolekularnych tworzonych przez etery koronowe z obojętnymi cząsteczkami gościa. Jako gospodarza wybrano czyste etery 15-korona-5 i 18-korona-6 oraz ich pochodne, jako gościa związki azolowe zawierające pięcioczłonowe pierścienie heteroatomowe. Substancje te zostały dobrane w ten sposób, aby mogły tworzyć wiązania wodorowe z atomami tlenu eteru koronowego (obecność grup NH_2 , NH , SH). Wszystkie posiadają też grupy protonoakceptorowe, co stwarza z kolei możliwość połączeń między cząsteczkami gościa. Podczas analizy tego typu kompleksów w grę wchodzi w zasadzie dwa najważniejsze zagadnienia. Pierwszym z nich jest struktura kompleksu, drugim struktura kryształu, czyli sposób wzajemnego upakowania cząsteczek. Przez strukturę kompleksu rozumieć należy wzajemne ułożenie gościa i gospodarza oraz istniejące między nimi oddziaływania. Badane w tej pracy kompleksy charakteryzują się oddziaływaniami typu wiązania wodorowego. W zasadzie parametry geometryczne większości z tych wiązań mieszczą się w granicach ogólnie przyjętych dla tego typu oddziaływań. Cząsteczka gościa zajmuje pozycję centralną nad płaszczyzną eteru (wyznaczoną przez atomy tlenu). Odległości atomów azotu i węgla grup protonodonorowych od płaszczyzny $[\text{O}_6]$ ($[\text{O}_5]$) zawierają się w granicach 1.6-2.8Å, przy czym są one wyraźnie mniejsze dla grup NH_2 niż w przypadku, gdy z eterem oddziałują atomy gościa wchodzące w skład pierścienia pięcioczłonowego. Wyjątek stanowią wiązania $\text{NH}\cdots\text{O}$ w strukturach I, II i III (odległość $\text{N}\cdots\text{O}$ przekracza 3Å) co można tłumaczyć istniejącymi przeszkodami sterycznymi. W dwóch przypadkach grupa NH_2 łączy równocześnie dwa makrocykle, w trzecim obserwuje się dodatkową cząsteczkę wody. Najbardziej typowym układem wiązań wodorowych dla tego typu struktur jest niewątpliwie taki, w którym rolę akceptora spełniają atomy tlenu eteru koronowego przedzielone mostkiem $-(\text{CH}_2)_2\text{-O-}(\text{CH}_2)_2\text{-}$ (kompleksowanie 1,3). Również konformacje badanych eterów koronowych należą raczej do typowych, w szczególności konformacje D_{3d} i C_i 18-korona-6. Również układy kątów torsyjnych 15-korona-5 i benzo-15-korona-5 występujące w strukturach I i II były spotykane uprzednio^{62 142}.

Wśród badanych struktur większość tworzy układy łańcuchowe zbudowane naprzemiennie z cząsteczek gospodarza i gościa lub dimerów gościa.

Ewenementem jest trójwymiarowa sieć występująca w kompleksie VIII. Wydaje się uzasadnione twierdzenie, że zarówno niewielkie zmiany geometrii gościa jak i konformacji eteru koronowego nie mają istotnego wpływu na strukturę kryształu czyli wzajemne upakowanie. Potwierdzeniem takiego wniosku mogą być struktury I, II, III i IV zawierające diaminofurazan, mimo pewnych różnic w jego geometrii, we wszystkich przypadkach mamy do czynienia z łańcuchami zbudowanymi naprzemiennie z cząsteczek gościa i gospodarza. Również w kompleksie VI inna konformacja eteru i inny układ wiązań wodorowych w obu niezależnych łańcuchach nie prowadzi do zmiany ich architektury. Podobnie znajomość struktury czystego goście nie może stanowić (niestety) jednoznacznej podstawy dla przewidywania układu wiązań wodorowych w dimerze G-G, jeśli taki w strukturze występuje. Natomiast czynnikiem zdecydowanie najważniejszym okazuje się ilość i rozkład grup protonodonorowych i protonoakceptorowych w cząsteczce gościa. W tym szczególną uwagę zwracać należy na to czy może on występować w postaci różnych tautomerów.

Efektom tych rozważań może być propozycja cząsteczki większej, o możliwych do oszacowania parametrach geometrycznych, która ze znacznym prawdopodobieństwem tworzyłaby w połączeniu z makrocyklem układy warstwowe lub trójwymiarowe, których znalezienie w tego typu strukturach jest, jak dotychczas, w zasadzie efektem przypadku.

6. Streszczenie

Praca niniejsza składa się z trzech zasadniczych części: części literaturowej, opisu badań własnych oraz dyskusji uzyskanych wyników.

Część literaturowa dotyczy, oprócz wprowadzenia poświęconego szerzej pojętej chemii eterów koronowych, problemów związanych bezpośrednio z tematem pracy, a mianowicie kompleksów tworzonych przez te makrocycłe z cząsteczkami organicznymi: obojętnymi bądź w formie kationowej. Przy jej powstaniu szeroko wykorzystywana była baza danych krystalograficznych CSD. Stąd też, jest one głównie związana z krystalochemią tych układów, a w szczególności z takimi zagadnieniami jak bezpośrednie oddziaływanie gość-gospodarz, wiązanie przez eter koronowy typowych układów typu $-XH_3$, $-XH_2$, i XH ($X= N,O,C$), roli jaką spełnia w strukturze cząsteczka rozpuszczalnika, oraz obserwowanym w kryształach strukturalnym dalekozasięgowym (struktury łańcuchowe, warstwowe itd.).

Część związana z opisem wyników uzyskanych metodą rentgenowskiej analizy strukturalnej zawiera dane dotyczące pomiarów dyfraktometrycznych oraz sposobu rozwiązania struktur ośmiu kompleksów o składzie:

- I 15-korona-5*3,4-diaminofurazan
- II benzo-15-korona-5*3,4-diaminofurazan
- III 18-korona-6*3,4-diaminofurazan
- IV *cis-anti-cis*-18-korona-8*3,4-diaminofurazan
- V 18-korona-6*1,2,4-1H-triazol
- VI 18-korona-6*5-aminotetrazol
- VII 18-korona-6*5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol
- VIII 18-korona-6*3-amino-1,2,4-triazol

W części tej znajdują się też informacje dotyczące konformacji eteru, oddziaływań gość-gospodarz oraz tabele zawierające długości wiązań i wartości kątów walencyjnych. Wszystkie z badanych kompleksów oparte są na wiązaniach wodorowych typu $NH\cdots O$, stwierdzono również istnienie wiązań $CH\cdots O$ (atom węgla znajduje się w pięcioczłonowym pierścieniu heteroatomowym gościa) Statystyczna analiza wiązań tego typu prowadzi do wniosku, że są one, w swojej klasie, stosunkowo silne. Grupa aminowa występująca, za wyjątkiem kompleksu V, we wszystkich molekułach gościa

związana może być bezpośrednio tylko z jedną cząsteczką eteru (I, II, III, IV, VI, VII, VIII), ale również, co jest zjawiskiem wysoce nietypowym, z dwoma różnymi makrocyklami (I, II). We wszystkich strukturach wyróżnić można nieskończone łańcuchy, w których rolę mostka spinającego dwie molekuly gospodarza spełnia pojedyncza cząsteczka gościa (I, II, III, IV, VIII) lub dimer gość-gość (V, VI, VII). W drugim przypadku jest to związane z istnieniem oddziaływań $\text{NH}\cdots\text{N}$, oraz słabszych $\text{CH}\cdots\text{N}$ i $\text{NH}\cdots\text{S}$. Układ gość-gospodarz we wszystkich strukturach z wyjątkiem VIII sklasyfikować można jako łańcuchowy. W ostatnim przypadku mamy do czynienia z trójwymiarową siecią połączeń. Jest to związane z istnieniem w strukturze również łańcuchów złożonych wyłącznie z cząsteczek triazolu a to z kolei z równoczesnym występowaniem gościa w dwóch formach tautomerycznych. Jest to jak dotąd, w tej klasie kompleksów, pierwszy tego typu przypadek

W dalszej kolejności następuje dyskusja uzyskanych wyników. Zawiera ona rozważania dotyczące form tautomerycznych gościa i ich znaczenia w przypadku oddziaływania z eterem koronowym oraz analizę wiązań wodorowych odpowiedzialnych za powstanie badanych kompleksów. Wskazane są tu zarówno elementy typowe dla tego rodzaju układów, na podstawie których pokusić się można o próbę przewidzenia jak wyglądać będzie struktura powstającego adduktu, jak i te, które stanowią swego rodzaju ewenement. Dalsza część dyskusji poświęcona jest strukturze kryształu, a więc sposobom wzajemnego upakowania cząsteczek gościa i gospodarza. Zawiera ona próbę ustalenia istotnych czynników odpowiedzialnych za powstawanie w strukturze takich tworów jak oparte na wiązaniach wodorowych nieskończone łańcuchy, warstwy, czy układy trójwymiarowe. Okazuje się, że proste cząsteczki pod warunkiem posiadania szeregu grup protonodonorowych i protonoakceptorowych (czym kierowano się podczas wyboru materiału do badań) mogą tworzyć dość różnorodne układy połączeń. W szczególności grupy te nie muszą być wyraźnie oddzielone (jak np. egzocykliczna grupa aminowa), ale mogą stanowić fragment pierścienia. Co więcej istnienie tych grup tylko w pierścieniu również umożliwia powstawanie połączeń z eterem (V).

Zdecydowanie najistotniejszym czynnikiem związanym z powstawaniem różnych przestrzennych układów połączeń gospodarza i gościa wydaje się być ilość i rozkład protonodonorowych i protonoakceptorowych grup tego ostatniego. W końcowej fazie dyskusji - jako efekt poprzednich rozważań - zaproponowana została również nieco

większa cząsteczka (i oszacowane zostały jej podstawowe parametry geometryczne), której użycie w charakterze gościa z dużym prawdopodobieństwem mogłoby prowadzić do powstania, niezwykle rzadkich w tych układach, trójwymiarowych sieci połączeń między gościem i molekułą polieteru.

7. Bibliografia

- 1 Advances in Supramolecular Chemistry . JAI PRESS INC.1996 Lehn, J.M. (eds.)
- 2 Comprehensive Supramolecular Chemistry Pergamon Gokel, G.W. (eds.)
- 3 Reinhoudt, D.N. *J. Coord. Chem.* 27 91 (1992)
- 4 Aarts, V.M.L.J.; van Staveren, C.J.; Grotenhuis, P.D.J.; van Eerden, J.; Kruijse, L.; Harkema, S.; Reinhoudt, D.N. *J. Amer. Chem. Soc.* 108 5035 (1986)
- 5 Vogtle, F.; Weber, E. "Host Guest Chemistry- Macrocycles" Springer Verlag (1985)
- 6 Colquhoun, H.M.; Stoddart, J.F.; Williams, D.J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 847 (1981)
- 7 Izatt, R.M.; Lamb, J.D.; Izatt, N.E.; Rossiter, B.E.; Christensen, J.J.; Haymore, B.L. *J. Amer. Chem. Soc.* 101 6273 (1979)
- 8 Izatt, R.M.; Lamb, J.D.; Rossiter, B.E.; Izatt, N.E.; Christensen, J.J.; Haymore, B.L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 386 (1978)
- 9 Kyba, E.P.; Helgeson, R.C.; Madan, K.; Gokel, G.W. *J. Amer. Chem. Soc.* 99 2564 (1977)
- 10 Goldberg, I. Complexes of crown ethers with molecular guest , Inclusion Compounds tom 2 Academic Press Inc. 1984 i odnośniki w tekście
- 11 Elbasyouny, A.; Brugge, H.J. von Deuten, K.; Dickel, M.; Knochel, A.; Koch, K.U.; Kopf, J.; Melzer, D.; Rudolph, G.. *Z. Naturforsch.* B31 1192 (1976)
- 12 de Boer, J.A.A.; Reinhoudt, D.N.; Harkema, S.; van Hummel, G.J.; de Jong, F. *J. Amer. Chem. Soc.* 104 4073 (1982)
- 13 Takayama, K.; Nambu, N.; Nagai, T. *Chem. Pharm. Bull.* 27 715 (1979)
- 14 Elbasyouny, A.; Brugge, H.J.; von Deuten, K.; Dickel, M.; Knochel, A.; Koch, K.U. Kopf, J.; Melzer, D.; Rudolph, G. *J. Amer. Chem. Soc.* 105 6568 (1983)
- 15 Takayama, K.; Nambu, N.; Nagai, T. *Chem. Pharm. Bull.* 25 2608 (1977)
- 16 Bradshaw, J.S. Comprehensive Supramolecular Chemistry tom 1 str 37
- 17 Kyba, E.B.; Siegel, M.G.; Sousa, L.R.; Sogach, G.D.Y.; Cram, D.J. *J. Amer. Chem. Soc.* 95 2692 (1973)
- 18 Bradshaw, J.S.; Huszty, P.; McDaniel, C.W.; Zhu, C.Y.; Dalley, N.K.; Izatt, R.M.; Lifson, S. *J. Org. Chem.* 55 3129 (1990)
- 19 Huszty, P.; Oue, M.; Bradshaw, J.S.; Zhu, C.Y.; Wang, T.; Dalley, N.K.; Curtis, J.C.; Izatt, R.M. *J. Org. Chem.* 57 5383 (1992)
- 20 Huszty, P.; Bradshaw, J.S.; Zhu, C.Y.; Izatt, R.M.; Lifson, S. *J. Org. Chem.* 56 3330 (1991)
- 21 Kuhn, R.; Stenmetz, C.; Bereuter, T.; Haas, P.; Erni, F. *J. Chromatography A* 666 367 (1994)
- 22 Kimura, K.; Nakijama, M.; Shono, T. *Anal. Lett.* 13 741 (1980)
- 23 Nakijima, M.; Kimura, K.; Shono, T. *Anal. Chem.* 55 463 (1983)
- 24 Nakijima, M.; Kimura, K.; Shono, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 56 3052 (1983)
- 25 Chilmonczyk, Z.; Cybulski, J. *Acta Poloniae Pharmaceutica* 50 1 75 (1993)
- 26 Sousa, L.P.; Hoffman, D.H.; Kaplan, L.; Cram, D.J. *J. Amer. Chem. Soc.* 96 7100 (1974)
- 27 Stoddard, J. F. 'The Chemistry of Enzyme Action' Elsevier, New York 1982
- 28 Chao, Y.; Cram D.J. *J. Amer. Chem. Soc.* 98 1015 (1976)
- 29 Matsui, T.; Koga, K. *Tetrahedron Lett.* 1115 (1978)
- 30 de Silva, A.P.; Sandanayake, K.R.A.S. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 1173 (1990)
- 31 Pascard, C.; Riche, C.; Cesario, M.; Kotzyba-Hilbert, F.; Lehn, J.M. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 557 (1982)
- 32 Cram, D.J.; Trueblood, K.N. *Top. Curr. Chem.* 98 43 (1981)
- 33 Dale, J. *Israel Journal of Chemistry* 20 3-11 (1980)
- 34 Goldberg, I. "The Chemistry of Ethers, Crown Ethers, Hydroxyl Groups and their Sulphur Analogues" Supp. E ed. S. Pati, John Wiley, Chichester 1980 str 175-214 i odnośniki
- 35 Uiterwijk, J.W.H.M.; Harkema, S.; van de Waal, B.; Gobel, F.; Nibbeling, H.T.M. *J. Chem. Soc. Perkin II* 1983 1843
- 36 Saunders, M. *Tetrahedron* 23 2105 (1967)
- 37 Pado, F.; Nemethy, G.; Indovina, P.L.; Radices, L.; Viti, V. *Mol. Phys.* 27 521 (1974)
- 38 Herceg, M.; Weiss, R. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2 549 (1972)
- 39 Moras, D.; Metz, B.; Hercog, M.; Weiss, R. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2 551 (1972)

-
- 40 Dunitz, J.D.; Seiler, P.; Dobler, M.; Phizackerly, R.P. *Acta Crystallogr.* B30 2733 (1974)
- 41 Dunitz, J.D.; Seiler, P. *Acta Crystallogr.* B30 2739 (1974)
- 42 Simonov, Yu.A.; Krasnova, N.F.; Tsarenko, N.A.; Belskii, V.K.; Vakshin, V.V.; Laskorin, B.N. *Kristallografiya* 285 4892 (1985)
- 43 Merc, M.; Truter, M.R. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 21 2215 (1973)
- 44 Hanson, I.R. *Acta Crystallogr.* B34 1026 (1978)
- 45 Desiraju, G.R. rozdział 1 "Comprehensive Supramolecular Chemistry" Vol 6, Pergamon, 1996
- 46 Jeffrey, G.A.; Saenger, W. "Hydrogen Bonding in Biological Structures", Springer, Berlin, 1991
- 47 Pedireddi, V.R.; Desiraju, G.R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun* 988 (1992)
- 48 Lipkowski, J.; Kulikov, O.V.; Zielenkiewicz, W. *Supramolecular Chemistry* 1 73 (1992)
- 49 Nagano, O.; Kobayashi, A.; Sasaki, Y. *Bull. Chem. Soc. Jap.* 51 3 790, (1978)
- 50 Pears, A.D.; Stoddart, J.F.; Fakley, M.E.; Allwood, B.L.; Williams, D.J. *Acta Crystallogr. C (Crystal Str. Comm.)* 44 1426 (1988)
- 51 Atwood, J. L.; Junk, P.C.; May, M.T.; Robinson, K.D.. *J. Chem. Cryst.* 124 4 243 (1994)
- 52 Atwood, J.L.; Junk, P.C. *J. Chem. Cryst.* 24 4 247 (1994)
- 53 Barbour, L J.; MacGillivray, L.R.; Atwood, J.L. *J. Chem. Cryst.* 26 1 59 (1996)
- 54 Behr, J.P.; Dumas, P.; Moras, D. *J. Amer. Chem. Soc.* 104 4540 (1982)
- 55 Shoemaker, C.B.; McAfee, L.V.; Shoemaker, D.P.; DeKock, C.W. *Acta Crystallogr.* C42 1310 (1986)
- 56 Simonov, Yu.A.; Krasnova, N.F.; Dvorkin, A.A.; Yakshin, V.V.; Abashkin, V.M.; Laskorin, B.N. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 272 1129 (1983)
- 57 Feinberg, H. *Polyhedron* 12 1811 (1993)
- 58 Goldberg, I. *Acta Crystallogr.* B31 754 (1975)
- 59 Weber, G. *J. Mol. Struc.* 98 333 (1983)
- 60 Rogers, R.D. *J. Inclus. Phenom.* 4 77 (1986)
- 61 Bandy, J.A.; Truter, M.R.; Vogtle, F. *Acta Crystallogr.* B37 1568 (1981)
- 62 Rogers, R.D. *J. Incl. Phenom.* 5 645 (1987)
- 63 Hey-Hawkins, E.; Schnering, H.G. *Z. Naturforsch. B* 46 307, (1991)
- 64 Weber, G. *Z Naturforsch. B* 36 896 (1981)
- 65 Weber, G.; Sheldrick, G.M. *Acta Crystallogr. B* 37 2108 (1981)
- 66 Weber, G. *Acta Crystallogr. B* 38 629 (1982)
- 67 Watson, W.H.; Jain, P.C. *J. Incl. Phenom.* 4 397 (1984)
- 68 Weber, G. *J. Incl. Phenomen.* 1 339 (1984)
- 69 Harkema, S.; van Hummel, G.J.; Daasvant, K.; Reinhoudt, D.N. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 368 (1981)
- 70 Udachin, K.; Lipkowski, J. *Mendeleev Commun.* 197 (1996)
- 71 Mootz, D.; Albert, A.; Schaefgen, S.; Staben, D. *J. Amer. Chem. Soc.* 116 12047 (1994)
- 72 Grossie, D.A.; Watson, W.M.; Vogtle, F.; Muller, W.M. *Acta Crystallogr. B* 38 3157 (1982)
- 73 Watson, W.H.; Galloy, J.; Grossie, D.A.; Vogtle, F.; Muller, W.M. *J. Org. Chem.* 49, 347, (1984)
- 74 Caira, M.R.; Watson, W.M.; Vogtle, F.; Muller, W. *Acta Crystallogr. C (Cr. Str. Comm.)* 40, 491, (1984)
- 75 Britton, D.; Chantoni Junior, M.K.; Kolthoff, I.M. *Acta Crystallogr C (Cr. Str. Comm.)* 44 303 (1988)
- 76 Deguire, S.; Brisse, F.; Ouellet, J.; Savoie, R. *Can. J. Chem.* 64 142 (1986)
- 77 Schouten, A.; Kanters, J.A.; Poonia, N.S. *Acta Crystallogr.C (Cr. Str. Comm.)* 49 1376 (1993)
- 78 Belamari, B.; Bavoux, C.; Thozet, A. *J. Incl. Phenom.* 8 383 (1990)
- 79 Rogers, R.D. *Inorg. Chim. Acta* 149 307 (1988)
- 80 Knochel, A.; Kopf, J.; Oehler, J.; Rudolph, G. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 14 61 (1978)
- 81 Knochel, A.; Klimes, J.; Oehler, J.; Rudolph, G. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 11 787 (1975)
- 82 Simonov, Yu.A. 5th International Summer School on Supramolecular Chemistry, Ustroń, Poland, 16-26 June 1996 - materiały konferencyjne
- 83 Atwood, J.L.; Alvanipour, A.; Zhang, H. *J. Cryst. Spectrosc.* 22 349 (1992)
- 84 Parenteau, L.; Brisse, F. *Can. J. Chem.* 67 1293 (1989)

- 85 Vögtle, F.; Müller, W.M. *Chem. Ber.* 114 3179 (1981)
- 86 Caira, R.; Mohamed, R. *Acta Crystallogr.* B 49 760 (1993)
- 87 Blaschette, A.; Jones, P.G.; Lino, K.; Lange, I.; Naveke, M.; Henschel, D.; Chrapkowski, A.; Schomburg, D. *Z. Naturforsch.* B 49 999 (1994)
- 88 Simonov, Yu.A.; Ganin, E.V.; Fonari, M.S.; Dvorkin, A.A.; Kotlyar, S.A. *Zh. Strukt. Khim.* 31 106-4 (1990)
- 89 Nastopulos, V.; Weiler, J. *Acta Crystallogr.* C 44 500 (1988)
- 90 Caira, M.R.; *Acta Crystallogr.* C 40 136 (1984)
- 91 Desiraju, G. *Acc. Chem. Res.* 24 290 (1991)
- 92 Henschel, D.; Blaschette, A.; Jones, P.G. *Z. Naturforsch.* B 50 128 (1995)
- 93 Henschel, D.; Blaschette, A.; Jones, P.G. *Z. Naturforsch.* B 50 229 (1995)
- 94 Henschel, D.; Naveke, M.; Hamann, T.; Blaschette, A.; Jones, P.G. *Z. Naturforsch.* B 50 913 (1995)
- 95 Obodovskaya, A.E.; Starikova, Z.A.; Eloseeva, L.N.; Pokrovskaya, I.E. *Zh. Strukt. Khim.* 32 123-3 (1991)
- 96 Rogers, R.D. *J. Incl. Phenom.* 7 277 (1987)
- 97 Weller, F. *Z. Naturforsch.* B 44 1524 (1989)
- 98 Massa, W.; Ernst, T.; Dehnicke, K. *Z. Naturforsch.* B 45 563 (1990)
- 99 Goldberg, I. "Crown ether and analogs" John Wiley 1989 str.402
- 100 Dvorkin, W.A.; Simonov, Yu.A.; Suwińska, K.; Lipkowski, J.; Malinowski, T.I.; Ganin, E.V.; Kotlyar, S.A. *Kristallografiya* 36 62 (1991)
- 101 Simonov, Yu.A.; Lipkowski, J.; Suwińska, K.; Fonari, M.S.; Ganin, E.V.; Malinowski, T.I. *Kristallografiya* 40 55 (1995)
- 102 Simonov, Yu.A.; Malinowski, T.I.; Ganin, E.V.; Kotlyar, S.A.; Bocelli, G.; Celastani, G.; Rizolli, C. *J. Incl. Phenom.* 8 349 (1990)
- 103 Damewood Junior, J.R.; Urban, J.J.; Williamson, T.C.; Reinholdt, A.L. *J. Org. Chem.* 53 167 (1988)
- 104 Bocelli, G.; Cantoni, A.; Simonov, Yu.A.; Fonari, M.S.; Ganin, E.V. *J. Incl. Phenom.* 20 105 (1995)
- 105 Ganin, E.V.; Makarov, V.F.; Kotlyar, S.A.; Lukyanenko, N.G.; Fonari, M.S.; Dvorkin, A.A.; Simonov, Yu.A. *Khim. Geterocycl. Soed.* 9 1190 (1988)
- 106 Dvorkin, A.A.; Fonari, M.S.; Malinowski, S.T.; Ganin, E.V.; Simonov, Yu.A.; Makarov, W.F.; Kotlyar, S.A.; Lukyanenko, N.G. *Zh. Strukt. Khim.* 30 96 (1989)
- 107 Simonov, Yu.A.; Battaglia, L.P.; Corradi, A.B.; Ianelli, S.; Pelosi, G.; Ganin, E.; Lukyanenko, M.G. *J. Incl. Phenom.* 9 181 (1990)
- 108 Fonari, M.S.; Simonov, Yu.A.; Lipkowski, J.; Dvorkin, A.A.; Ganin, E.A. *Supramolecular Chemistry* 4 43 (1994)
- 109 Uiterwijk, J.W.H.J.; van Hummel, G.J.; Harkema, S.; Aarts, V.M.L.J.; Daasvant, K.; Geever, J.; Hertog, H.J.; Reihoudt, D.N. *J. Incl. Phenom.* 6 79 (1988)
- 110 Benetollo, F.; Bombieri, G.; Truter, M.R. *J. Heterocyclic Chem.* 26 981 (1989)
- 111 Sheldrick, G.M. *Crystallographic Computing* 3 (1985) Sheldrick, G.M.; Krüger, G.; Goddard, R. (eds.) (Oxford University Press) pp.175-189
- 112 Sheldrick, G.M. SHELXL-93 Program for the Refinement of Crystal Structures Univ. of Göttingen, Germany (1993)
- 113 Rizzoli, C.; Sangermano, V.; Celastini, G.; Andretti, G.D. *J. Appl. Crystallogr.* 20 434 (1978)
- 114 Goldberg I. *Crown Ethers and Analogs*, John Wiley (1989) i cytaty w tekście
- 115 Bacanov A. C., Struczko Yu. T. *Z. Struct. Chim.* 26-1 65 (1985)
- 116 Goldstein, P.; Laddell, J.; Abowitz, G. *Acta Crystallogr.* B25 135 (1969)
- 117 Jeffrey, G.A.; Ruble, J.R.; Yates, J.H. *Acta Crystallogr.* C39 388 (1983)
- 118 Driessen, W.L.; de Graaff, R.A.G. *Acta Crystallogr.* C39 1635 (1983)
- 119 Haasnoot, J.G.; De Koyzer, G.C.M.; Verschoor, G.C. *Acta Crystallogr.* C39 1207 (1983)
- 120 Gorter, S.; Engelfriet, D.W. *Acta Crystallogr.* B37 1214 (1981)
- 121 Reiman, C.W.; Zocchi, M. *Acta Crystallogr.* B27 682 (1971)

-
- 122 Shimidbaur, H.; Mair, A.; Müller, G.; Lachmann, J.; Gampers, S. *Z. Naturforsch* 46 B 912 (1991)
- 123 Britts, K.; Karle, I.L. *Acta Crystallogr.* 22 308 (1967)
- 124 Bray, D.D.; White, J.G. *Acta Crystallogr.* B35 3089 (1979)
- 125 Katritzki, A.R.; Lagowski, J.M. *Advanc. Heterocycl. Chem.* 2 64 (1963)
- 126 Downie, T.C.; Harrison, W.; Raper, E.S.; Hepworth, M.A. *Acta Crystallogr.* B28 1584 (1972)
- 127 Gubin, A.I.; Nurakhmetov, N.N.; Suyundikova, F.O.; Erkasov, R.Sh.; Buranbaev, M.Zh.; Tashenov, A. *Kristallografiya* 34 746 (1989)
- 128 Capien, G.I.; Grinshtein, W.J. *Izv. Acad. Nauk Łotw. SSR Ser. Khim.* 3 401 (1962)
- 129 Makarski, W.W.; Zubkov, W.A.; Lopyrev, W.A.; Woronkov, M.G. *Z. Gieterocyklicz. Sojedinieni.* 4 540 (1977)
- 130 Starowa, G.L.; Frank-Kamentskaya, O.V.; Makarski, W.W.; Lopirev, W.A. *Kristallografiya* 4 23 (1978)
- 131 Uiterwijk, J.W.H.M.; Harkema, S.; van Hummel, G.J.; Geever, J.; Reinhoudt, D.N. *Acta Crystallogr.* B38 1864 (1982)
- 132 Uiterwijk, J.W.H.M. praca doktorska Uniwersytet Twente (1985)
- 133 Benetello, F.; Bombieri, G.; Truter, M.R. *J Inclusion Phenomena* 5 165 (1987)
- 134 Simonow, Yu.A.; Fonari, M.S.; Bocelli, G.; Celastini, G.; Lipkowski, J.; Suwińska, K.; Ganin, E.V. *Supramolecular Chemistry* 4 251 (1995)
- 135 Krasnowa, N.F.; Simonov, Yu.A.; Belski, V.K.; Fedorova, A.T.; Yakshin, V.V. *Kristallografiya* 31 1099 (1986)
- 136 Fonari, M.S.; Simonov, Yu.A.; Dvorkin, A.A.; Malinowski, T.I.; Ganin, E.V.; Kotlyar, S.; Makarov, V.F.J. *Incl. Phenom.* 7 613 (1989)
- 137 Colquhoun, H.M.; Jones, G.; Mand, J.M.; Stoddart, J.F. *J. Amer. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1 63 (1984)
- 138 Luboradzki, R.; Lipkowski, J.; Simonov, Yu.A.; Fonari, M.S.; Ganin, E.V.; Yavolovskii, A.A. 5th International Summer School on Supramolecular Chemistry Ustroń Poland 16-26 June 1996
- 139 Luboradzki, R.; Lipkowski, J.; Simonov, Yu.A.; Fonari, M.S.; Ganin, E.V.; Yavolovskii, A.A. ISMRI-9 Lyon 7-12 September 1996 - materiały konferencyjne
- 140 Bryden, J.H. *Acta Crystallogr.* 11 31 (1958)
- 141 Palenik, G.J. *Acta Crystallogr.* 16, 596, (1963)
- 142 Rogers, R.D.; Huggins, S.E.; Henry, R.F.; Bond, A.H. *Supramolecular Chemistry* 1 1 59 (1992)

8. Dodatek

Współrzędne krystalograficzne atomów niewodorowych i atomów wodoru, anizotropowe czynniki temperaturowe atomów niewodorowych - kompleksy I-VIII

Kompleks I

Współrzędne krystalograficzne atomów niewodorowych ($\times 10^4$)

	x/a	y/b	z/c
O (1)	8878 (2)	10938 (1)	2259 (1)
C (2)	8848 (4)	10977 (3)	1373 (2)
C (3)	7954 (3)	10044 (3)	1023 (2)
O (4)	6229 (2)	10117 (1)	1203 (1)
C (5)	5248 (4)	9218 (2)	989 (2)
C (6)	3588 (4)	9329 (3)	1342 (2)
O (7)	3809 (2)	9192 (1)	2227 (1)
C (8)	2540 (3)	9709 (3)	2641 (2)
C (9)	2895 (4)	9557 (3)	3535 (2)
O (10)	4508 (2)	9991 (2)	3855 (1)
C (11)	4497 (5)	11014 (3)	4152 (2)
C (12)	6294 (6)	11380 (3)	4301 (2)
O (13)	6940 (2)	11644 (1)	3533 (1)
C (14)	8728 (4)	11749 (3)	3558 (2)
C (15)	9224 (4)	11872 (2)	2686 (2)
O (1G)	11373 (2)	12582 (2)	271 (1)
N (2G)	11140 (3)	13430 (2)	787 (1)
C (3G)	12328 (3)	13357 (2)	1394 (1)
C (4G)	13342 (3)	12472 (2)	1269 (1)
N (5G)	12772 (3)	11998 (2)	586 (1)
N (1G')	12492 (3)	13982 (2)	2079 (1)
N (2G')	14676 (3)	12139 (2)	1790 (2)

Anizotropowe czynniki temperaturowe ($\text{\AA} \times 10^3$) atomów niewodorowych
 $\exp[-2\pi^2(h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka*b*U_{12})]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
O (1)	64 (1)	57 (1)	77 (1)	13 (1)	8 (1)	-6 (1)
C (2)	55 (2)	89 (2)	77 (2)	32 (2)	23 (1)	7 (2)
C (3)	67 (2)	82 (2)	60 (2)	9 (2)	19 (1)	17 (2)
O (4)	57 (1)	55 (1)	74 (1)	-2 (1)	9 (1)	6 (1)
C (5)	93 (2)	55 (2)	54 (2)	-6 (1)	-1 (1)	-2 (2)
C (6)	73 (2)	61 (2)	65 (2)	2 (1)	-18 (1)	-3 (2)
O (7)	54 (1)	68 (1)	67 (1)	-4 (1)	5 (1)	10 (1)
C (8)	47 (2)	90 (2)	88 (2)	-10 (2)	8 (1)	7 (2)
C (9)	57 (2)	104 (3)	89 (2)	6 (2)	24 (2)	6 (2)
O (10)	69 (1)	83 (1)	70 (1)	-16 (1)	13 (1)	14 (1)
C (11)	99 (2)	75 (2)	69 (2)	3 (2)	31 (2)	22 (2)
C (12)	147 (4)	57 (2)	53 (2)	-6 (2)	-1 (2)	4 (2)
O (13)	75 (1)	78 (1)	62 (1)	6 (1)	-9 (1)	2 (1)
C (14)	82 (2)	59 (2)	96 (2)	-14 (2)	-32 (2)	8 (2)
C (15)	53 (2)	59 (2)	114 (3)	9 (2)	-6 (2)	-6 (1)
O (1G)	79 (1)	82 (1)	55 (1)	-5 (1)	-16 (1)	-6 (1)

N(2G)	60(1)	64(1)	69(1)	3(1)	-5(1)	2(1)
C(3G)	41(1)	43(1)	51(1)	2(1)	10(1)	-8(1)
C(4G)	46(1)	44(1)	47(1)	-1(1)	9(1)	-8(1)
N(5G)	65(1)	61(1)	58(1)	-14(1)	8(1)	-6(1)
N(1G')	56(1)	52(1)	72(1)	-20(1)	11(1)	-4(1)
N(2G')	72(2)	56(2)	97(2)	-17(2)	-22(1)	14(1)

Współrzędne krystalograficzne atomów wodoru i $U(eq)$ ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

	x/a	y/b	z/c	U(eq)
H(2A)	9983(37)	11066(20)	1193(16)	78(8)
H(2B)	8189(38)	11643(25)	1160(17)	91(9)
H(3A)	8025(37)	10094(22)	379(20)	94(9)
H(3B)	8429(32)	9404(21)	1299(15)	66(7)
H(5A)	5845(30)	8520(21)	1185(15)	69(7)
H(5B)	5153(38)	9150(22)	405(21)	88(9)
H(6A)	3097(33)	9964(23)	1205(17)	73(8)
H(6B)	2753(35)	8762(22)	1104(17)	80(8)
H(8A)	1432(36)	9363(19)	2485(15)	67(7)
H(8B)	2592(50)	10513(34)	2483(23)	136(14)
H(9A)	1974(45)	9985(27)	3829(22)	114(11)
H(9B)	2892(42)	8693(29)	3684(21)	119(12)
H(11A)	3841(38)	11060(21)	4648(19)	83(8)
H(11B)	3887(39)	11409(24)	3726(19)	87(10)
H(12A)	6348(35)	11908(24)	4643(19)	79(9)
H(12B)	7039(38)	10868(24)	4543(19)	85(9)
H(14A)	9246(33)	11118(21)	3826(15)	70(7)
H(14B)	9062(39)	12294(27)	3889(22)	100(11)
H(15A)	8572(36)	12418(23)	2447(18)	78(8)
H(15B)	10308(46)	12030(24)	2689(19)	96(10)
HN11	13486(36)	14112(19)	2266(15)	60(8)
HN12	11684(36)	14541(24)	2051(16)	79(8)
HN21	15002(34)	11644(23)	1673(17)	64(9)
HN22	14998(40)	12453(25)	2236(22)	89(11)

Kompleks II

Współrzędne krystalograficzne atomów niewodorowych ($\times 10^4$)

	x/a	y/b	z/c
O(1)	1466(3)	-1427(2)	5817(2)
C(2)	3006(5)	-1851(2)	5877(3)
C(3)	3975(5)	-1589(2)	5008(3)
O(4)	4218(3)	-697(2)	5014(2)
C(5)	4969(5)	-407(2)	4153(3)
C(6)	4783(4)	546(2)	4092(3)
O(7)	3115(3)	739(2)	3945(2)
C(8)	2632(5)	1557(2)	4307(3)
C(9)	822(5)	1567(2)	4442(3)
O(10)	414(3)	1016(2)	5214(2)
C(11)	-1307(5)	921(3)	5293(3)
C(12)	-1698(6)	277(2)	6059(3)
O(13)	-1175(3)	-543(2)	5716(2)
C(14)	-1148(4)	-1190(2)	6384(2)

C(15)	278 (4)	-1670 (2)	6449 (2)
C(16)	380 (5)	-2349 (2)	7090 (2)
C(17)	-958 (6)	-2545 (2)	7660 (3)
C(18)	-2385 (5)	-2086 (3)	7583 (3)
C(19)	-2478 (5)	-1402 (2)	6951 (3)
O(1G)	-825 (4)	8297 (2)	1916 (2)
N(2G)	-928 (4)	8534 (2)	2886 (2)
C(3G)	204 (4)	9100 (2)	3015 (2)
C(4G)	1027 (4)	9253 (2)	2113 (2)
N(5G)	407 (4)	8764 (2)	1460 (2)
N(1G')	482 (5)	9524 (2)	3843 (2)
N(2G')	2298 (5)	9793 (2)	1982 (3)

Anizotropowe czynniki temperaturowe ($\text{\AA} \times 10^3$) atomów niewodorowych
 $\exp[-2\pi^2\{h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}\}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
O(1)	22 (1)	28 (1)	24 (1)	9 (1)	7 (1)	2 (1)
C(2)	24 (2)	25 (2)	30 (2)	10 (2)	4 (2)	8 (1)
C(3)	27 (2)	23 (2)	31 (2)	2 (1)	11 (2)	2 (1)
O(4)	32 (1)	23 (1)	23 (1)	1 (1)	10 (1)	0 (1)
C(5)	24 (2)	26 (2)	25 (2)	0 (1)	8 (1)	-2 (1)
C(6)	22 (2)	25 (2)	25 (2)	-1 (1)	5 (1)	-7 (1)
O(7)	26 (1)	24 (1)	27 (1)	-3 (1)	-2 (1)	0 (1)
C(8)	30 (2)	19 (1)	20 (1)	5 (1)	-1 (1)	-5 (1)
C(9)	24 (2)	24 (2)	28 (2)	7 (1)	0 (1)	2 (1)
O(10)	24 (1)	25 (1)	22 (1)	7 (1)	3 (1)	-1 (1)
C(11)	26 (2)	25 (2)	42 (2)	10 (2)	8 (2)	7 (2)
C(12)	35 (2)	22 (2)	35 (2)	2 (2)	14 (2)	3 (2)
O(13)	33 (1)	24 (1)	25 (1)	5 (1)	6 (1)	5 (1)
C(14)	24 (2)	20 (1)	19 (1)	0 (1)	2 (1)	0 (1)
C(15)	22 (2)	20 (1)	17 (1)	0 (1)	1 (1)	-6 (1)
C(16)	28 (2)	20 (1)	20 (1)	-1 (1)	-1 (1)	1 (1)
C(17)	41 (2)	23 (2)	21 (2)	2 (1)	5 (2)	-6 (2)
C(18)	34 (2)	31 (2)	29 (2)	3 (2)	16 (2)	-7 (2)
C(19)	25 (2)	27 (2)	32 (2)	2 (2)	11 (2)	4 (2)
O(1G)	33 (1)	26 (1)	26 (1)	-4 (1)	-4 (1)	-4 (1)
N(2G)	27 (2)	28 (1)	24 (1)	-4 (1)	2 (1)	-6 (1)
C(3G)	25 (2)	20 (1)	17 (1)	0 (1)	1 (1)	-3 (1)
C(4G)	27 (2)	20 (1)	17 (1)	3 (1)	0 (1)	0 (1)
N(5G)	34 (2)	28 (1)	20 (1)	-2 (1)	0 (1)	-2 (1)
N(1G')	50 (2)	42 (2)	19 (1)	-8 (1)	10 (2)	-21 (2)
N(2G')	40 (2)	34 (2)	23 (1)	4 (1)	4 (2)	-15 (2)

Współrzędne krystalograficzne atomów wodoru i $U(\text{eq})$ ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

	x/a	y/b	z/c	U(eq)
H(2A)	3513 (46)	-1682 (23)	6443 (29)	10 (9)
H(2B)	2800 (59)	-2456 (30)	5857 (32)	33 (12)
H(3A)	3414 (48)	-1777 (23)	4395 (27)	12 (9)
H(3B)	5041 (52)	-1859 (24)	5046 (28)	15 (9)
H(5A)	6105 (54)	-553 (26)	4107 (30)	20 (10)
H(5B)	4380 (46)	-727 (23)	3579 (27)	11 (9)
H(6A)	5408 (50)	804 (24)	3561 (29)	16 (9)
H(6B)	5235 (59)	830 (28)	4646 (32)	28 (12)

H (8A)	3153 (52)	1706 (24)	4938 (29)	16 (10)
H (8B)	2968 (55)	2009 (26)	3853 (30)	23 (10)
H (9A)	200 (45)	1325 (22)	3873 (26)	9 (8)
H (9B)	532 (57)	2197 (27)	4602 (27)	26 (11)
H (11A)	-1813 (54)	1451 (26)	5511 (28)	20 (10)
H (11B)	-1837 (66)	699 (32)	4635 (36)	41 (14)
H (12A)	-2798 (75)	236 (34)	6235 (41)	49 (16)
H (12B)	-1136 (64)	407 (31)	6648 (37)	38 (14)
H (16)	1393 (52)	-2639 (24)	7160 (28)	17 (10)
H (17)	-872 (44)	-2989 (22)	8105 (24)	6 (8)
H (18)	-3350 (54)	-2270 (26)	7959 (31)	25 (11)
H (19)	-3514 (49)	-1114 (24)	6846 (28)	14 (9)
HN11	-5 (55)	9322 (28)	4354 (31)	24 (11)
HN12	1550 (100)	9917 (47)	3924 (59)	105 (28)
HN21	2330 (67)	10237 (31)	2449 (37)	40 (14)
HN22	2657 (91)	10089 (43)	1428 (50)	73 (20)

Kompleks III

Współrzędne krystalograficzne atomów niewodorowych ($\times 10^4$)

	x/a	y/b	z/c
O (1)	1675 (3)	1601 (2)	966 (1)
C (2)	1404 (5)	1549 (2)	1808 (2)
C (3)	-404 (5)	1392 (2)	1776 (2)
O (4)	-851 (3)	503 (1)	1512 (1)
C (5)	-2599 (4)	360 (3)	1431 (2)
C (6)	-3039 (5)	-574 (3)	1167 (2)
O (7)	-2967 (3)	-683 (2)	300 (1)
C (8)	-3559 (4)	-1528 (2)	-17 (2)
C (9)	-3396 (4)	-1592 (3)	-924 (2)
O (1')	4833 (3)	1191 (2)	6398 (1)
C (2')	3177 (4)	1251 (2)	6539 (2)
C (3')	2051 (4)	1525 (2)	5740 (2)
O (4')	1973 (3)	814 (1)	5151 (1)
C (5')	953 (4)	1020 (2)	4354 (2)
C (6')	836 (4)	214 (2)	3812 (2)
O (7')	2397 (3)	51 (1)	3574 (1)
C (8')	2361 (4)	-736 (2)	3090 (2)
C (9')	4030 (4)	-886 (2)	2873 (2)
O (1G)	-896 (3)	-3156 (2)	2255 (1)
N (2G)	-30 (4)	-2496 (2)	1902 (2)
C (3G)	-48 (3)	-2752 (2)	1132 (2)
C (4G)	-943 (4)	-3576 (2)	980 (2)
N (5G)	-1457 (4)	-3822 (2)	1657 (2)
N (1G')	705 (3)	-2305 (2)	565 (2)
N (2G')	-1304 (4)	-4001 (2)	224 (2)
Ow	1735 (4)	-466 (2)	862 (2)

Anizotropowe czynniki temperaturowe ($\text{\AA} \times 10^3$) atomów niewodorowych
 $\exp[-2\pi^2(h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12})]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
O(1)	38(1)	40(1)	18(1)	2(1)	0(1)	1(1)
C(2)	58(2)	30(2)	17(1)	-1(1)	5(1)	3(2)
C(3)	57(2)	32(2)	22(1)	1(1)	9(1)	9(2)
O(4)	40(1)	34(1)	26(1)	-2(1)	5(1)	7(1)
C(5)	36(2)	53(2)	30(2)	1(2)	12(1)	8(2)
C(6)	39(2)	56(2)	20(1)	3(1)	12(1)	-6(2)
O(7)	40(1)	41(1)	23(1)	-1(1)	10(1)	-8(1)
C(8)	29(2)	41(2)	30(2)	8(1)	-2(1)	-6(1)
C(9)	36(2)	40(2)	28(2)	1(2)	-4(1)	-9(2)
O(1')	35(1)	41(1)	18(1)	2(1)	4(1)	0(1)
C(2')	38(2)	33(2)	28(2)	-3(1)	10(1)	-4(1)
C(3')	33(2)	32(2)	32(2)	-1(1)	11(1)	2(1)
O(4')	35(1)	29(1)	23(1)	-2(1)	-1(1)	6(1)
C(5')	28(2)	39(2)	32(2)	6(1)	-2(1)	6(1)
C(6')	31(2)	37(2)	23(1)	7(1)	-1(1)	-2(1)
O(7')	34(1)	34(1)	23(1)	-1(1)	2(1)	-6(1)
C(8')	37(2)	36(2)	23(1)	-1(1)	-2(1)	-9(1)
C(9')	47(2)	34(2)	15(1)	3(1)	0(1)	-1(1)
O(1G)	58(2)	50(1)	13(1)	-1(1)	2(1)	-10(1)
N(2G)	52(2)	34(1)	19(1)	-2(1)	0(1)	-5(1)
C(3G)	26(1)	29(1)	16(1)	1(1)	-3(1)	2(1)
C(4G)	26(1)	31(2)	18(1)	2(1)	1(1)	-1(1)
N(5G)	47(2)	35(1)	20(1)	2(1)	5(1)	-7(1)
N(1G')	32(1)	32(1)	26(1)	3(1)	2(1)	-3(1)
N(2G')	43(2)	36(2)	23(1)	-7(1)	4(1)	-13(1)
Ow	49(2)	31(1)	35(1)	0(1)	12(1)	2(1)

Współrzędne krystalograficzne atomów wodoru i $U(\text{eq})$ ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

	x/a	y/b	z/c	U(eq)
H(2A)	1850(39)	2110(23)	2123(21)	29(8)
H(2B)	2126(42)	1056(23)	2082(22)	32(9)
H(3A)	-727(42)	1452(22)	2345(22)	33(9)
H(3B)	-990(37)	1819(20)	1420(19)	17(7)
H(5A)	-3167(53)	810(29)	973(27)	55(12)
H(5B)	-3083(43)	487(22)	1902(23)	34(9)
H(6A)	-2164(52)	-1028(26)	1489(26)	47(11)
H(6B)	-4187(41)	-698(19)	1210(19)	20(7)
H(8A)	-4763(44)	-1551(21)	23(20)	28(8)
H(8B)	-2993(38)	-1968(20)	289(19)	18(7)
H(9A)	-3913(44)	-1073(24)	-1225(22)	33(9)
H(9B)	-3940(41)	-2104(23)	-1205(21)	28(8)
H(2'A)	2999(47)	1701(26)	6881(24)	43(10)
H(2'B)	2822(49)	723(27)	6688(24)	44(11)
H(3'A)	964(50)	1601(24)	5865(23)	41(10)
H(3'B)	2445(38)	2136(21)	5462(19)	22(8)
H(5'A)	1501(42)	1516(22)	4098(21)	30(9)
H(5'B)	-220(45)	1207(22)	4433(21)	30(9)
H(6'A)	552(37)	-281(21)	4118(20)	20(7)
H(6'B)	-128(46)	354(25)	3326(24)	43(10)
H(8'A)	1493(43)	-684(22)	2537(22)	34(9)

H(8'B)	1981(48)	-1239(26)	3400(24)	44(10)
H(9'A)	4489(43)	-358(24)	2676(22)	32(9)
H(9'B)	3860(35)	-1346(19)	2384(18)	18(7)
HN11	1109(43)	-1692(26)	689(22)	36(9)
HN12	-108(67)	-2264(34)	111(35)	83(16)
HN21	-459(47)	-3998(24)	-126(23)	38(10)
HN22	-1739(53)	-4500(28)	245(25)	47(12)
HOwA	928(52)	-251(26)	978(25)	39(11)
HOwB	2002(120)	18(65)	302(62)	201(36)

Kompleks IV

Współrzędne krystalograficzne atomów niewodorowych ($\times 10^4$)

	x/a	y/b	z/c
O(1)	4893(1)	-2075(1)	4123(1)
C(2)	4292(1)	-2769(2)	3502(1)
C(3)	3764(1)	-1668(2)	2998(1)
O(4)	3550(1)	-1028(1)	3831(1)
C(5)	3081(1)	106(2)	3428(1)
C(6)	3050(1)	1001(2)	4400(1)
O(7)	3682(1)	1508(1)	5079(1)
C(8)	4029(1)	2369(2)	4535(1)
C(9)	4606(1)	3100(2)	5359(1)
C(10)	2380(1)	-452(2)	2803(1)
C(11)	2070(1)	-1294(2)	3528(1)
C(12)	2048(1)	-383(2)	4497(1)
C(13)	2745(1)	164(2)	5134(1)
O1G	5000	4228(2)	2500
N2G	4642(1)	3370(2)	1610(1)
C3G	4775(1)	2048(2)	1942(1)
N1G'	4497(1)	865(2)	1355(1)

Anizotropowe czynniki temperaturowe ($\text{\AA} \times 10^3$) atomów niewodorowych
 $\exp[-2\pi^2(h^2a^*{}^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12})]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
O(1)	20(1)	21(1)	31(1)	-3(1)	3(1)	-1(1)
C(2)	23(1)	26(1)	35(1)	-11(1)	6(1)	-1(1)
C(3)	23(1)	31(1)	21(1)	-8(1)	5(1)	0(1)
O(4)	23(1)	24(1)	17(1)	0(1)	7(1)	5(1)
C(5)	19(1)	23(1)	15(1)	2(1)	4(1)	1(1)
C(6)	19(1)	24(1)	19(1)	0(1)	4(1)	3(1)
O(7)	22(1)	25(1)	19(1)	0(1)	3(1)	-2(1)
C(8)	24(1)	27(1)	25(1)	3(1)	5(1)	-2(1)
C(9)	24(1)	20(1)	33(1)	0(1)	7(1)	1(1)
C(10)	20(1)	39(1)	17(1)	-5(1)	3(1)	0(1)
C(11)	26(1)	46(1)	31(1)	-10(1)	11(1)	-12(1)
C(12)	25(1)	53(1)	29(1)	-8(1)	14(1)	-8(1)
C(13)	27(1)	36(1)	19(1)	-5(1)	10(1)	-5(1)
O1G	53(1)	18(1)	40(1)	0	17(1)	0
N2G	38(1)	26(1)	29(1)	5(1)	10(1)	4(1)
C3G	22(1)	22(1)	22(1)	2(1)	7(1)	1(1)
N1G'	38(1)	28(1)	22(1)	-3(1)	1(1)	-3(1)

Współrzędne krystalograficzne atomów wodoru i $U(eq)$ ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

	x/a	y/b	z/c	U(eq)
H(2A)	4120 (12)	-3437 (25)	3989 (19)	49 (6)
H(2B)	4380 (11)	-3376 (23)	2910 (18)	40 (6)
H(3A)	3947 (11)	-934 (23)	2625 (17)	37 (5)
H(3B)	3392 (10)	-2194 (23)	2485 (17)	35 (5)
H(5)	3252 (9)	704 (19)	2937 (14)	21 (4)
H(6)	2792 (10)	1836 (22)	4090 (16)	30 (5)
H(8A)	3748 (11)	3128 (24)	4093 (17)	37 (6)
H(8B)	4196 (9)	1766 (21)	4079 (16)	27 (5)
H(9A)	4448 (10)	3621 (23)	5889 (17)	37 (6)
H(9B)	4776 (10)	3809 (21)	4949 (17)	31 (5)
H(10A)	2413 (11)	-1027 (23)	2205 (17)	40 (6)
H(10B)	2087 (11)	390 (22)	2486 (17)	34 (5)
H(11A)	1629 (12)	-1675 (25)	3156 (19)	47 (6)
H(11B)	2360 (12)	-2194 (25)	3805 (19)	44 (6)
H(12A)	1733 (11)	423 (24)	4252 (18)	40 (6)
H(12B)	1862 (11)	-940 (23)	4987 (18)	41 (6)
H(13A)	3043 (10)	-641 (22)	5446 (16)	34 (5)
H(13B)	2717 (11)	802 (24)	5711 (18)	43 (6)
HN11	4757 (11)	100 (24)	1455 (17)	35 (5)
HN12	4258 (12)	1008 (26)	717 (21)	50 (7)

Kompleks V

Współrzędne krystalograficzne atomów niewodorowych ($\times 10^4$)

	x/a	y/b	z/c
O(1)	7799 (1)	1442 (1)	-3692 (1)
C(2)	7899 (3)	3108 (2)	-3870 (3)
C(3)	8104 (3)	3166 (2)	-2322 (3)
O(4)	6445 (2)	2766 (1)	-700 (2)
C(5)	6450 (3)	3036 (2)	783 (3)
C(6)	4623 (3)	2685 (2)	2406 (3)
O(7)	4389 (2)	966 (1)	3111 (2)
C(8)	2649 (2)	509 (3)	4675 (3)
C(9)	2410 (3)	-1260 (3)	5094 (2)
N(1G)	1436 (2)	2981 (2)	10352 (2)
C(2G)	2395 (2)	1571 (2)	10239 (2)
N(3G)	3237 (2)	1507 (2)	8558 (2)
N(4G)	2864 (2)	2918 (2)	7471 (2)
C(5G)	1774 (2)	3733 (2)	8632 (2)

Anizotropowe czynniki temperaturowe ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) atomów niewodorowych
 $\exp[-2\pi^2\{h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka*b*U_{12}\}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
O(1)	55 (1)	64 (1)	45 (1)	-6 (1)	-23 (1)	-1 (1)
C(2)	53 (1)	54 (1)	75 (1)	9 (1)	-16 (1)	-8 (1)
C(3)	53 (1)	51 (1)	112 (2)	-14 (1)	-36 (1)	-11 (1)
O(4)	60 (1)	62 (1)	84 (1)	-27 (1)	-37 (1)	-10 (1)
C(5)	106 (2)	50 (1)	118 (2)	-25 (1)	-82 (2)	-4 (1)

C (6)	103 (2)	61 (1)	103 (2)	-53 (1)	-74 (1)	33 (1)
O (7)	56 (1)	66 (1)	67 (1)	-40 (1)	-30 (1)	19 (1)
C (8)	55 (1)	134 (2)	60 (1)	-62 (1)	-25 (1)	26 (1)
C (9)	54 (1)	118 (2)	36 (1)	-15 (1)	-16 (1)	2 (1)
N (1G)	66 (1)	51 (1)	53 (1)	-22 (1)	-24 (1)	12 (1)
C (2G)	59 (1)	48 (1)	48 (1)	-13 (1)	-26 (1)	7 (1)
N (3G)	52 (1)	50 (1)	59 (1)	-25 (1)	-26 (1)	11 (1)
N (4G)	74 (1)	63 (1)	51 (1)	-18 (1)	-31 (1)	10 (1)
C (5G)	58 (1)	44 (1)	60 (1)	-17 (1)	-33 (1)	8 (1)

Współrzędne krystalograficzne atomów wodoru i U(eq) ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

	x/a	y/b	z/c	U(eq)
H (2A)	6702 (32)	3802 (26)	-3887 (28)	93 (6)
H (2B)	8928 (32)	3591 (29)	-4937 (34)	102 (7)
H (3A)	9086 (29)	2313 (26)	-2180 (26)	81 (6)
H (3B)	8380 (31)	4266 (30)	-2581 (30)	98 (7)
H (5A)	6810 (32)	4138 (31)	401 (31)	96 (7)
H (5B)	7378 (29)	2284 (25)	1056 (26)	80 (6)
H (6A)	4450 (24)	3116 (22)	3381 (25)	72 (5)
H (6B)	3607 (29)	3231 (24)	2125 (26)	79 (6)
H (8A)	1695 (29)	1231 (24)	4339 (27)	82 (6)
H (8B)	2556 (32)	644 (29)	5718 (33)	110 (8)
H (9A)	3552 (28)	-1969 (25)	5165 (26)	78 (5)
H (9B)	1256 (30)	-1653 (26)	6342 (31)	92 (6)
HC2	2475 (23)	808 (22)	11201 (24)	61 (5)
HN3	4007 (28)	664 (26)	8141 (27)	80 (6)
HC5	1240 (24)	4846 (23)	8277 (23)	66 (5)

Kompleks VI

Współrzędne krystalograficzne atomów niewodorowych ($\times 10^4$)

	x/a	y/b	z/c
O (1)	1974 (2)	7555 (2)	-642 (1)
C (2)	2656 (3)	6074 (2)	142 (2)
C (3)	3441 (2)	6119 (2)	1061 (2)
O (4)	2216 (2)	7013 (2)	1506 (1)
C (5)	2867 (3)	7311 (3)	2287 (2)
C (6)	1501 (3)	8258 (3)	2700 (2)
O (7)	719 (2)	9738 (2)	1920 (1)
C (8)	-441 (3)	10760 (3)	2311 (2)
C (9)	-1036 (3)	12322 (3)	1508 (2)
O (1')	2865 (2)	2719 (2)	4645 (1)
C (2')	1775 (3)	3659 (2)	3686 (2)
C (3')	2198 (3)	2850 (3)	2940 (2)
O (4')	3843 (2)	2516 (2)	2794 (1)
C (5')	4382 (3)	1807 (3)	2047 (2)
C (6')	4615 (3)	183 (3)	2451 (2)
O (7')	5967 (2)	-708 (2)	3251 (1)
C (8')	6318 (4)	-2267 (3)	3608 (2)
C (9')	7667 (3)	-3155 (3)	4507 (2)
N (1G)	3549 (2)	1924 (2)	9432 (1)
N (2G)	2640 (2)	3447 (2)	9064 (2)
N (3G)	1148 (2)	3776 (2)	8806 (2)
N (4G)	1045 (2)	2449 (2)	8987 (2)

C(5G)	2514(2)	1335(2)	9379(2)
N(6G)	2905(3)	-133(2)	9642(2)
N(1G')	8674(2)	2014(2)	4573(1)
N(2G')	7897(2)	3538(2)	4231(2)
N(3G')	6393(3)	3987(2)	3933(3)
N(4G')	6164(3)	2727(2)	4073(2)
C(5G')	7554(2)	1550(2)	4473(2)
N(6G')	7761(3)	119(2)	4751(2)

Anizotropowe czynniki temperaturowe ($\text{\AA} \times 10^3$) atomów niewodorowych
 $\exp[-2\pi^2(h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12})]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
O(1)	64(1)	57(1)	77(1)	13(1)	8(1)	-6(1)
O(1)	58(1)	50(1)	73(1)	-29(1)	3(1)	-26(1)
C(2)	43(1)	40(1)	98(2)	-37(1)	16(1)	-15(1)
C(3)	31(1)	34(1)	91(2)	-17(1)	5(1)	-8(1)
O(4)	33(1)	50(1)	69(1)	-22(1)	-1(1)	-15(1)
C(5)	51(1)	55(1)	56(1)	-6(1)	-14(1)	-19(1)
C(6)	77(2)	77(2)	39(1)	-12(1)	-1(1)	-37(1)
O(7)	68(1)	65(1)	44(1)	-21(1)	9(1)	-20(1)
C(8)	66(2)	88(2)	61(2)	-47(2)	14(1)	-29(1)
C(9)	67(2)	76(2)	86(2)	-56(2)	9(1)	-29(1)
O(1')	46(1)	48(1)	59(1)	-22(1)	4(1)	-13(1)
C(2')	34(1)	38(1)	61(1)	-6(1)	-3(1)	-8(1)
C(3')	48(1)	62(1)	59(2)	-10(1)	-8(1)	-25(1)
O(4')	53(1)	56(1)	56(1)	-18(1)	3(1)	-27(1)
C(5')	70(2)	60(1)	44(1)	-17(1)	5(1)	-26(1)
C(6')	67(2)	71(2)	60(2)	-32(1)	2(1)	-31(1)
O(7')	69(1)	56(1)	61(1)	-20(1)	1(1)	-28(1)
C(8')	91(2)	54(1)	62(2)	-31(1)	9(1)	-34(1)
C(9')	72(2)	52(1)	70(2)	-33(1)	13(1)	-21(1)
N(1G)	34(1)	40(1)	63(1)	-18(1)	-2(1)	-15(1)
N(2G)	46(1)	42(1)	111(2)	-29(1)	-3(1)	-16(1)
N(3G)	43(1)	45(1)	127(2)	-28(1)	-6(1)	-9(1)
N(4G)	28(1)	52(1)	82(1)	-24(1)	-2(1)	-14(1)
C(5G)	32(1)	45(1)	43(1)	-17(1)	4(1)	-17(1)
N(6G)	42(1)	45(1)	101(2)	-24(1)	2(1)	-24(1)
N(1G')	40(1)	41(1)	66(1)	-21(1)	2(1)	-17(1)
N(2G')	52(1)	41(1)	132(2)	-29(1)	-2(1)	-18(1)
N(3G')	48(1)	40(1)	218(3)	-23(2)	-21(2)	-10(1)
N(4G')	36(1)	49(1)	148(2)	-12(1)	-21(1)	-16(1)
C(5G')	37(1)	44(1)	40(1)	-12(1)	2(1)	-20(1)
N(6G')	53(1)	45(1)	109(2)	-19(1)	-6(1)	-28(1)

Współrzędne krystalograficzne atomów wodoru i $U(\text{eq})$ ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

	x/a	y/b	z/c	U(eq)
H(2A)	9983(37)	11066(20)	1193(16)	78(8)
H(2A)	3478(28)	5352(26)	-148(18)	70(7)
H(2B)	1703(28)	5752(25)	336(19)	70(6)
H(3A)	4033(28)	5147(28)	1540(19)	67(6)
H(3B)	4242(29)	6566(25)	889(18)	67(7)
H(5A)	3624(29)	7832(26)	1961(19)	71(8)
H(5B)	3568(29)	6374(27)	2838(20)	71(6)

H (6A)	624 (30)	7890 (27)	2917 (20)	78 (7)
H (6B)	1891 (31)	8335 (28)	3298 (21)	78 (7)
H (8A)	90 (30)	10696 (27)	2963 (21)	80 (6)
H (8B)	-1377 (33)	10463 (29)	2449 (21)	80 (7)
H (9A)	-1669 (32)	13034 (30)	1774 (21)	82 (5)
H (9B)	-57 (33)	12509 (29)	1307 (20)	82 (6)
H (2'1)	1904 (26)	4625 (25)	3421 (18)	61 (7)
H (2'2)	720 (29)	3852 (24)	3791 (17)	61 (8)
H (3'1)	2029 (29)	1919 (28)	3205 (19)	71 (8)
H (3'2)	1465 (29)	3463 (26)	2227 (20)	71 (7)
H (5'1)	5450 (30)	1881 (26)	1868 (19)	71 (5)
H (5'2)	3488 (29)	2369 (26)	1389 (20)	71 (6)
H (6'1)	3578 (32)	107 (26)	2677 (19)	75 (7)
H (6'2)	4713 (30)	-216 (27)	1901 (20)	75 (7)
H (8'1)	6570 (30)	-2716 (28)	3067 (20)	78 (8)
H (8'2)	5314 (32)	-2370 (28)	3825 (20)	78 (9)
H (9'1)	7973 (29)	-4333 (28)	4820 (19)	77 (7)
H (9'2)	8737 (31)	-2998 (27)	4339 (19)	77 (6)
HN4	283 (28)	2411 (24)	8840 (17)	52 (7)
HN1	2204 (26)	-425 (23)	9585 (17)	48 (6)
HN2	3973 (35)	-757 (29)	9896 (22)	81 (8)
HN4'	5450 (34)	2713 (31)	3928 (22)	78 (10)
HN1'	8766 (32)	-541 (28)	4948 (20)	68 (8)
HN2'	6989 (27)	-22 (25)	4598 (18)	56 (7)

Kompleks VII

Współrzędne krystalograficzne atomów niewodorowych ($\times 10^4$)

	x/a	y/b	z/c
O (1)	3624 (8)	13074 (8)	-4607 (7)
C (2)	3692 (10)	13591 (11)	-3236 (9)
C (3)	5410 (10)	13305 (7)	-3297 (12)
O (4)	5793 (7)	11749 (7)	-3039 (8)
C (5)	7518 (8)	11395 (8)	-3318 (10)
C (6)	7795 (11)	9780 (7)	-2966 (8)
O (7)	7697 (8)	8978 (6)	-4171 (7)
C (8)	8007 (10)	7394 (6)	-4018 (9)
C (9)	8009 (8)	6685 (9)	-5385 (9)
O (1A)	3964 (10)	13092 (11)	-4377 (10)
C (2A)	4383 (14)	13496 (14)	-3150 (13)
C (3A)	6126 (14)	12908 (10)	-3442 (18)
O (4A)	6235 (11)	11323 (10)	-3121 (12)
C (5A)	7878 (11)	10739 (11)	-3287 (15)
C (6A)	7959 (16)	9087 (10)	-3170 (11)
O (7A)	7894 (12)	8573 (9)	-4544 (9)
C (8A)	1920 (14)	13022 (9)	-5393 (12)
C (9A)	2219 (10)	13421 (13)	-4038 (12)
S (1G)	3557 (2)	7811 (1)	-975 (1)
C (2G)	2079 (5)	6499 (5)	-364 (5)
N (3G)	1170 (4)	6790 (4)	-1195 (4)
N (4G)	1480 (4)	7970 (4)	-2301 (4)
C (5G)	2720 (5)	8627 (5)	-2306 (5)
S (1G')	1946 (2)	5106 (1)	985 (1)
N (1G')	3335 (6)	9840 (4)	-3208 (5)

Anizotropowe czynniki temperaturowe ($\text{\AA} \times 10^3$) atomów niewodorowych
(atomy eteru były odokładniane izotropowo)

$$\exp[-2\pi^2(h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12})]$$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
S(1G)	58(1)	66(1)	51(1)	23(1)	-33(1)	-35(1)
C(2G)	40(2)	49(2)	40(2)	7(2)	-19(2)	-18(2)
N(3G)	50(2)	47(2)	56(2)	19(2)	-31(2)	-23(2)
N(4G)	52(2)	50(2)	61(2)	21(2)	-35(2)	-19(2)
C(5G)	49(2)	42(2)	43(2)	10(2)	-24(2)	-15(2)
S(1G')	69(1)	66(1)	59(1)	30(1)	-42(1)	-35(1)
N(1G')	72(3)	56(3)	62(3)	30(2)	-38(2)	-30(2)

Współrzędne krystalograficzne atomów wodoru i $U(\text{eq})$ ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

	x/a	y/b	z/c	U(eq)
H(2A)	2914(10)	13080(11)	-2306(9)	86
H(2B)	3348(10)	14660(11)	-3160(9)	86
H(3A)	6215(10)	13644(7)	-4320(12)	71
H(3B)	5502(10)	13869(7)	-2497(12)	71
H(5A)	7808(8)	11977(8)	-2650(10)	62
H(5B)	8230(8)	11641(8)	-4410(10)	62
H(6A)	8895(11)	9552(7)	-2937(8)	59
H(6B)	6942(11)	9494(7)	-1946(8)	59
H(8A)	7139(10)	7013(6)	-3055(9)	58
H(8B)	9089(10)	7147(6)	-3954(9)	58
H(9A)	8827(8)	7112(9)	-6352(9)	64
H(9B)	8329(8)	5615(9)	-5331(9)	64
H(2A1)	3613(14)	13088(14)	-2145(13)	76
H(2A2)	4270(14)	14581(14)	-3102(13)	76
H(3A1)	6861(14)	13129(10)	-4534(18)	86
H(3A2)	6505(14)	13400(10)	-2776(18)	86
H(5A1)	8129(11)	11104(11)	-2465(15)	64
H(5A2)	8707(11)	11069(11)	-4300(15)	64
H(6A1)	8998(16)	8674(10)	-3086(11)	66
H(6A2)	7017(16)	8759(10)	-2236(11)	66
H(8A1)	792(14)	13408(9)	-5277(12)	54
H(8A2)	2725(14)	13459(9)	-6361(12)	54
H(9A1)	1892(10)	14482(13)	-3848(12)	67
H(9A2)	1548(10)	12849(13)	-3099(12)	67
HN3	321(62)	6246(54)	-1125(56)	71(15)
HN1	2969(57)	10124(51)	-3881(57)	59(15)
HN2	4236(64)	10244(53)	-3176(56)	71(15)

Kompleks VIII

Współrzędne krystalograficzne atomów niewodorowych ($\times 10^4$)

	x/a	y/b	z/c
O(1)	4131(2)	6270(1)	8503(1)
C(2)	4163(3)	6277(1)	7005(2)
C(3)	3178(3)	5655(1)	6280(2)
O(4)	4204(2)	5054(1)	6796(1)
C(5)	3232(3)	4442(1)	6256(2)

C(6)	4258(3)	3827(1)	6971(2)
O(7)	4178(2)	3807(1)	8455(1)
C(8)	4982(3)	3202(1)	9166(2)
C(9)	4804(3)	3196(1)	10694(2)
N(1G)	-25(2)	2849(1)	8356(1)
C(2G)	-358(3)	3381(1)	7398(2)
N(3G)	-368(2)	3222(1)	6059(1)
N(4G)	-3(2)	2524(1)	6161(1)
C(5G)	193(2)	2313(1)	7528(1)
N(6G)	656(2)	1663(1)	8010(2)
N(1G')	271(2)	4594(1)	10882(2)
C(5G')	736(5)	5067(2)	10153(4)
C(2G')	-2073(8)	5134(2)	9241(6)
N(3G')	-1825(6)	4667(2)	10259(5)
N(6G')	2551(6)	5211(3)	10467(6)

Anizotropowe czynniki temperaturowe ($\text{\AA} \times 10^3$) atomów niewodorowych
 $\exp[-2\pi^2(h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka*b*U_{12})]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
O(1)	68(1)	53(1)	63(1)	7(1)	16(1)	-16(1)
C(2)	76(1)	57(1)	65(1)	16(1)	16(1)	-7(1)
C(3)	70(1)	57(1)	58(1)	11(1)	4(1)	4(1)
O(4)	59(1)	54(1)	62(1)	4(1)	4(1)	1(1)
C(5)	77(1)	58(1)	63(1)	-6(1)	2(1)	-1(1)
C(6)	88(2)	58(1)	67(1)	-13(1)	12(1)	5(1)
O(7)	81(1)	49(1)	66(1)	-3(1)	16(1)	9(1)
C(8)	85(2)	42(1)	78(1)	-4(1)	14(1)	0(1)
C(9)	86(2)	50(1)	77(1)	5(1)	16(1)	-21(1)
N(1G)	71(1)	48(1)	29(1)	-1(1)	17(1)	0(1)
C(2G)	85(1)	49(1)	42(1)	4(1)	22(1)	8(1)
N(3G)	90(1)	58(1)	34(1)	7(1)	19(1)	10(1)
N(4G)	67(1)	53(1)	26(1)	-2(1)	14(1)	3(1)
C(5G)	44(1)	49(1)	26(1)	-1(1)	9(1)	-5(1)
N(6G)	77(1)	47(1)	37(1)	-1(1)	16(1)	-2(1)
N(1G')	82(1)	57(1)	64(1)	23(1)	7(1)	-8(1)
C(5G')	48(2)	42(2)	54(2)	10(2)	9(2)	-4(2)
C(2G')	56(3)	72(3)	85(3)	38(2)	5(2)	-5(2)
N(3G')	58(2)	73(2)	70(2)	17(2)	18(2)	-19(2)
N(6G')	55(3)	109(4)	89(4)	46(3)	-2(2)	-14(3)

Współrzędne krystalograficzne atomów wodoru i $U(\text{eq})$ ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

	x/a	y/b	z/c	U(eq)
H(2A)	5454(27)	6281(10)	6915(19)	59(5)
H(2B)	3542(28)	6707(11)	6515(24)	79(6)
H(3A)	1956(28)	5611(10)	6479(21)	69(6)
H(3B)	2964(27)	5706(10)	5240(25)	77(6)
H(5A)	2985(30)	4386(11)	5205(27)	90(7)
H(5B)	1936(30)	4489(11)	6462(22)	78(6)
H(6A)	3648(30)	3398(13)	6468(26)	91(7)
H(6B)	5609(32)	3836(12)	6952(24)	83(7)
H(8A)	6276(33)	3203(11)	9131(24)	80(7)
H(8B)	4336(32)	2787(13)	8616(26)	96(7)
H(9A)	3588(32)	3268(11)	10758(24)	78(7)

H (9B)	5296 (34)	2731 (15)	11148 (30)	112 (9)
H (C2)	-593 (23)	3853 (10)	7654 (19)	57 (5)
H (N4)	36 (22)	2290 (10)	5353 (21)	63 (5)
H (N61)	392 (26)	1581 (11)	8884 (25)	75 (6)
H (N62)	502 (28)	1329 (12)	7305 (25)	79 (6)
H (C2')	-3219 (8)	5275 (2)	8679 (6)	87
H (N3')	-2676 (6)	4438 (2)	10530 (5)	79
H (N61')	3279 (57)	4997 (25)	11264 (34)	105
H (N62')	2866 (60)	5451 (25)	9817 (41)	105



B 325/97

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

B.325/1997



00000000277402