



ICChF

Instytut Chemii Fizycznej PAN

**Badania strukturalne układów supramolekularnych
opartych na pillar[*n*]arenach**

Helena Butkiewicz

Promotor: dr hab. Oksana Danylyuk, prof. ICChF PAN

Rozprawa została wykonana w ramach Międzynarodowych Studiów Doktoranckich

Instytutu Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk

Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.555/22



10000000110089

Warszawa, lipiec 2022

A-21-7
H-67
K-p-152



B.555/22

Praca doktorska została wykonana w ramach grantu:

Preludium 2017/27/N/ST5/01931



NARODOWE CENTRUM NAUKI

Serdecznie dziękuję:

*Przede wszystkim mojej Promotor,
dr hab. Oksanie Danylyuk za jej
niewyczerpane pokłady cierpliwości, ogromne
wsparcie i zaszczerpiecie we mnie miłości
do kryształów.*

*Współpracownikom z IChF PAN, szczególnie
(jeszcze) mgr inż. Sandrze Kosiorek i dr hab.
Volodymyrowi Sashukowi za okazaną pomoc.*

***Rodzinie i przyjaciołom, a w szczególności
mężowi Maćkowi, za wsparcie, ciągłą
motywację i donoszenie słodczy
w kryzysowych momentach.***



Streszczenie

Karboksylowane pillar[*n*]areny ($n = 5, 6$; CPA5, CPA6) są to symetryczne związki makrocykliczne, zbudowane z jednostek hydrochinonu połączonych mostkami metylenowymi w pozycji *para* pierścieni aromatycznych, podstawionych grupami karboksylowymi. Dzięki ich rozpuszczalności w wodzie oraz hydrofobowej i bogatej w elektrony luce makrocyklicznej mogą tworzyć kompleksy typu gość-gospodarz z ubogimi w elektrony, dodatnio naładowanymi lub obojętnymi cząsteczkami. Co więcej, obecność wielu grup karboksylowych na obu obrzeżach, które mogą ulegać deprotonacji, daje możliwość tworzenia różnych syntonów supramolekularnych opartych na wiązaniach wodorowych zarówno z grupami donorowymi jak i akceptorowymi, a co za tym idzie tworzenia rozbudowanych, wielowymiarowych struktur.

Karboksylowane pillar[5,6]areny od lat znajdują się w centrum zainteresowania odnośnie ich kompleksowania w roztworze. Układy złożone oparte na pillar[*n*]arenach są wykorzystywane m.in. do celowanego transportu leków, przenoszenia barwników i hormonów czy w katalizie supramolekularnej. Mimo interesujących właściwości i cech budowy CPA5 i CPA6 stanowiły niezbadaną klasę elementów budulcowych w inżynierii krystalicznej.

Celem prezentowanej pracy doktorskiej było otrzymanie kompleksów krystalicznych typu gość-gospodarz i koordynacyjnych karboksylowanych pillar[5,6]arenów, a także analiza ich struktury metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego na monokryształach. Badania strukturalne kompleksów CPA5 z pochodnymi wiologenu wykazały, że dominującym motywem odpowiedzialnym za samoorganizację są silne i krótkie wiązania wodorowe między grupami karboksylowymi i karboksylanowymi. Wprowadzenie cząsteczek gościa z konkurencyjnymi grupami funkcyjnymi powoduje zmianę głównego motywu na wiązania wodorowe między grupami amidynowymi i guanidynowymi a podstawnikami COOH/COO⁻ pillar[5]arenu. Natomiast dodatek kationów magnezu i strontu skutkuje utworzeniem polimerów koordynacyjnych. Sposób koordynacji w kompleksach pillar[5]arenu może zostać zaburzony przez użycie dodatkowego ligandu, np. fenantroliny. Jednym z ważniejszych osiągnięć pracy jest oznaczenie po raz pierwszy struktury krystalicznej karboksylowanego pillar[6]arenu w formie jego kompleksów z dimetylowiologeniem oraz pentamidyną. Najciekawszą rzeczą w obu kompleksach jest deformacja cząsteczki CPA6, która przyjmuje kształt *kwazi*-pięciokątny. Konformacja ta stabilizowana jest dwoma wewnątrzcząsteczkowymi wiązaniami wodorowymi. Uzyskane dane dotyczące oddziaływań między cząsteczkami w kompleksach pillar[5,6]arenów oraz sposobów ich samoorganizacji pozwolą na precyzyjne

projektowanie i budowanie złożonych struktur opartych na pillar[5,6]arenach takich jak maszyny molekularne, typu MOF i HOF, układy do celowanego transportu leków czy materiały porowate do wychwytywania i magazynowania gazów.

Abstract

Carboxylated pillar[n]arenes ($n = 5, 6$; CPA5, CPA6) are highly symmetrical pillar-shaped macrocycles, composed of hydroquinone units linked by methylene bridges at the *para*-positions of aromatic rings, decorated by carboxylic acid groups. Their hydrophobic, electron-rich cavities combined with water solubility make them great candidates as host molecules for various electron deficient, cationic or neutral guest molecules. Moreover, the presence of carboxyl groups at the both rims, that can be deprotonated, gives the possibility of formation of different supramolecular synthons based on hydrogen bonds with both donor and acceptor groups, and thus creating complex, multidimensional structures.

Carboxylated pillar[5,6]arenes and their complexes in the solution have been in the center of interest of supramolecular chemists for many years. Complex systems based on pillar[n]arenes can be used in drug delivery, dyes and hormone transporters or in supramolecular catalysis. Despite the very interesting properties, they have been an unexplored class of building blocks in crystal engineering.

The aim of the dissertation was to obtain crystalline host-guest and coordination complexes of CPA5 and CPA6 and to analyse their structures by single crystal X-ray diffraction. Structural studies on the CPA5-viologen complexes show that the self-assembly is dictated by strong carboxylic-carboxylate hydrogen bonds. Altering the guest with competitive functional groups changes main synthon into amidinium-carboxyl/ate and guanidinium-carboxyl/ate hydrogen bonds. The addition of the metal cations results in the formation of coordination polymers, which may be perturbed by the addition of a coligand, for example phenantroline. One of the greatest achievements of this work is the first structural authentication of carboxylated pillar[6]arene in its host-guest complexes with dimethyl viologen and pentamidine. The most interesting finding is the deformation of CPA6 molecule, that mimics pentagonal shape due to the presence of two intramolecular hydrogen bonds. The information on the intermolecular interactions in the pillar[5,6]arenes complexes and their self-assembly allows for more precise design and construction of hierarchical architectures based on CPA5 and CPA6. In a broader perspective these results may have potential applications in the building of molecular machines, MOFs and HOFs, for drug delivery or gas storage.

Dorobek naukowy:

Prace wyłuszczone zawierają wyniki opisane w niniejszej rozprawie doktorskiej.

1. **Helena Butkiewicz, Sandra Kosiorek, Volodymyr Sashuk, Magdalena Zimnicka, Oksana Danylyuk; *Inclusion of Pentamidine in Carboxylated Pillar[5]arene: Late Sequential Crystallization and Diversity of Host–Guest Interactions, Cryst. Growth Des. 2022, 22, 5, 2854-2862. Praca wyróżniona okładką.***
2. Kateryna Kravets, Mykola Kravets, Helena Butkiewicz, Sandra Kosiorek, Volodymyr Sashuk, Oksana Danylyuk; *Electrostatic co-assembly of pillar[n]pyridiniums and calix[4]arene in aqueous media, CrystEngComm, 2022, 24, 2213-2216. Praca wyróżniona okładką.*
3. **Helena Butkiewicz, Volodymyr Sashuk, Oksana Danylyuk; *Incorporation of carboxylated pillar[5]arene and strontium(ii) into supramolecular coordination complexes of different nuclearities, CrystEngComm, 2021, 23, 3265-3269.***
4. **Helena Butkiewicz, Sandra Kosiorek, Volodymyr Sashuk, Oksana Danylyuk; *Unveiling the structural features of the host–guest complexes of carboxylated pillar[5]arene with viologen derivatives, CrystEngComm, 2021, 23, 1075-1082. Praca wyróżniona okładką.***
5. Sandra Kosiorek, Helena Butkiewicz, Oksana Danylyuk, Volodymyr Sashuk; *Pillar[6]pyridinium: a hexagonally shaped molecular box that selectively recognizes multicharged anionic species, Chem. Commun., 2018, 54, 6316-6319.*
6. Oksana Danylyuk, Helena Butkiewicz, Anthony W. Coleman, Kinga Suwinska; *Host-guest complexes of local anesthetics with cucurbit[6]uril and para-sulphonatocalix[8]arene in the solid state, Journal of Molecular Structure, 2017, 1150, 28e3630.*
7. Sandra Kosiorek, Bartłomiej Rosa, Tomasz Boinski, Helena Butkiewicz, Marek P. Szymański, Oksana Danylyuk, Agnieszka Szumna, Volodymyr Sashuk; *Pillar[4]pyridinium: a square-shaped molecular box, Chem. Commun., 2017, 53, 13320-13323.*
8. Oksana Danylyuk, Helena Butkiewicz, Volodymyr Sashuk; *Host–guest complexes of cucurbit[6]uril with the trypanocide drug diminazene and its degradation product 4-aminobenzamidine, CrystEngComm, 2016, 18, 4905-4908.*
9. Volodymyr Sashuk, Helena Butkiewicz, Marcin Fiałkowski, Oksana Danylyuk; *Triggering autocatalytic reaction by host–guest interactions, Chem. Commun., 2016, 52, 4191-4194.*

10. Oksana Danylyuk, Helena Butkiewicz, Anthony W. Coleman, Kinga Suwinska; *Solvent control in the formation of supramolecular host–guest complexes of isoniazid with p-sulfonatocalix[4]arene*, *CrystEngComm*, 2015,17, 1745-1749.

Udział w konferencjach naukowych:

- **63 Konwersatorium Krystalograficzne**, on-line, (30.06-01.07.2022r.), wystąpienie ustne: *Crystal studies of the host-guest complexes of carboxylated pillar[n]arenes*.
- **30th Annual Meeting of the German Crystallographic Society**, Munich, on-line, (14-17.03.2022r.), prezentacja ustna oraz poster: *Crystal structures of host-guest complexes of carboxylated pillar[5]arene with drugs*.
Nagroda: the STOE Poster Prize of the DGK Young Crystallographers
- **27th Croatian Meeting of Chemists and Chemical Engineers**, Veli Losinj, Chorwacja, (05-08.10.2021r.), poster: *Structural studies on the host-guest complexes of carboxylated pillar[5]arene with amidine and guanidine drugs*.
- **25th Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography**, Praga, Czechy, (14-24.08.2021r.), poster: *How guest molecules affect on the self-assembly of carboxylated pillar[5]arene in its complexes*.
- **55th course of International School of Crystallography**, Erice, on-line, (31.06-04.07.2021r.), poster: *Structural studies on the host-guest complexes of carboxylated pillar[5]arene with antimicrobial drug pentamidine*.
- **62 Konwersatorium Krystalograficzne**, on-line, (24-25.06.2021r.), poster: *Host-guest complexes of carboxylated pillar[5]arene with antimicrobial drug pentamidine*
- **III Konferencja Doktorantów PAN**, Warszawa Jabłonna, Polska (11-12.10.2019r.), Wystąpienie ustne: *Mój doktorat w 5 minut*.
Wyróżnienie za najlepsze wystąpienie
- **32nd European Crystallographic Meeting**, Wiedeń, Austria (18-23.08.2019r.), poster: *Structural studies of the host-guest complexes of carboxylated pillar[n]arenes*.
- **61 Konwersatorium Krystalograficzne**, Wrocław, Polska (26-28.06.2019r.), prezentacja ustna: *Host-guest complexes of pillar[5]arene modified by carboxylic acid groups with viologen derivatives*.
- **60 Konwersatorium Krystalograficzne**, Wrocław, Polska (27.06-29.06.2018r.), poster: *Badania strukturalne kompleksów pillar[5]arenu modyfikowanego grupami karboksylowymi*.

Wykaz używanych skrótów

PAn	(hydroksylowany) pillar[n]aren
EPA _n	etylowany pillar[n]aren
PPA _n	propylowany pillar[n]aren
CPA _n	karboksylowany pillar[n]aren
EtOH	etanol
dMV	dimetylowiologen
dEV	dietylowiologen
MV	metylowiologen
dBV	dibenzylowiologen
PTM	pentamidyna
BNZ	benzamidyna
ALX	aleksydyna
PHN	fenformina
Phen	1,10-fenantrolina
NMR	Magnetyczny Rezonans Jądrowy
IM-MS	Ruchliwość Jonów sprzężona ze Spektrometrią Mas
MOF	<i>Metal organic framework</i>
HOF	<i>Hydrogen bonded organic framework</i>
S.O.F	<i>Site occupancy factor</i>

SPIS TREŚCI

1. WSTĘP I CEL PRACY	18
2. CZĘŚĆ LITERATUROWA.....	21
2.1 Chemia układów gość-gospodarz.....	21
2.2 Oddziaływania międzycząsteczkowe	22
2.2.1 Oddziaływania elektrostatyczne.....	22
2.2.2 Oddziaływania $\pi \cdots \pi$	23
2.2.3 Efekt hydrofobowy.....	24
2.2.4 Wiązania wodorowe	24
2.2.4.1 Inżynieria krystaliczna	26
2.2.4.2 Syntony supramolekularne	26
2.3 Związki makrocycliczne	29
2.4 Pillar[<i>n</i>]areny.....	30
2.5 Pillar[<i>n</i>]areny modyfikowane grupami karboksylowymi	33
2.5.1 Badania strukturalne pillar[5]arenu modyfikowanego grupami karboksylowymi	34
2.5.2 Badania strukturalne pillar[6]arenów	41
2.5.3 Badania kompleksów pillar[<i>n</i>]arenów modyfikowanych grupami karboksylowymi w roztworze.....	44
2.4 Cząsteczki gościa	47
3. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA	50
3.1 Badania strukturalne metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego na monokryształach	50
3.2 Badania w roztworze metodą NMR	57
4. BADANIA WŁASNE I DYSKUSJA WYNIKÓW.....	59
4.1 Kompleksy CPA5 z pochodnymi wiologenu	59
4.1.1 Struktura krystaliczna CPA5 z dietylowiologeniem (CPA5_dEV)	60
4.1.2 Struktura krystaliczna CPA5 z metyloviologeniem (CPA5_MV)	64
4.1.3 Struktura krystaliczna CPA5 z dibenzylowiologeniem (CPA5_dBV).....	70
4.1.4 Kompleksy CPA5 z pochodnymi wiologenu – dyskusja wyników	74
4.2 Kompleksy CPA5 z pochodnymi amidyny	76
4.2.1 Struktury krystaliczne kompleksów CPA5 z pentamidyną.....	77
4.2.1.1 Struktura krystaliczna kompleksu CPA5_PTM_Faza1	78
4.2.1.2 Struktura krystaliczna kompleksu CPA5_PTM_Faza2.....	83
4.2.1.3 Struktura krystaliczna kompleksu CPA5_PTM_Faza3.....	88

4.2.1.3	Struktura krystaliczna kompleksu CPA5_PTM_Faza3	90
4.2.1.4	Badanie kompleksu CPA5 z PTM w roztworze	97
4.2.1.5	Badanie kompleksu CPA5 z PTM w formie gazowej	99
4.2.1.6	Kompleks CPA5 z pentamidyną – dyskusja wyników	101
4.2.2	Kompleks CPA5 z benzamidyną (CPA5_BNZ).....	103
4.2.2.1	Badanie kompleksu CPA5 z BNZ w roztworze	108
4.2.2.2	Kompleks CPA5 z benzamidyną – dyskusja wyników	109
4.3	Kompleksy CPA5 z pochodnymi guanidyny.....	110
4.3.1	Struktura krystaliczna CPA5 z aleksydyną (CPA5_ALX)	110
4.3.2	Struktura krystaliczna CPA5 z fenforminą (CPA5_PHN)	115
4.3.3	Kompleksy CPA5 z pochodnymi guanidyny – dyskusja wyników.....	123
4.4	Kompleksy CPA5 z 1,10-fenantroliną i kationem strontu.....	125
4.4.1	Struktura krystaliczna CPA5 z kationem strontu (CPA5_Sr).....	126
4.4.2	Struktura krystaliczna CPA5 z 1,10-fenantroliną i kationem strontu (CPA5_Phen_Sr)	130
4.4.3	Kompleksy CPA5 z Phen i Sr – dyskusja wyników	134
4.5	Kompleksy CPA6	135
4.5.1	Struktura krystaliczna CPA6 z dimetylowiologenem (CPA6_dMV).....	135
4.5.2	Struktura krystaliczna CPA6 z pentamidyną (CPA6_PTM)	140
4.5.3	Kompleksy CPA6 – dyskusja wyników	146
5.	WNIOSKI	148
6.	BIBLIOGRAFIA	152
7.	Aneks I – parametry obsadzenia.....	161
8.	Aneks II – parametry oddziaływań międzycząsteczkowych	165



1. WSTĘP I CEL PRACY

W dwudziestym wieku gwałtowny postęp w chemii syntetycznej dostarczył rozmaitych sposobów tworzenia wiązań kowalencyjnych między atomami, co daje możliwość budowania coraz bardziej złożonych cząsteczek. Jednak łatwo przeoczyć fakt, że cząsteczki oddziałują ze sobą również niekowalencyjnie poprzez siły międzycząsteczkowe, np. wiązania wodorowe, oddziaływania elektrostatyczne czy $\pi \cdots \pi$. W rzeczywistości w niektórych przypadkach mogą się one spontanicznie łączyć, tworząc supercząsteczki, których złożoność rywalizuje lub nawet przewyższa każdą czysto kowalencyjnie związaną strukturę. Chemia supramolekularna, dziedzina zrodzona z tej myśli, została zdefiniowana przez laureata Nagrody Nobla z 1987 roku, Jean-Marie Lehna jako „chemia poza cząsteczką” czyli dziedzina nauki, której obiektami są kompleksy supramolekularne, posiadające cechy równie dobrze zdefiniowane jak samych cząsteczek.¹

Chemia supramolekularna obejmuje dwa główne zagadnienia: 1) chemię kompleksów gość-gospodarz, czyli selektywne rozpoznawanie i wbudowywanie jednej jednostki chemicznej w drugą, oraz 2) samoorganizację, spontaniczne łączenie małych cząsteczek w większe i bardziej złożone struktury. Zrozumienie i kontrola oddziaływań międzycząsteczkowych praktycznie leży u podstaw każdego aspektu współczesnej chemii i ma kluczowe znaczenie dla nowoczesnych osiągnięć w budowie urządzeń molekularnych, czujników, polimerów niekowalencyjnych, projektowania nowych leków, materiałów inteligentnych czy katalizy. Biorąc pod uwagę liczne zastosowania, chemia supramolekularna jest dziedziną multidyscyplinarną, wykraczającą poza tradycyjne podziały chemii organicznej, nieorganicznej, biologicznej i fizycznej. Podczas gdy chemia organiczna i nieorganiczna zajmują się syntezą wcześniej zaprojektowanych supramolekularnych elementów budulcowych, to techniki fizykochemiczne są niezbędne do badania ich struktury i właściwości, takich jak charakter oddziaływań, siła wiązania, rozpuszczalność czy lepkość. Chemia biologiczna może stanowić opartą na obserwacjach natury inspirację do projektowania cząsteczek supramolekularnych i przekładać je na zastosowania biologiczne. Oprócz tego chemicy obliczeniowi mogą zaoferować wgląd w oddziaływania w skali molekularnej, a nowoczesne algorytmy uczenia maszynowego zapewniają coraz większe możliwości predykcyjne w zakresie projektowania układów supramolekularnych i ich zachowania w skali makroskopowej.

Jedną z najczęściej wykorzystywanych do określania struktury metod fizykochemicznych w chemii supramolekularnej jest rentgenografia strukturalna. Jej ogromną zaletą i przewagą

nad innymi technikami analitycznymi jest to, że pozwala na dokładne ustalenie struktury chemicznej związków z niemal absolutną pewnością i umożliwia zbudowanie ich rzeczywistego modelu przestrzennego. Dodatkowo zwykle badana próbka nie ulega zniszczeniu, co oznacza, że można ją ponownie wykorzystać.

Główną ideą mojej pracy było zastosowanie pillar[*n*]arenów modyfikowanych grupami karboksylowymi ($n = 5, 6$) jako „cegiełek” supramolekularnych do projektowania i otrzymywania złożonych architektur organicznych i organiczno-nieorganicznych w ciele stałym oraz zbadanie ich struktury. Pillar[*n*]areny to stosunkowo nowe związki makrocykliczne w chemii supramolekularnej, cieszące się coraz większym zainteresowaniem ze względu na ich unikatową budowę, właściwości oraz łatwą funkcjonalizację. W aspekcie zastosowań biologicznych i farmakologicznych szczególnie interesujące są pillar[*n*]areny rozpuszczalne w wodzie. Rozpuszczalność w wodzie można osiągnąć przez wprowadzenie do obrzeży cząsteczki grup funkcyjnych, np. grup karboksylowych. Pillar[*n*]areny modyfikowane grupami karboksylowymi od lat znajdują się w centrum zainteresowania w kwestii ich kompleksowania oraz budowania bardziej rozbudowanych układów w roztworze. Są wykorzystywane m.in. w celowanym transporcie leków, przenoszeniu barwników i hormonów czy w katalizie. Umożliwiają to ich bardzo ciekawe właściwości. Symetryczna, hydrofobowa luka makrocykliczna jest bogata w π -elektrony, dzięki czemu związki te są potencjalnie doskonałymi gospodarzami do tworzenia kompleksów typu gość-gospodarz z różnymi związkami kationowymi oraz posiadającymi deficyt elektronów. Obecność grup karboksylowych, które mogą ulegać deprotonacji, daje możliwość tworzenia wielu syntonów supramolekularnych opartych na wiązaniach wodorowych zarówno z grupami donorowymi jak i akceptorowymi, a co za tym idzie tworzenia rozbudowanych, wielowymiarowych struktur. Co więcej, grupy karboksylowe mogą potencjalnie koordynować różne kationy metali, co często wykorzystywane jest w budowaniu bardziej złożonych układów metaloorganicznych. Choć wymienione cechy stanowią podstawę do projektowania kryształów, to karboksylowane pillar[*n*]areny stanowiły niezbadaną klasę elementów budulcowych w inżynierii krystalicznej.

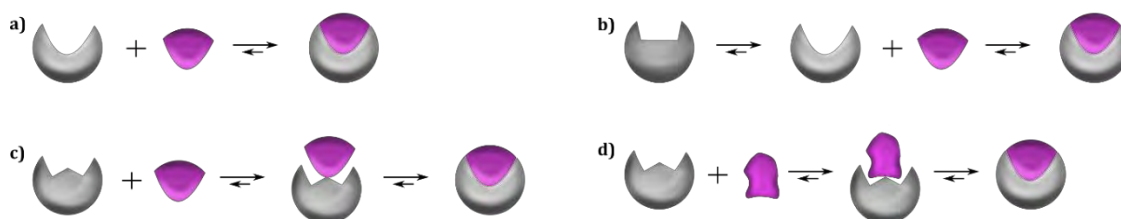
Celem prezentowanej rozprawy było otrzymanie i analiza metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego na monokryształe kompleksów typu gość-gospodarz i koordynacyjnych opartych na karboksylowanych pillar[*n*]arenach. Otrzymane dane strukturalne pozwoliły na określenie głównych motywów oddziaływań międzycząsteczkowych odpowiedzialnych za samoorganizację pillar[*n*]arenów w kryształach. Badałam wpływ wprowadzenia do układu dodatkowych, konkurencyjnych grup funkcyjnych na dominujące

oddziaływania, kationów metali zdolnych do koordynacji grup karboksylowych oraz koligandów na sposób koordynacji cząsteczek w układach metal-pillar[*n*]aren. Zebrane i usystematyzowane dane dotyczące wzajemnych oddziaływań między cząsteczkami w kompleksach karboksylowanych pillar[*n*]arenów i ich samoorganizacji pozwolą na precyzyjne projektowanie i budowanie złożonych układów. Takie hybrydowe materiały potencjalnie mogą znaleźć zastosowanie w materiałach funkcjonalnych, układach do rozpoznawania molekularnego i transportu leków czy oczyszczania i magazynowania gazów.

2. CZĘŚĆ LITERATUROWA

2.1 Chemia układów gość-gospodarz

Jednym z najważniejszych zastosowań chemii supramolekularnej jest rozpoznawanie molekularne, wykorzystujące tworzenie kompleksów typu gość-gospodarz. Polega ono na wiązaniu mniejszej cząsteczki, zwanej gościem, wewnątrz luki lub wnęki większej cząsteczki gospodarza. Podstawę chemii takich kompleksów przedstawił Emil Fischer,² wprowadzając zasadę „klucza i zamka” (Rysunek 1a), która mówi o tym, że efektywne kompleksowanie może zachodzić jedynie wtedy, kiedy kształt cząsteczek gościa i gospodarza pasują do siebie. Dalsze badania nad rozpoznawaniem molekularnym doprowadziły do wyodrębnienia różnych mechanizmów, w wyniku których powstaje dobrze dopasowany kompleks. Ścieżki te uwzględniają nie tylko sztywne dopasowanie cząsteczek, jak w przypadku zasady „klucza i zamka”, ale również możliwość deformacji zarówno receptora jak i liganda. Dwoma dominującymi mechanizmami są selekcja konformacyjna (*conformational selection*, Rysunek 1b) oraz dopasowanie indukowane (*induced fit*, Rysunek 1c).^{3,4} Pierwszy przypadek zakłada, że w stanie równowagi znajduje się kilka dyskretnych konformacji receptora, z których ligand wybiera tę, z którą może stworzyć optymalny kompleks. Natomiast w przypadku indukowanego dopasowania, początkowo gość przyłącza się do gospodarza w nieidealnej konformacji, a następnie wymusza (indukuje) jej zmianę. Szczególnym przypadkiem jest wzajemnie indukowane dopasowanie (*mutual induced fit*, Rysunek 1d), w którym początkowo niepasujące do siebie cząsteczki gościa i gospodarza tworzą połączenie, które następnie wymusza zmianę kształtu i receptora i liganda tak, aby idealnie się do siebie dopasowały.⁵



Rysunek 1. Przedstawienie mechanizmów rozpoznawania molekularnego: a) zasada klucza i zamka, b) selekcja konformacyjna, c) indukowane dopasowanie i d) wzajemnie indukowane dopasowanie.

W ogólnym rozważaniu kompleksów typu gość-gospodarz stosowana jest definicja wprowadzona przez Donalda Crama, która mówi, że są to „kompleksy składające się z dwóch lub więcej cząsteczek lub jonów związanych w unikalnym układzie strukturalnym dzięki siłom międzycząsteczkowym”.⁶ To te siły mają znaczący wpływ na chemiczne i biologiczne zachowanie kompleksów.

2.2 Oddziaływania międzycząsteczkowe

Chemia supramolekularna dotyczy układów opartych na oddziaływaniach niekowalencyjnych. Termin ten obejmuje ogromną gamę oddziaływań zarówno przyciągających jak i odpychających. Rozważając kompleks supramolekularny ważne jest, aby wziąć pod uwagę wzajemną interakcję wszystkich tych oddziaływań i efektów odnoszących się nie tylko do gościa i gospodarza, ale również ich otoczenia.

2.2.1 Oddziaływania elektrostatyczne

Są to oddziaływania obejmujące różne ich typy, np. jon–jon ($100 - 350 \text{ kJ mol}^{-1}$), jon–dipol ($50 - 200 \text{ kJ mol}^{-1}$), dipol–dipol ($5 - 50 \text{ kJ mol}^{-1}$) czy Van der Waalsa ($<5 \text{ kJ mol}^{-1}$).

2.2.1.1 Oddziaływania jonów i dipoli

W wyniku przyciągania kulombowskiego między przeciwnymi ładunkami, oddziaływania jonów i dipoli można podzielić na: jon–jon, jon–dipol i dipol–dipol. Pierwsze z nich jest najsilniejsze i ma energię porównywalną do energii wiązania kowalencyjnego, malejącą wraz ze wzrostem odległości (r) między ładunkami proporcjonalnie do r . Może występować w dowolnej orientacji, ponieważ ma charakter bezkierunkowy. Oddziaływanie to występuje we wszystkich kompleksach opisanych w tej pracy.

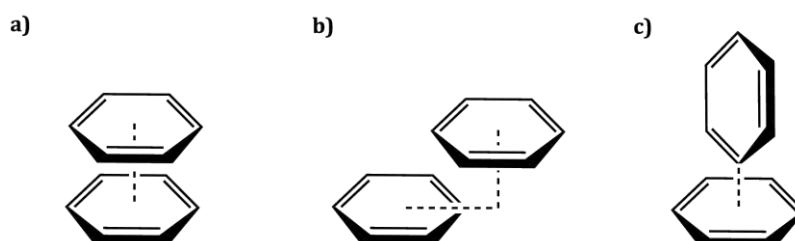
Oddziaływanie jon–dipol opiera się na elektrostatycznym przyciąganiu jonu i cząsteczki spolaryzowanej. Energia tego oddziaływania maleje wraz ze wzrostem odległości między nimi, proporcjonalnie do r^2 . Oddziaływanie dipol–dipol występuje pomiędzy spolaryzowanymi cząsteczkami, a jego energia maleje wraz ze wzrostem odległości między dipolami trwałymi proporcjonalnie do r^3 . Oddziaływanie to występuje m.in. między związkami karbonyłowymi.⁷

2.2.1.2 Oddziaływania Van der Waalsa

Są to słabe, bezkierunkowe oddziaływania elektrostatyczne powstające w wyniku polaryzacji chmury elektronowej sąsiadujących cząsteczek. W chemii supramolekularnej odpowiadają za wbudowanie cząsteczek organicznych do sieci krystalicznej oraz inkluzję gościa w luce makrocyklicznej gospodarza. Na oddziaływania Van der Waalsa składają się oddziaływania dyspersyjne (siły Londona) oraz odpychające. Siły dyspersyjne to oddziaływania występujące pomiędzy fluktuującymi multipolami w sąsiednich cząsteczkach, a ich energia maleje wraz z odległością proporcjonalnie do r^6 . Z kolei oddziaływania odpychające odpowiadają za kształt cząsteczek i równoważą siły Londona na krótkich odległościach, a ich energia maleje wraz ze wzrostem odległości międzycząsteczkowej, proporcjonalnie do r^{12} .⁷

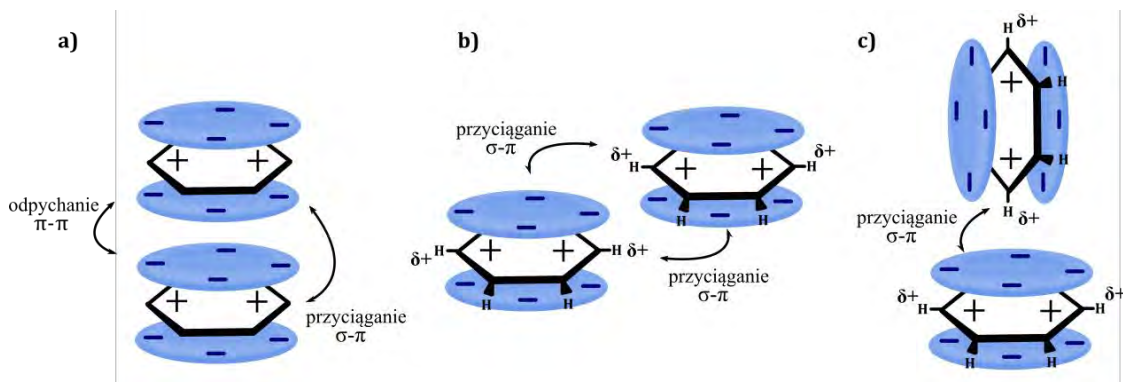
2.2.2 Oddziaływania $\pi\cdots\pi$

Najpopularniejszy model opisujący te słabe, kierunkowe oddziaływania pomiędzy pierścieniami aromatycznymi został zaproponowany przez Huntera i Sandersa w 1990,⁸ z biegiem czasu rozwijany o oddziaływania między podstawnikami oraz efekt solwatacji/desolvatacji. Model zakłada, że gęstość π -elektronowa w przypadku większości pierścieni aromatycznych tworzy moment kwadrupolowy, złożony z cząstkowego ładunku ujemnego nad i pod płaszczyznę pierścienia oraz cząstkowego ładunku dodatniego rozłożonego na jego obrzeżach (σ). Energetycznie preferowanymi ułożeniami pierścieni są *face-to-face*, przesunięte równoległe oraz *edge-to-face* (Rysunek 2).⁹



Rysunek 2. Trzy typy geometrii pierścieni benzenu: a) *face-to-face*, b) przesunięta równoległa i c) *edge-to-face* (oddziaływanie C–H $\cdots\pi$).

Oddziaływanie $\pi\cdots\pi$ jest wzajemnym znoszeniem się przyciągania σ - π i odpychania chmur π -elektronowych. W przypadku ułożenia *face-to-face*, dominującym jest oddziaływanie odpychające (Rysunek 3a) pomiędzy dwiema ujemnie naładowanymi powierzchniami pierścieni i np. w przypadku dimeru benzenu występuje stosunkowo rzadko. Natomiast w przypadku równoległego przesunięcia lub ułożenia *edge-to-face* dominuje oddziaływanie przyciągające (Rysunek 3b i 3c). Oddziaływanie typu *edge-to-face*, uważane za najkorzystniejsze energetycznie, jest traktowane jako oddziaływanie typu C–H $\cdots\pi$, występujące pomiędzy dodatnio naładowanym atomem wodoru jednego pierścienia a ujemnie naładowanym drugim pierścieniem aromatycznym.^{10,11}



Rysunek 3. Schemat oddziaływań elektrostatycznych pomiędzy chmurą π -elektronową a dodatnio naładowanym obrzeżem σ dla trzech orientacji dimeru benzenu: a) *face-to-face*, b) przesuniętej równoległej oraz c) *edge-to-face*.

Opisane właściwości oddziaływania $\pi\cdots\pi$ oparte są na wyidealizowanym układzie dwóch cząsteczek benzenu. W rzeczywistości układy π -elektronowe są powiększone lub spolaryzowane przez heteroatomy lub podstawniki, a ich obecność zmienia rozłożenie ładunku w pierścieniu aromatycznym. Ładunek cząstkowy i stały dipol indukują powstawanie oddziaływań typu dipol–dipol oraz dipol–dipol indukowany. Ponadto silnie wpływają na oddziaływania atom – chmura π -elektronowa. Obecność heteroatomu lub podstawnika „wyciągającego” elektrony prowadzi do powstawania silniejszych oddziaływań $\pi\cdots\pi$ w wyniku zmniejszenia gęstości elektronowej, a co za tym idzie – odpychania chmur elektronowych. Przykładem takiego heteroatomu jest np. azot, obecny w cząsteczkach pirydyn, bipyridyn oraz innych heterocykli, które uważane są za układy ubogie w elektrony.¹¹

Na powstające oddziaływania duży wpływ ma również rodzaj użytego rozpuszczalnika. Użycie polarnego rozpuszczalnika może prowadzić do desolwatacji, co stabilizuje agregację lipofilowych powierzchni molekularnych, np. układów π -elektronowych. Zjawisko to nazywane jest efektem solwofobowym.¹¹

2.2.3 Efekt hydrofobowy

Polega na „wykluczaniu” z przestrzeni zajmowanej przez rozpuszczalnik (głównie wodę) dużych lub słabo solwatowanych molekuł. Cząsteczki wody tworzą silne oddziaływania, z otoczenia których usuwane są inne związki (np. cząsteczki organiczne). Te z kolei tworzą większe aglomeraty. Luka makrocycliczna cząsteczek gospodarza zazwyczaj jest hydrofobowa więc obecny w strukturze rozpuszczalnik nie tworzy z jej wnętrzem silnych oddziaływań i opuszcza ją w momencie wiązania cząsteczki gościa. Uwolniona woda tworzy oddziaływania wodorowe z pozostałymi cząsteczkami rozpuszczalnika. Ponadto obecność w mieszaninie dwóch cząsteczek (gościa i gospodarza) powoduje powstanie dwóch „przestrzeni” w strukturze rozpuszczalnika. Połączenie ich w kompleks skutkuje zmniejszeniem tych zakłóceń i obniżenie całkowitej energii swobodnej układu.⁷

2.2.4 Wiązania wodorowe

Zgodnie z definicją Międzynarodowej Unii Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC): „Wiązanie wodorowe jest to oddziaływanie przyciągające pomiędzy atomem wodoru jednej cząsteczki lub fragmentu cząsteczki, D–H, gdzie D jest pierwiastkiem o wyższej elektroujemności niż wodór, a atomem lub grupą atomów tej samej lub innej cząsteczki, dla których istnieje możliwość utworzenia wiązania”.¹²

Typowe wiązanie wodorowe (HB) opisywane jest jako D–H \cdots A, gdzie trójkropkiem oznaczane jest wiązanie wodorowe. Grupa D–H reprezentuje grupę donorową, natomiast A

akceptorową wiązania wodorowego, który charakteryzuje się obecnością wolnej pary elektronowej lub polaryzowalnych elektronów π . Atomy D i H połączone są spolaryzowanym wiązaniem kowalencyjnym, a im bardziej elektroujemny jest pierwiastek D, tym silniejsze staje się oddziaływanie $H\cdots A$. Najpopularniejszymi pierwiastkami biorącymi udział w tworzeniu wiązania wodorowego są tlen i azot, jednak zdarzają się wiązania, w których atom wodoru przyłączony jest do mniej elektroujemnego atomu węgla.^{13,14}

Ze względu na relatywnie dużą energię oraz wysoką kierunkowość, wiązanie wodorowe uważane jest za kluczowe oddziaływanie w chemii supramolekularnej. Zakłada się, że wiązanie wodorowe o umiarkowanej energii mieści się w zakresie 16-60 kJ mol⁻¹. Podstawowe parametry wiązań wodorowych zebrano w Tabeli 1.

Tabela 1. Właściwości wiązań wodorowych (D–H grupa donorowa, A akceptor wiązania wodorowego).⁷

	Silne	Umiarkowane	Słabe
Typ oddziaływania	Częściowo kowalencyjne	Głównie elektrostatyczne	Elektrostatyczne
Energia wiązania /kJ mol ⁻¹	60-120	16-60	<12
Odległość H \cdots A / Å	1.2-1.5	1.5-2.2	2.2-3.2
Odległość D \cdots A / Å	2.2-2.5	2.5-3.2	3.2-4.0
Kąt wiązania / °	175-180	130-180	90-150
Przykłady	Mocne kwasy/zasady, gąbka molekularna, kompleksy HF	Kwasy, alkohole, cząsteczki biologiczne, woda	HB z grupą donorową C–H, Wiązania typu C/O–H \cdots π

Wiązanie o średniej sile jest najczęściej spotykanym wiązaniem wodorowym, charakteryzuje się przeważnie liniową geometrią i występuje pomiędzy obojętnymi donorem i akceptorem, np. w strukturze wody, między cząsteczkami kwasów karboksylowych czy układach biologicznych. Słabe wiązania wodorowe odgrywają rolę w stabilizacji struktury tylko wtedy, gdy występuje ich dużo. Wiązania te mają tendencję do geometrii nieliniowej, a w ich tworzenie zaangażowane są mniej typowe grupy donorowe (C–H) i akceptorowe (π -elektrony pierścieni aromatycznych). Natomiast silne wiązania wodorowe powstają między silną zasadą i silnym kwasem, np. w HF_2^- czy $H_5O_2^+$, a ich geometria jest praktycznie liniowa. Krótkie odległości między atomami charakterystyczne są również w przypadku szczególnego rodzaju oddziaływania, jakim jest wiązanie wodorowe wspomagane ładunkiem (*charge-assisted hydrogen bond, CAHB*).^{7,13} W przypadku CAHB, tradycyjnemu wiązaniu wodorowemu towarzyszą oddziaływania kulombowskie, co prowadzi do wyjątkowo silnych oddziaływań między przeciwnie naładowanymi lub obojętnymi cząsteczkami. Typowa energia wiązania

wodorowego typu $N-H\cdots O$ wynosi ok. 16 kJ mol^{-1} , podczas gdy wiązanie $(+)N-H\cdots O(-)$ jest prawie czterokrotnie silniejsze (ok. 64 kJ mol^{-1}).¹⁵

2.2.4.1 Inżynieria krystaliczna

Dziedzina ta zajmuje się przede wszystkim zrozumieniem oddziaływań międzycząsteczkowych w kontekście upakowania cząsteczek w kryształach, a tym samym wykorzystuje te informacje do projektowania i opracowywania nowych układów w ciele stałym o konkretnych właściwościach fizykochemicznych. Inżynieria krystaliczna, zwana czasami również syntezą krystaliczną, traktuje cząsteczki lub kompleksy jako jednostki budulcowe połączone określonymi oddziaływaniami. Prowadzi to do skojarzenia, że struktura krystaliczna zbudowana jest jak sieć, w której cząsteczki są węzłami, a oddziaływania między nimi – liniami łączącymi węzły. Inżynieria krystaliczna planując syntezę rozrywa liny, a to, co pozostanie, to cząsteczki, które finalnie połączą się, aby uzyskać pożądany układ. Działanie takie jest bardzo podobne do tego co robi chemia organiczna, która zrywa wiązania kowalencyjne podczas przygotowania syntezy docelowej cząsteczki.

Krystalizacja jako proces kinetyczny wykorzystuje tendencję cząsteczek do tworzenia w roztworze najbardziej kierunkowych oddziaływań. Idea motywu, który powstaje w roztworze i pozostaje trwały przez wszystkie etapy krystalizacji prowadzi do definicji syntonu supramolekularnego. Synton reprezentuje kierunkowość, a jego koncepcja i sposób wykorzystania jako modułu w analizie retrosyntetycznej jest głęboko osadzona w teorii i praktyce inżynierii kryształów.¹⁶

2.2.4.2 Syntony supramolekularne

Syntony są to jednostki strukturalne, które powstają dzięki istnieniu specyficznych oddziaływań międzycząsteczkowych (wodorowych, halogenowych, oddziaływań z elektronami π) między grupami funkcyjnymi lub pojedynczymi atomami. Koncepcja syntonu łączy dwa rodzaje rozpoznawania molekularnego: geometryczne (dopasowanie do siebie cząsteczek kształtem) i chemiczne (oddziaływania między kompatybilnymi grupami funkcyjnymi), co daje bardziej holistyczne podejście do zrozumienia budowy struktury kryształu oraz możliwość projektowania kryształów o docelowych układach wiązań między cząsteczkami, podobnie do syntezy organicznej.¹⁷

Można rozróżnić dwa rodzaje syntonów: heterosyntony, które tworzą różne grupy funkcyjne (kwas \cdots amid) oraz homosyntony, zbudowane przez takie same grupy funkcyjne (kwas \cdots kwas).¹⁸ Wiązania wodorowe, najczęściej spotykane w syntonach supramolekularnych to $O-H\cdots O$, $O-H\cdots N$ i $N-H\cdots N$.⁷

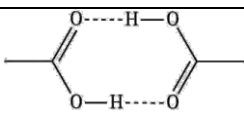
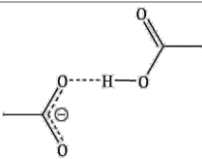
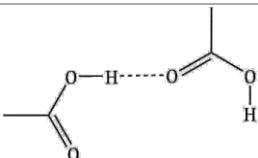
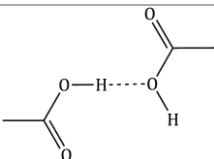
Wyróżnione poniżej syntony opisano za pomocą nomenklatury d_{nam} , gdzie d oznacza donora wiązania wodorowego, a akceptora, n liczbę donorów wiązania wodorowego i m liczbę akceptorów.¹⁹

Motyw oparty na oddziaływaniu grup karboksylowych

Grupy karboksylowe (COOH) i karboksylanowe (COO⁻) tworzą ważne syntony supramolekularne, które można znaleźć w wielu układach biologicznych,²⁰ polimorficznych,^{21,22} typu MOF (*metal organic framework*)²³ i HOF (*hydrogen-bonded organic framework*)²⁴ oraz strukturach kwasów organicznych.²⁵

Na podstawie danych strukturalnych, zebranych w bazie CSD (*Cambridge Structural Database*) w 2013 roku, Luigi D'Ascenzo i Pascal Auffinger dokonali klasyfikacji motywów tworzonych przez grupy karboksylowe i aniony karboksylanowe,²⁶ uwzględniając jedynie struktury, dla których $R \leq 0.05$. Dzięki temu ustalili m.in. statystyczne długości wiązań C–O dla grupy karboksylanowej (1.25 ± 0.02 Å) i grupy karboksylowej (1.31 ± 0.02 Å) oraz długość wiązania C=O w grupie karboksylowej (1.22 ± 0.02 Å). Dodatkowo wyznaczyli statystyczne długości wiązań wodorowych dla poszczególnych motywów, które zebrałam w Tabeli 2.

Tabela 2. Średnie odległości między atomami tlenu w wiązaniach wodorowych syntonów grup karboksylowych i anionów karboksylanowych wraz z ich reprezentacją graficzną.²⁶

Rodzaj syntonu	Przedstawienie graficzne	Odległość O...O / Å
Dimer cykliczny		2.65 ± 0.03
Synton COOH–COO ⁻		2.54 ± 0.06
Dimer karbonylowy		2.66 ± 0.05
Dimer hydroksylowy		2.76 ± 0.12

Najpopularniejszym syntonem występującym między dwiema grupami karboksylowymi jest dimer cykliczny, w którym dwie grupy COOH połączone są dwoma wiązaniami wodorowymi. Średnia odległość między atomami tlenu w tych wiązaniach (2.65 ± 0.03 Å) jest o 0.17 Å krótsza niż standardowa długość wiązania wodorowego między

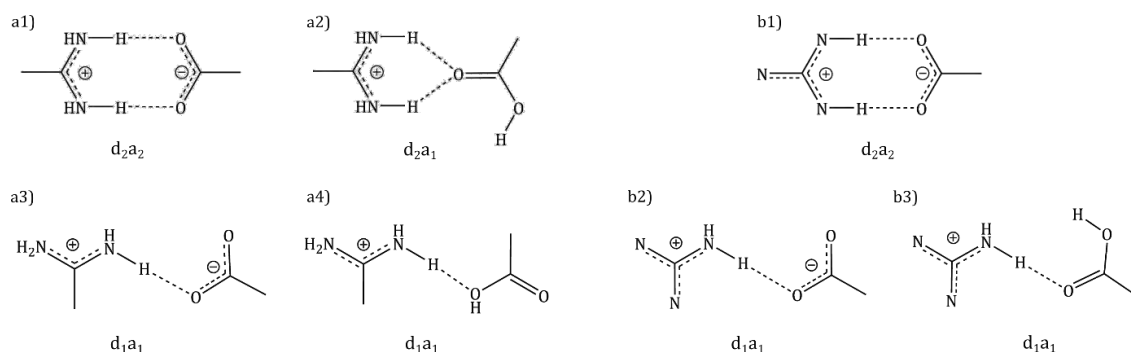
dwiema cząsteczkami wody (2.82 Å). Dimery cykliczne są niemal całkowicie planarne. Poza nimi mogą występować również dwa wiązania wodorowe w geometrii d_{1a1} : dimer karbonylowy i hydroksylowy. Pierwszy z nich tworzy się wtedy, gdy karbonylowy atom tlenu jest akceptorem wiązania wodorowego. Natomiast dimer hydroksylowy występuje, gdy to atom tlenu grupy OH jest akceptorem wiązania. Dimery hydroksylowe występują rzadko, ponieważ tlen grupy hydroksylowej jest bardzo słabym akceptorem wiązania wodorowego. We wspomianej pracy scharakteryzowano ich jedynie osiem (dwa syntony o długości 2.71 Å i sześć, których średnia długość wynosi 2.76 ± 0.12 Å).²⁶

Synton występujący między grupą karboksylową a anionem karboksylanowym charakteryzuje się bardzo krótką średnią odległością wiązania wodorowego między dwoma atomami tlenu (2.54 ± 0.06 Å). Co więcej, jest to przykład wiązania wodorowego wspomaganego ładunkiem. Najkrótsze zaobserwowane wiązanie wodorowe typu COOH–COO⁻ to oddziaływanie wewnątrzcząsteczkowe występujące w monoanionie kwasu dikarboksylowego (2.43 ± 0.04 Å).²⁶

Syntony analizowane w strukturach, które są przedmiotem niniejszej pracy to: dimer cykliczny (określony jako motyw typu d_{2a2}), synton COOH–COO⁻ oraz dimer karbonylowy (oba opisane jako motyw typu d_{1a1}).

Motywy oparte na oddziaływaniach grup karboksylowej i amidynowej/guanidynowej

Grupy amidynowa i guanidynowa w środowisku naturalnym charakteryzują się odczynem zasadowym, jednak łatwo ulegają protonowaniu nawet w obecności słabych kwasów tworząc kationy amidynowy i guanidynowy. W rezultacie ich syntony formują się z przeciwnie naładowaną grupą funkcyjną, np. grupą karboksylową, fosforanową czy nitrową. W przypadku grup karboksylowych, dominującym motywem jest synton pomiędzy kationem amidynowym/guanidynowym a anionową grupą COO⁻. Obecność obojętnej grupy COOH w kryształce może mieć wpływ na powstawanie syntonu, podobnie jak innych konkurencyjnych grup funkcyjnych (grupy hydroksylowe, karbonylowe czy woda).²⁷ Omawiane syntony przedstawia Rysunek 4.



Rysunek 4. Syntony supramolekularne tworzone przez kationy a) amidynowy i b) guanidynowy z grupą karboksylową i anionem karboksylanowym.

2.3 Związki makrocykliczne

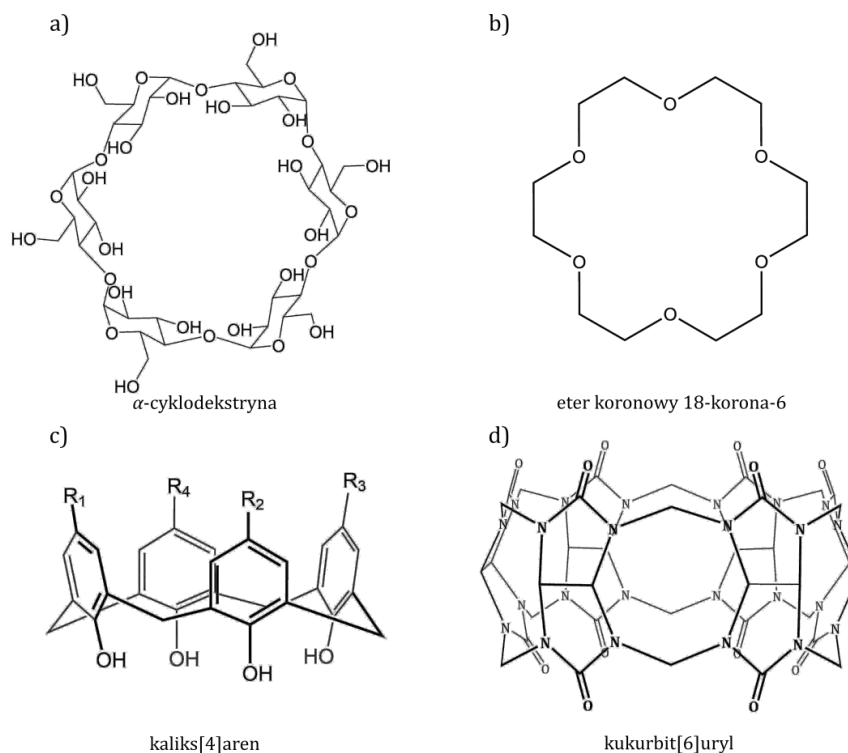
Ze względu na cechy budowy, takie jak wysoka symetria, dobrze zdefiniowany, cykliczny kształt czy obecność luki makrocyklicznej, związki te odgrywają kluczową rolę w chemii supramolekularnej. Proste związki chemiczne, takie jak etery alkilowe, fenole, glikouryle czy glukoza mogą prowadzić do otrzymania eterów koronowych, kaliks[n]arenów, kukurbit[n]juryli czy cyklodekstryn. Ponadto obecność wysoce reaktywnych grup pozwala na ich funkcjonalizację i powiększenie rodziny związków makrocyklicznych o ich kolejne pochodne o różnych właściwościach i zastosowaniach.²⁸

Cyklodekstryny (CD n), rodzina makrocyklicznych oligosacharydów, została otrzymana w 1891 roku przez A. Villiersa.^{29,30} Zbudowane są z glukopiranozowych jednostek, a najpowszechniejsze są te składające się z 6, 7 lub 8 (α -, β - i γ -CD). Kształtem przypominają koszyk, a na obu obrzeżach cząsteczki znajdują się grupy hydroksylowe (Rysunek 5a). Ze względu na swoją ponad stuletnią historię, są to najpowszechniej używane związki makrocykliczne.

Etery koronowe zostały otrzymane w 1967 roku przez Pedersena.³¹ Zbudowane są z powtarzającego się tlenku etylenu (Rysunek 5b), a cała cząsteczka charakteryzuje się wysoką swobodą konformacyjną. Są to pierwsze w historii syntetyczne związki wykorzystane do wykrywania jonów, tj. kationy litu, sodu czy potasu.³¹

Kaliks[n]areny (CA n) zostały upowszechnione przez Davida Gutschego w latach 70. XX wieku,³² chociaż swoje pochodzenie zawdzięczają pracom Baeyera³³ nad chemią związków fenolowo-formaldehdowych prowadzonym 100 lat wcześniej. Związki te zbudowane są z jednostek fenolowych połączonych mostkiem metylenowym w pozycjach 2- i 6- pierścienia aromatycznego. Kształtem przypominają kielich (Rysunek 5c), a ich cząsteczka jest na tyle elastyczna, że może tworzyć szereg różnych konformerów.

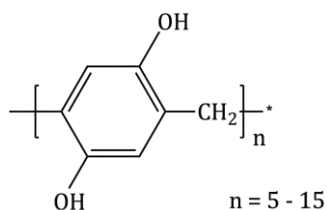
Kukurbit[n]uryle (CB n) natomiast zostały otrzymane w 1905 roku,³⁴ jednak ich właściwości tworzenia kompleksów typu gość-gospodarz zostały opisane dopiero w 1981 roku przez Mocka.³⁵ Związki te zbudowane są z jednostek glikourylu, połączonych dwoma mostkami metylenowymi, przez co są bardzo sztywne i nie ulegają zmianom konformacyjnym (Rysunek 5d).



Rysunek 5. Wzory strukturalne związków makrocyklicznych.

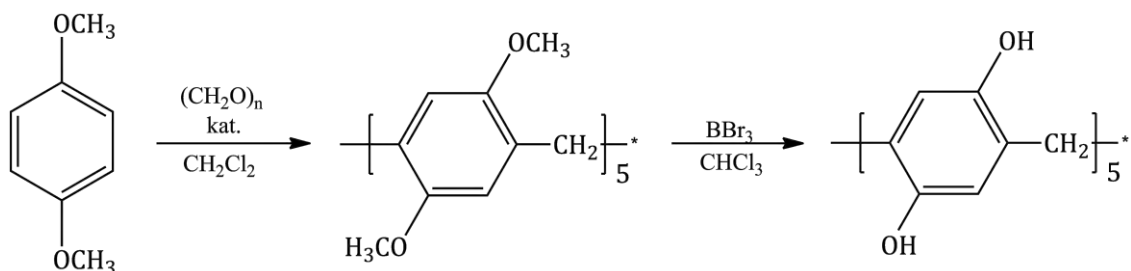
2.4 Pillar[n]areny

Do tej pory zsyntezowano ogromną liczbę różnych związków makrocyklicznych, jednak procesy ich otrzymywania składają się z wielu etapów, a ten dotyczący oczyszczania związku spotyka się z wieloma problemami.²⁸ Pillar[n]areny (PAn) po raz pierwszy zostały otrzymane przez Tomokiego Ogoshi w 2008 roku.³⁶ Zbudowane są z n jednostek hydrochinonu połączonych mostkami metylenowymi w pozycji *para* pierścienia aromatycznego (Rysunek 6). Liczba n w nawiasie kwadratowym wskazuje na ilość jednostek hydrochinonu wchodzącą w skład cząsteczki, określając wielkość pierścienia makrocyklicznego.



Rysunek 6. Wzór pillar[n]arenu.³⁷

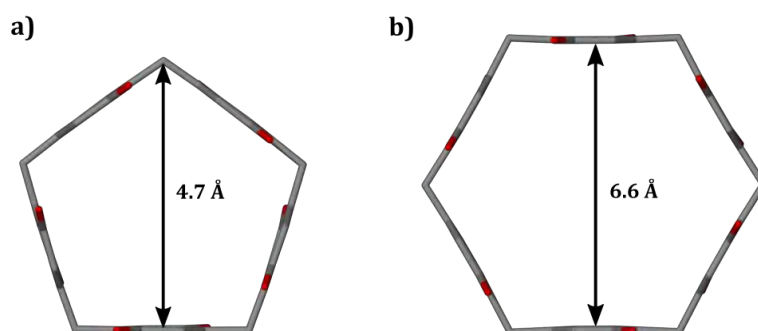
W porównaniu z innymi związkami makrocyklicznymi, *PA_n* odznaczają się kilkoma cechami: ich synteza prowadzona jest z udziałem niedrogich odczynników, łatwo je rekrystalizować i można je otrzymać z wysoką wydajnością.²⁸ Sam proces syntezy związku jest stosunkowo prosty i składa się z dwóch etapów (Rysunek 7). W pierwszym prowadzona jest kondensacja 1,4-dimetoksybenzenu z paraformaldehydem w obecności $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, w wyniku której powstaje dimetoksypillar[5]aren. Po dalszej deprotekcji grup metoksylowych za pomocą trójbromku boru otrzymywany jest pillar[5]aren.³⁸



Rysunek 7. Synteza pillar[5]arenu.

Synteza pillar[6]arenu różni się jedynie substratem wyjściowym, którym jest 1,4-dibutoksybenzen, oraz stosowanym rozpuszczalnikiem, CHCl_3 .³⁹

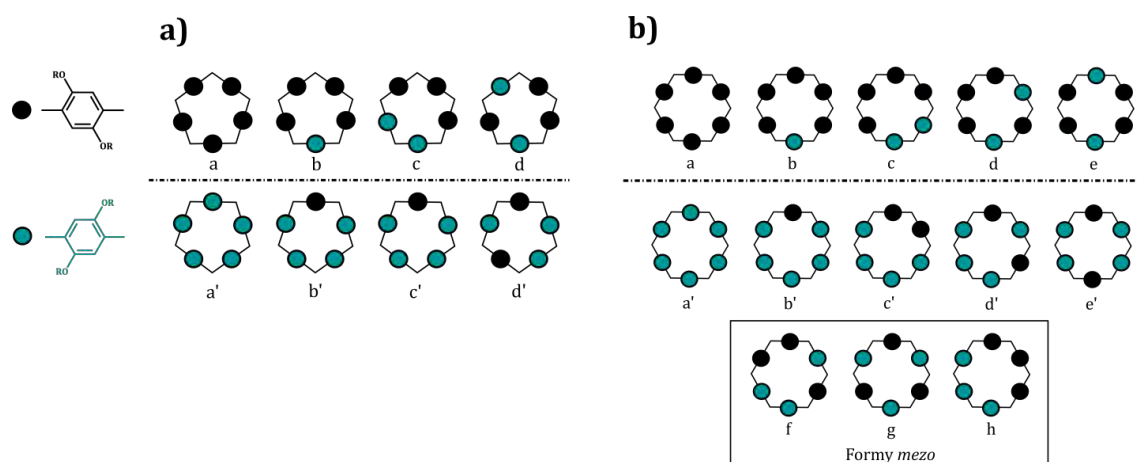
Symetryczna, hydrofobowa luka makrocykliczna *PA_n* jest bogata w π -elektry, dzięki czemu związki te są potencjalnie doskonałymi gospodarzami do tworzenia kompleksów typu gość-gospodarz z różnymi związkami kationowymi oraz posiadającymi deficyt elektronów. Na podstawie promieni atomowych Van der Waalsa obliczono, że rozmiar luki makrocyklicznej *PA₅* wynosi ok. 4.7 Å, a pillar[6]arenu 6.6 Å (Rysunek 8).³⁹



Rysunek 8. Porównanie wielkości luk makrocyklicznych a) pillar[5]arenu i b) pillar[6]arenu, obliczonych na podstawie promieni atomowych Van der Waalsa.

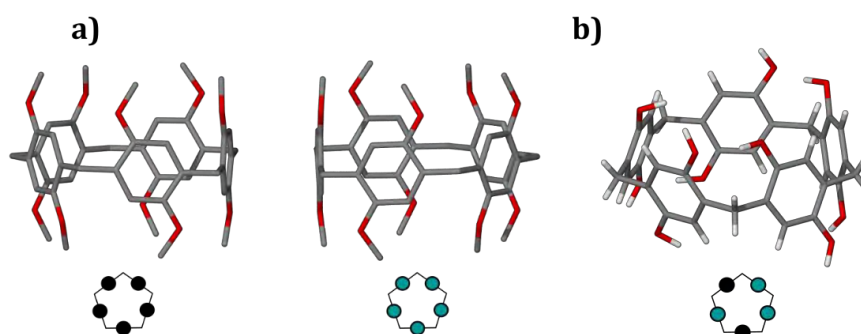
Pillar[*n*]areny charakteryzują się ciekawą budową. Pomimo braku centrum chiralnego, obecność podstawników w pozycji *para* pierścienia prowadzi do powstania mieszaniny racemicznej, w skład której wchodzi dwa możliwe stereoizomery: *pR* i *pS*.³⁶ Ponadto ze względu na przyłączenie mostków metylenowych w pozycjach 2 i 5 pierścienia aromatycznego, pillar[*n*]areny uważane są za konformacyjnie elastyczne, ponieważ taka

budowa umożliwia rotację jednostki benzenowej o 180°. W przypadku pillar[5]arenów daje to możliwość powstania 8 konformerów (Rysunek 9a), a w przypadku pillar[6]arenów – 13 konformerów (Rysunek 9b).⁴⁰



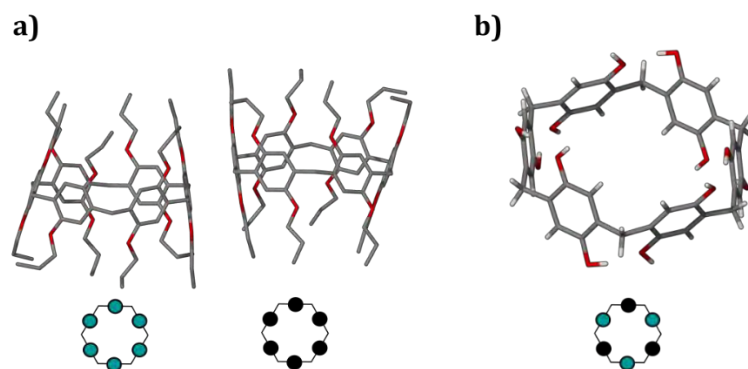
Rysunek 9. Przedstawienie graficzne możliwych konformacji, jakie może przyjmować a) pillar[5]aren oraz b) pillar[6]aren.

Pomiar dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego na monokryształach jest najszybszą metodą oceniającą konformacyjne właściwości związków makrocyclicznych, chociaż może zarejestrować jedynie najbardziej stabilne konformery. Przykładowo, w części asymetrycznej struktury metylovanego pillar[5]arenu znajdują się dwa enancjomery, a i a' (Rysunek 10a).³⁶ Natomiast hydroksylowany PA5 może krystalizować w formie d (Rysunek 10b), za co odpowiadają wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe pomiędzy grupami hydroksylowymi.⁴¹



Rysunek 10. Struktury a) mieszaniny racemicznej pillar[5]arenu modyfikowanego grupami metylenowymi (MOCMIB) oraz b) hydroksylowanego pillar[5]arenu (AXONOR), przyjmującego konformację d.

Podobnie, propylowany PA6 tworzy mieszaninę racemiczną (Rysunek 11a),⁴² a hydroksylowany PA6 może krystalizować w mezo formie g (Rysunek 11b).³⁹



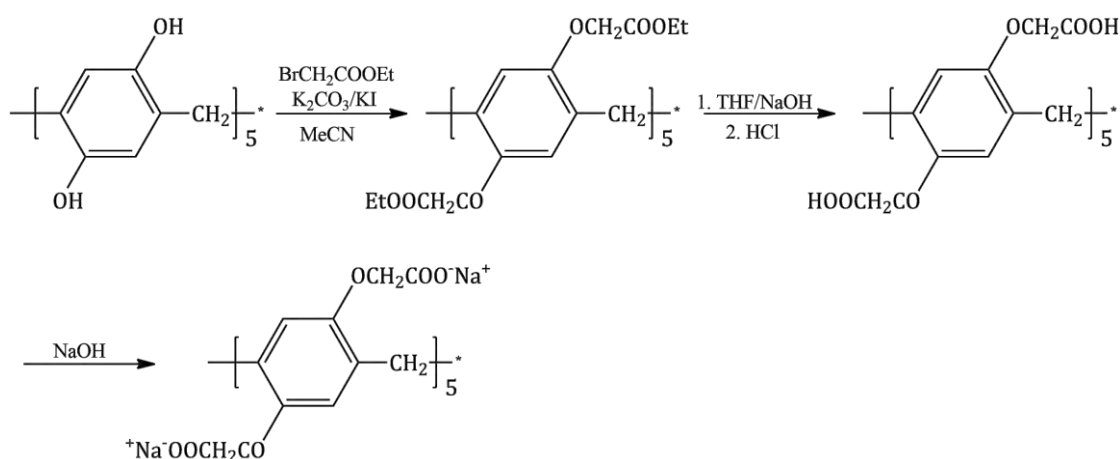
Rysunek 11. Struktury a) mieszaniny racemicznej pillar[6]arenu modyfikowanego grupami propylowymi (NEDPLX) oraz b) hydroksylowanego pillar[6]arenu (MAMWOO), przyjmującego mezo konformację g.

Rotacje pierścieni pillar[n]arenu zależą od grup funkcyjnych użytych do modyfikacji związku, wiązań wodorowych występujących w sieci krystalicznej, temperatury procesu krystalizacji, rozpuszczalnika i rodzaju użytego związku gościa.⁴⁰

Pillar[n]areny są dobrze rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych takich jak metanol, aceton, acetonitryl czy DMSO, ale są słabo rozpuszczalne w wodzie. Rozpuszczalność w wodzie oraz właściwości chemiczne PAN mogą być modyfikowane poprzez wprowadzenie do obu obrzeży związku różnych grup funkcyjnych, np. anionów karboksylanowych COO⁻. Ma to zasadnicze znaczenie dla badań prowadzonych nad właściwościami pillar[n]arenów w środowisku przyjaznym dla człowieka.

2.5 Pillar[n]areny modyfikowane grupami karboksylowymi

Przedmiotem badań strukturalnych poniższej pracy są pillar[5 i 6]areny modyfikowane grupami karboksylowymi (CPA5 i CPA6). Chemia supramolekularna karboksylowanych pillar[n]arenów (CPA n) kwitnie od czasu ich odkrycia przez Tomokiego Ogoshi w 2010 roku.⁴³



Rysunek 12. Synteza pillar[5]arenu modyfikowanego grupami karboksylowymi.

Synteza CPA5 rozpuszczalnego w wodzie składa się z trzech etapów (Rysunek 12). Pierwszy polega na eteryfikacji pillar[5]arenu w obecności węgla potasu i jodku potasu.

Następnie prowadzona jest hydroliza otrzymanego związku, w wyniku czego powstaje karboksylowany pillar[5]aren. Ostatnim etapem jest neutralizacja kwasu przy użyciu wodnego roztworu wodorotlenku sodu.³⁸ Etap ten pozwala na zmianę niemalże nierozpuszczalnej w wodzie formy kwasowej pillar[*n*]arenu w lepiej rozpuszczalną formę anionową. Z kolei synteza CPA6 różni się jedynie pierwszym etapem: zamiast bromooctanu etylu wykorzystywany jest chlorooctan metylu, stosowany jedynie w obecności węgla potasu.⁴⁴

CPA*n* reprezentują niezwykle ciekawą grupę związków makrocyclicznych. Stanowią połączenie sztywnej luki makrocyclicznej bogatej w elektrony z umieszczonymi na elastycznych łącznikach grupami karboksylowymi, co czyni je wysoce obiecującymi kandydatami do projektowania układów o różnych zastosowaniach w ciele stałym. Obecność wielu grup karboksylowych, które mogą ulegać deprotonacji, daje możliwość powstawania wielu potencjalnych donorów i akceptorów wiązań wodorowych, a co za tym idzie tworzenia rozbudowanych, wielowymiarowych układów. Mimo ciekawych właściwości, związki te stanowiły niezbadaną klasę molekularnych elementów budulcowych w chemii supramolekularnej i koordynacyjnej w ciele stałym.

2.5.1 Badania strukturalne pillar[5]arenu modyfikowanego grupami karboksylowymi

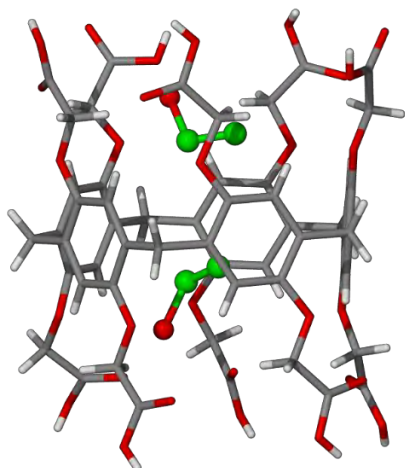
Obecnie opublikowano 12 struktur kompleksów tworzonych przez CPA5 w formie kryształów, z czego osiem zostanie opisanych w części poświęconej wynikom własnym.

2.5.1.1 Kompleksy CPA5 z etanolem

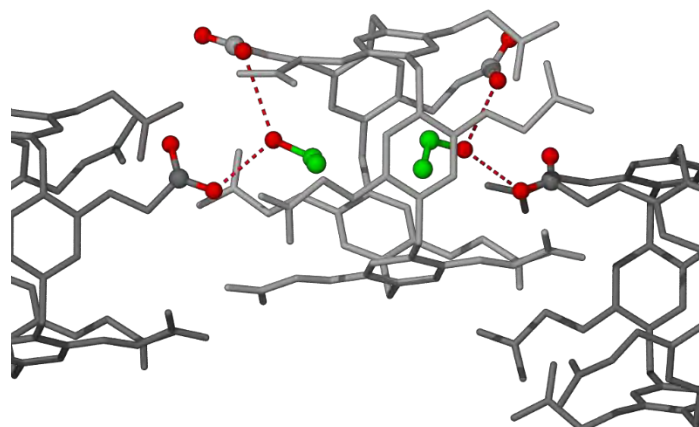
Pierwszym, opublikowanym w 2015 roku kompleksem jest kompleks CPA5 z etanolem (CPA5_EtOH).⁴⁵ W procesie krystalizacji użyty został pillar[5]aren w formie kwasowej, natomiast jako rozpuszczalnika użyto mieszaniny wody z etanolem. Obecność cząsteczek alkoholu etylowego może prowadzić do powstania kompleksu inkluzyjnego, przez co zwiększa się rozpuszczalność samego CPA5.

Część asymetryczna CPA5_EtOH składa się z jednej cząsteczki CPA5, dwóch cząsteczek etanolu zajmujących lukę makrocycliczną oraz 6 cząsteczek wody (Rysunek 13). Związek krystalizuje w układzie krystalograficznym trójskośnym, w grupie przestrzennej $P\bar{1}$. Pillar[5]aren występuje w formie całkowicie protonowanej. Obecnie nieznaną są struktury krystaliczne pillar[5]arenów modyfikowanych grupami karboksylowymi w formie całkowicie deprotonowanej, prawdopodobnie ze względu na znacznie wyższą rozpuszczalność w wodzie niż formy kwasowej oraz brak donorów wiązań wodorowych.

Cząsteczki etanolu nie tylko zwiększają rozpuszczalność CPA5 poprzez tworzenie kompleksu inkluzyjnego, ale również mają wpływ na upakowanie cząsteczek. Obie cząsteczki EtOH tworzą wiązania wodorowe typu O–H···O z grupami karboksylowymi pillar[5]arenu, zarówno macierzystego jak i sąsiednich cząsteczek związku makrocyklicznego (Rysunek 14). Długość tych wiązań mieści się z zakresie 2.63 – 3.17 Å.

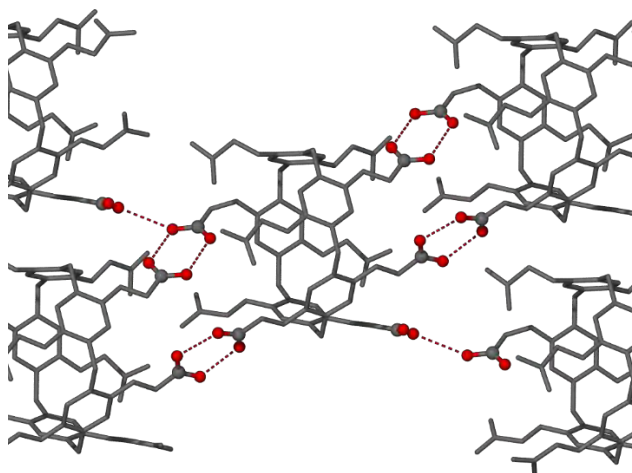


Rysunek 13. Struktura związku CPA5_EtOH. (KOVPEs) Dla przejrzystości rysunku pominięto atomy wodoru etanolu i cząsteczki wody.

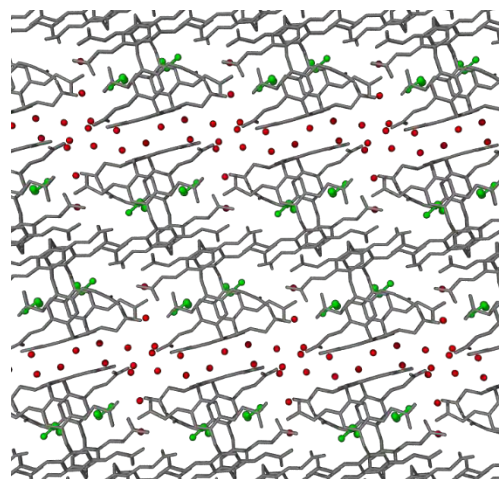


Rysunek 14. Prezentacja wiązań wodorowych tworzonych przez zainkludowane cząsteczki etanolu z grupami karboksylowymi: macierzystego CPA5 (jasny szary) i sąsiednich cząsteczek CPA5 (kolor ciemny szary).

Jednak zasadniczy wpływ na upakowanie cząsteczek CPA5 w kryształach mają wiązania wodorowe typu O–H···O pomiędzy grupami karboksylowymi sąsiednich cząsteczek pillar[5]arenu. Jedna cząsteczka CPA5 tworzy aż cztery cykliczne wiązania wodorowe o geometrii d_{2a_2} (Rysunek 15), a ich długość mieści się w zakresie 2.61 – 2.67 Å, co odpowiada danym statystycznym dla syntonów supramolekularnych grup karboksylowych, które przedstawiłam w Tabeli 2. Cząsteczki CPA5 ułożone są w orientacji *obrzeże do obrzeża*, a upakowanie kompleksu CPA5_EtOH w sieci krystalicznej przedstawia Rysunek 16.



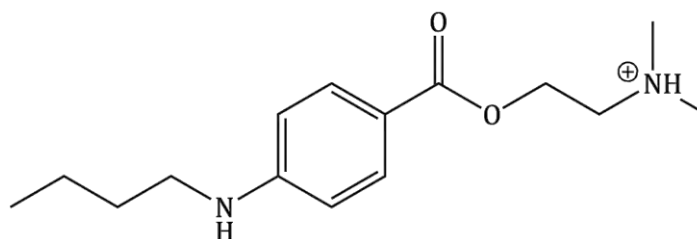
Rysunek 15. Wiązania wodorowe tworzone przez grupy karboksylowe sąsiednich cząsteczek CPA5.



Rysunek 16. Upakowanie kompleksu CPA5_EtOH w sieci krystalicznej (KOVPEs). Rzut wzdłuż osi krystalograficznej a.

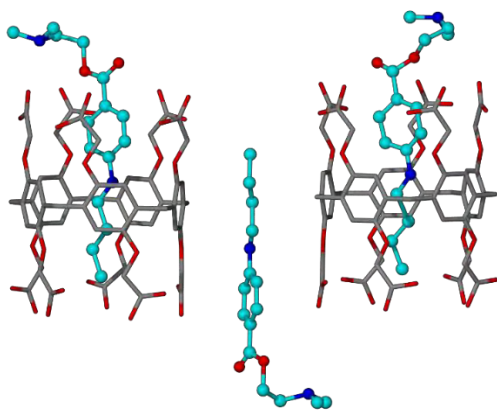
2.5.1.2 Kompleks CPA5 z tetrakainą

W tej samej pracy opisano strukturę krystaliczną kompleksu CPA5 z tetrakainą. Tetrakaina (Rysunek 17) jest silnym lekiem znieczulającym, szeroko stosowanym w znieczuleniu miejscowym i podpajęczynówkowym, a także w okulistyce. Jednak jako środek miejscowo znieczulający, tetrakaina wykazuje krótki czas działania i niepożądane skutki uboczne, takie jak toksyczność kardiologiczna i neurologiczna, którym czasami towarzyszy podrażnienie skóry lub tkanek.⁴⁶

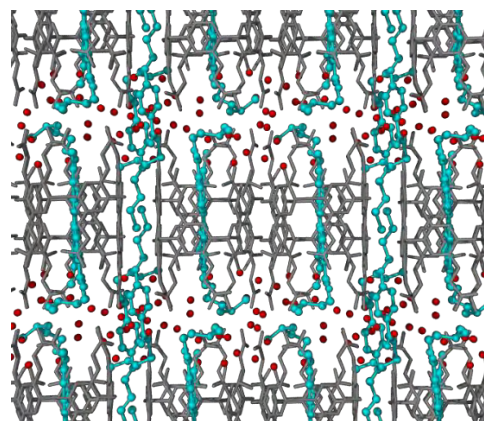


Rysunek 17. Wzór strukturalny kationu tetrakainy.

W procesie krystalizacji użyto CPA5 w formie kwasowej, tetrakainy w formie soli oraz mieszaniny rozpuszczalników woda-etanol. Część asymetryczna kompleksu zawiera dwie cząsteczki związku makrocyklicznego, 3 cząsteczki tetrakainy i 23 cząsteczki wody (Rysunek 18). Dwie cząsteczki gościa są zainkludowane w lukach makrocyklicznych, trzecia zaś znajduje się poza luką. Związek ten krystalizuje w układzie krystalograficznym trójskośnym, w grupie przestrzennej $P\bar{1}$. Ze względu na obecność trzech kationów tetrakainy w strukturze, doszło do deprotonacji trzech grup karboksylowych cząsteczek pillar[5]arenu, aby ładunek w kryształce został zrównoważony.



Rysunek 18. Struktura kompleksu CPA5 z tetrakainą. (KOVPIW) Dla przejrzystości rysunku pominięto atomy wodoru i cząsteczki wody.



Rysunek 19. Upakowanie kompleksu CPA5 z tetrakainą w sieci krystalicznej. (KOVPIW) Rzut wzdłuż osi krystalograficznej c.

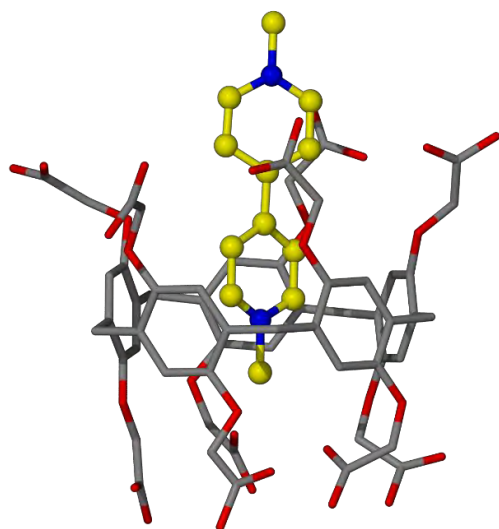
Cząsteczki pillar[5]arenu zorientowane są *obrzeżem do obrzeża* (Rysunek 19). Grupy karboksylowe, w odróżnieniu od kompleksu CPA5_EtOH, nie tworzą cyklicznych dimerów, a jedynie dwa pojedyncze (d_1a_1) wiązania wodorowe typu O–H \cdots O. Wiązanie między atomami tlenu O5B i O5G ma długość 2.48 Å, co wskazuje na obecność syntonu COOH – COO $^-$, a więc deprotonację jednej z grup, zgodnie z Tabelą 2. Ponadto w kompleksie obecne jest również wiązanie wodorowe wspomagane ładunkiem pomiędzy grupą N1X–H1X łańcucha tetrakainy a grupą karboksylową C9C–O2C(O3C) pillar[5]arenu, w którego luce jest zainkludowana. Poza wspomnianymi wiązaniami, grupy karboksylowe zaangażowane są w tworzenie wiązań wodorowych z licznymi cząsteczkami wody.

2.5.1.3 Kompleks CPA5 z dimetylowiologeniem

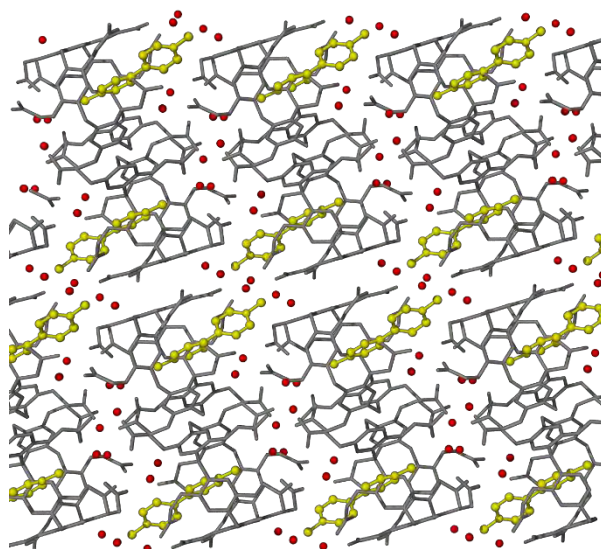
Następna praca poświęcona badaniom strukturalnym CPA5 została opublikowana przeze mnie dopiero w roku 2021. Skupia się ona na czterech kompleksach pillar[5]arenu z pochodnymi wiologenu.⁴⁷ Pierwszy z nich, kompleks CPA5 z dimetylowiologeniem został otrzymany w ramach pracy magisterskiej⁴⁸ i omówię go w tym rozdziale. Pozostałe trzy układy zostaną opisane w części poświęconej wynikom własnym.

Kompleks CPA5 z dimetylowiologeniem (CPA5_dMV) krystalizuje w układzie krystalograficznym jednoskośnym, w grupie przestrzennej $P 2_1/c$. Część asymetryczna składa się z jednego dianionu karboksylovanego pillar[5]arenu, jednego dikationu 1,1'-dimetylo-4,4'-bipirydyniowego (parakwat, dMV) oraz 5.27 cząsteczek wody (Rysunek 20). Pomarańczowy kolor otrzymanych kryształów, inny niż barwy użytych odczynników (białe proszki), świadczy o przeniesieniu ładunku π pomiędzy bogatymi w elektrony ścianami aromatycznymi CPA5 a ubogimi w elektrony pierścieniami pirydyniowymi dMV. Wnętrze luki makrocyklicznej CPA5 zajmuje parakwat. Jedna grupa metylowa jest umiejscowiona na wysokości pierścieni

aromatycznych cząsteczki gospodarza, druga zaś poza luką makrocykliczną. Oba pierścienie pirydynowe dMV znajdują się w otoczeniu łańcuchów bocznych pillar[5]arenu.



Rysunek 20. Struktura kompleksu CPA5_dMV. (IKOBOC) Dla przejrzystości rysunku pominięto atomy wodoru i cząsteczki wody.

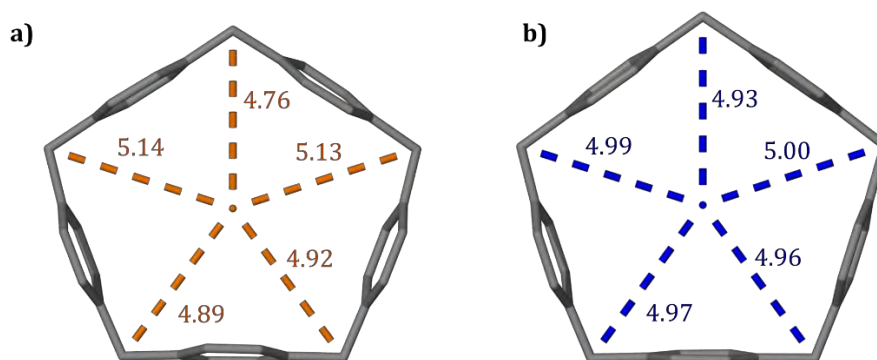


Rysunek 21. Upakowanie kompleksu CPA5_dMV w sieci krystalicznej. Rzut wzdłuż osi krystalograficznej b.

W strukturze tej cząsteczka CPA5 otoczona jest siedmioma cząsteczkami pillar[5]arenu, z którymi tworzy wiązania wodorowe typu O–H...O o geometrii d_{1a_1} , mieszczące się w zakresie 2.45 – 2.60 Å. Długości tych wiązań sugerują istnienie bardzo silnych wiązań wodorowych, które nie występowały w przypadku wcześniej omawianego kompleksu inkluzyjnego CPA5 z etanolem. Co więcej, w strukturze nie tworzą się żadne dimery cykliczne, typowe dla samoorganizacji w pełni protonowanego pillar[5]arenu. Sugeruje to silną preferencję do tworzenia się syntonów COOH–COO⁻. Najkrótsze wiązanie wodorowe, wynoszące 2.446(4) Å powstaje między grupą karboksylową i anionem karboksylanowym, powiązanymi przez centrum inwersji. Co ciekawe, najkrótsze odległości wiązań wodorowych w syntonach COOH–COO⁻, odpowiadających za samoorganizację cząsteczek CPA5 wynoszą 2.446(4) i 2.469(3) i są nawet krótsze niż średni rozkład odległości dla syntonów karboksylowo-karboksylanowych omawianych w Tabeli 2. Tak krótkie wiązania wodorowe w omawianym typie dimeru są raczej typowe dla wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych w monoanionach kwasów dikarboksylowych (szczawianowym, malonowym czy maleinowym) oraz kwasu ftalowego, dla których średnia odległość O...O wynosi 2.43±0.04 Å.²⁶ Cząsteczki pillar[5]arenu zorientowane są w motywie *obrzeże do obrzeża* (Rysunek 21).

Cząsteczka pillar[5]arenu ulega dwóm deformacjom. Po pierwsze, łańcuchy boczne obrzeża, przez które cząsteczka dMV wchodzi do luki makrocyklicznej, uległy rozchyleniu w stosunku do drugiego obrzeża, co widać na Rysunku 20. Po drugie, pięciokątna cząsteczka

CPA5 w jednym wymiarze uległa spłaszczeniu (Rysunek 22). Porównanie konformacji cząsteczki CPA5 kompleksu CPA5_dMV wykonano w odniesieniu do opisanego wyżej kompleksu CPA5_EtOH, w którym inkluzja etanolu do luki nie powoduje zmian kształtu cząsteczki CPA5, przez co zachowuje ona symetrię bliską symetrii pięciokrotnej. Obie deformacje są wynikiem dostosowania kształtu cząsteczki gospodarza do kształtu płaskiej cząsteczki dMV.

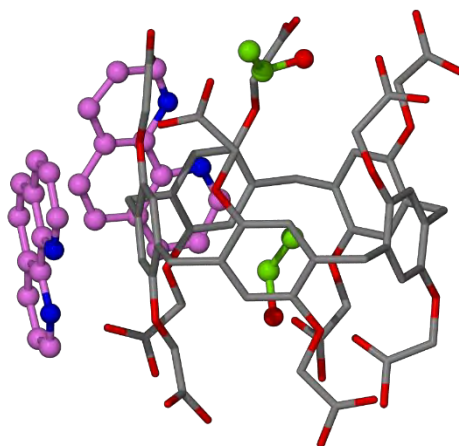


Rysunek 22. Porównanie konformacji cząsteczek CPA5 kompleksów a) CPA5_dVM i b) CPA5_EtOH. Odległości między atomami węgla mostków metylenowych CPA5 a centroidem wyznaczonym po tych samych atomach węgla podane w Å.

2.5.1.4 Kompleks CPA5 z 1,10-fenantroliną

Moja kolejna publikacja opisuje trzy kompleksy pillar[5]arenu: gość-gospodarz z 1,10-fenantroliną oraz dwa koordynacyjne: z kationem strontu, oraz z Sr^{2+} i 1,10-fenantroliną (Phen) jako koligandem.⁴⁹ W tym rozdziale omówię kompleks CPA5 z Phen, który był przedmiotem mojej pracy magisterskiej,⁴⁸ natomiast kompleksy koordynacyjne zostaną opisane w części poświęconej wynikom własnym.

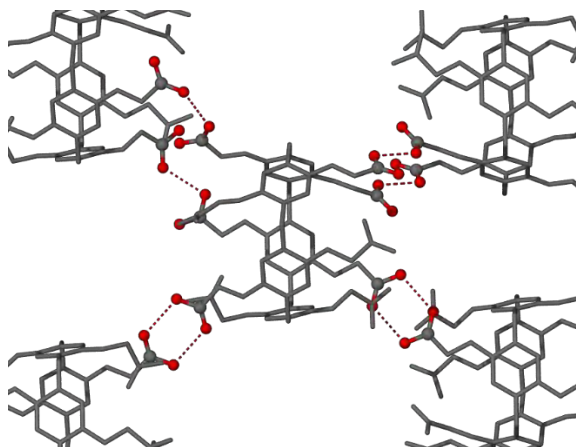
Kompleks CPA5 z 1,10-fenantroliną (CPA5_Phen) krystalizuje w układzie krystalograficznym trójskośnym, w grupie przestrzennej $P\bar{1}$. Część asymetryczna składa się z jednego dianionu CPA5, dwóch monokationów Phen, dwóch cząsteczek etanolu, znajdujących się w luce makrocyclicznej oraz 4,3 cząsteczek wody (Rysunek 23). Związek ten jest przykładem kompleksu, w którym ze względu na swój rozmiar, cząsteczka gościa oddziałuje nie z wnętrzem luki, a z zewnętrznymi ścianami pillar[5]arenu. Pomędzy tak ułożonymi cząsteczkami Phen, a pierścieniami aromatycznymi CPA5 występują oddziaływania typu $\pi \cdots \pi$. Odległości pomiędzy płaszczyzną cząsteczek gościa, a płaszczyznami pierścieni aromatycznych CPA5 wynoszą 3.21 Å oraz 3.26 Å.



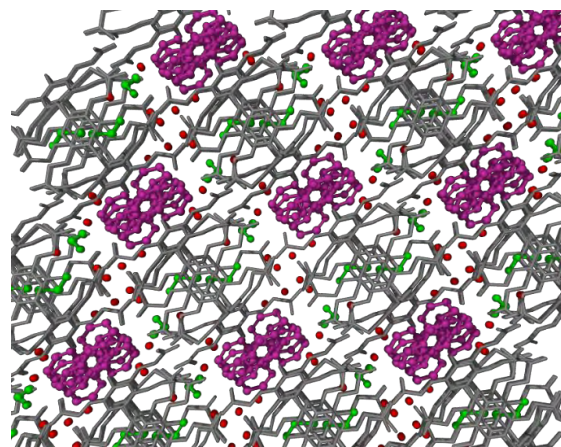
Rysunek 22. Struktura kompleksu CPA5_Phen (AREWUS). Dla przejrzystości rysunku pominięto atomy wodoru i cząsteczki wody.

Cząsteczki gościa nie tworzą wiązań wodorowych z grupami karboksylowymi CPA5, a jedynie z cząsteczkami wody. Ze względu na to, że obie cząsteczki Phen są w strukturze obecne w formie kationów, dwie z grup kwasowych uległy deprotonacji, aby ładunek w kryształach został zrównoważony.

Pomiędzy grupami karboksylowymi sąsiednich cząsteczek pillar[5]arenu występują wiązania wodorowe typu O–H...O, zarówno cykliczne (d_{2a_2}) jak i pojedyncze (d_{1a_1}). Sieć wiązań wodorowych jest nieco inna w przypadku kompleksu CPA5_EtOH. Każda cząsteczka CPA5 tworzy dwa cykliczne wiązania wodorowe z sąsiednimi cząsteczkami gospodarza, a odległość między atomami tlenu w tych wiązaniach mieści się w zakresie 2.61 – 2.62 Å. Dodatkowo jest zaangażowana w wiązania wodorowe w geometrii d_{1a_1} , których długości odpowiadają syntonom COOH–COO⁻ (2.49 – 2.51 Å) oraz COOH–COOH (2.58 – 2.65 Å). Wszystkie trzy rodzaje syntonów znajdują swoje potwierdzenie w Tabeli 2, a ich przykłady przedstawia Rysunek 24. Cząsteczki CPA5 w sieci krystalicznej układają się w orientacji *obrzeże do obrzeża*, tak jak w przypadku kompleksu CPA5_EtOH (Rysunek 25).



Rysunek 23. Wiązania wodorowe tworzone przez grupy karboksylowe sąsiednich cząsteczek CPA5.



Rysunek 25. Upakowanie kompleksu CPA5_Phen w sieci krystalicznej. Rzut wzdłuż osi krystalograficznej c.

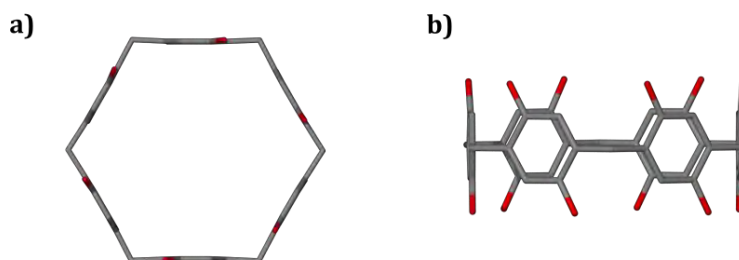
2.5.2 Badania strukturalne pillar[6]arenow

Na dzień pisania poniższej pracy, w bazie CSD (wersja 2022.1.0) nie były dostępne żadne dane strukturalne dotyczące pillar[6]arenu modyfikowanego grupami karboksylowymi. W związku z tym przedstawię kilka przykładów innych modyfikacji pillar[6]arenu.

2.5.2.1 Hydroksylowany PA6 i jego kompleks z wiologeniem

Struktury PA6 oraz jego kompleksu z parakwatem zostały opublikowane w 2012 roku przez Feihe Huang i Jun-Li Hou.³⁹

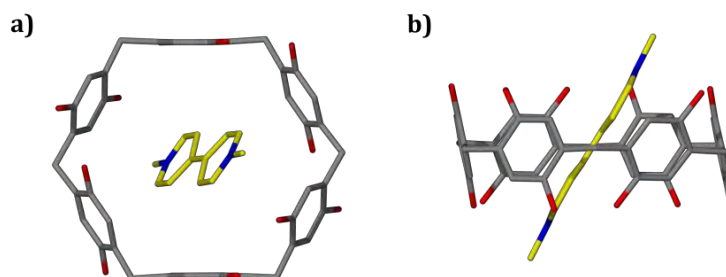
Hydroksylowany pillar[6]aren krystalizuje z acetonu w układzie krystalograficznym heksagonalnym, w grupie przestrzennej $P 6/m$.³⁹ W rzucie z góry kształtem przypomina sześciokąt foremny, natomiast w rzucie z boku przyjmuje charakterystyczny, kolumnowy kształt (Rysunek 26).



Rysunek 26. Struktura pillar[6]arenu w rzucie a) z góry i b) z boku (MAMWII).

Wysoce symetryczny kształt cząsteczki zostaje zaburzony w wyniku tworzenia się kompleksu PA6 z parakwatem. Kryształy otrzymano w obecności bis(heksafluorofosfatu) parakwatu z roztworu acetonu w wyniku dyfuzji par *n*-pentanu.³⁹ Związek krystalizuje w układzie krystalograficznym trójskośnym, grupie przestrzennej $P\bar{1}$. Ładunek w kryształce został zrównoważony przez wbudowanie anionów PF_6^- w sieć krystaliczną. Parakwat znajdujący się w luce makrocyklicznej, stabilizowany jest przez oddziaływania $C-H \cdots \pi$

między obrzeżami pierścieni pirydynowych gościa a pierścieniami aromatycznymi ścian gospodarza. W rzucie z góry można zauważyć odchylenia par leżących naprzeciw siebie ścian wobec płaszczyzn pierścieni aromatycznych ścian sąsiednich (Rysunek 27). Deformacje te można również zobaczyć w rzucie z boku. Mimo niewielkich odchyień, cząsteczka PA6 zachowuje sześciokątny kształt.

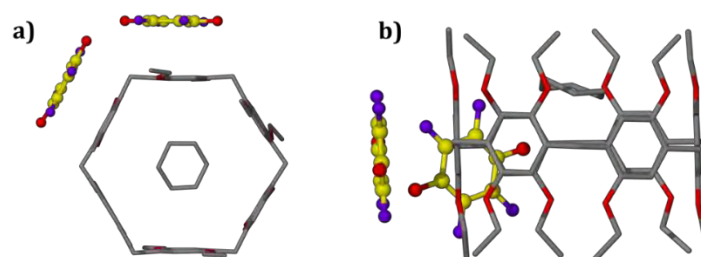


Rysunek 27. Struktura kompleksu PA6 z dMV w rzucie a) z góry i b) z boku (MAMWOO).

2.5.2.2 Kompleksy PA6 modyfikowanego grupami etylowymi z TFB

Czasami na deformację cząsteczki pillar[6]arenu może wpłynąć rodzaj rozpuszczalnika użytego w procesie krystalizacji. Przykładem są kompleksy pillar[6]arenu modyfikowanego grupami etylowymi (EPA6) z tetrafluoro-1,4-benzenohinonem (TFB).⁵⁰

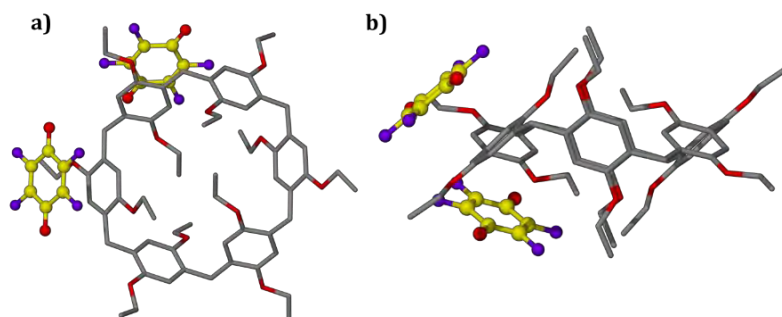
Pierwszy kompleks EPA6 z TFB otrzymano w wyniku powolnej dyfuzji par cykloheksanu do roztworu gościa i gospodarza w chloroformie. Związek krystalizuje w układzie krystalograficznym jednoskośnym, grupie przestrzennej $C 2/c$. Luka makrocykliczna EPA6 zajmowana jest przez cząsteczki rozpuszczalnika, natomiast cząsteczki gościa znajdują się poza luką i tworzą z zewnętrznymi ścianami pillar[6]arenu oddziaływania typu $\pi \cdots \pi$ (Rysunek 28). Zarówno kształt sześciokąta jak i kolumnowa budowa zostały zachowane.



Rysunek 28. Struktura kompleksu EPA6 z TFB otrzymanego z cykloheksanu w rzucie a) z góry i b) z boku (FAFXET).

Drugi kompleks EPA6 z TFB otrzymano tą samą metodą, jednak zamiast cykloheksanu użyto *n*-heksanu. Otrzymany związek krystalizuje w układzie krystalograficznym trójskośnym, w grupie przestrzennej $P\bar{1}$. Podobnie jak w poprzednim kompleksie, cząsteczki gościa tworzą wiązania typu $\pi \cdots \pi$ z zewnętrznymi ścianami pillar[6]arenu. Natomiast, ze względu na to,

że cząsteczki rozpuszczalnika nie wchodzą do struktury, cząsteczka gospodarza uległa znacznej deformacji (Rysunek 29). Pary równoległych ścian są wobec siebie skręcone w taki sposób, że zamykają wejście do luki makrocyklicznej. Choć sześciokątny kształt został zachowany, to budowa kolumnowa została zaburzona.

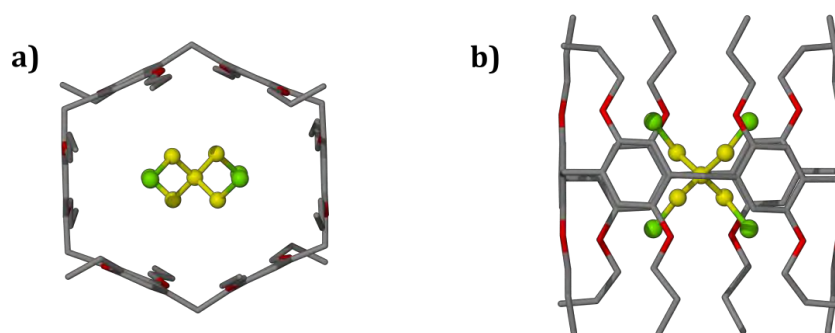


Rysunek 29. Struktura kompleksu EPA6 z TFB otrzymanego z *n*-heksanu w rzucie a) z góry i b) z boku (FAFXIX).

2.5.2.3 Kompleks PA6 modyfikowanego grupami propylowymi z tetrachlorkiem pentaerytrytylu

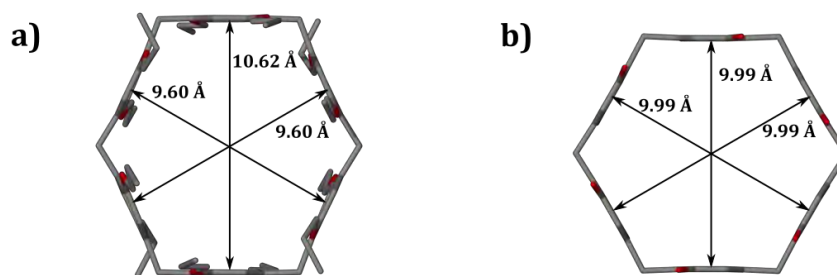
Kompleksowanie pillar[6]arenu może doprowadzić do deformacji cząsteczki polegającej na zmianie jej kształtu, ale z zachowaniem kolumnowej budowy. Przykładem jest kompleks propylovanego pillar[6]arenu (PPA6) z tetrachlorkiem pentaerytrytylu.⁵¹

Związek ten krystalizuje w układzie krystalograficznym rombowym, grupie przestrzennej *Fddd*. W rzucie z góry widać pewne spłaszczenie cząsteczki, natomiast rzut z boku prezentuje kolumnowy kształt PPA6 (Rysunek 30).



Rysunek 30. Struktura kompleksu PPA6 z tetrachlorkiem pentaerytrytylu w rzucie a) z góry i b) z boku (VUXXUK).

Porównując kształt cząsteczki PPA6 z kształtem cząsteczki PA6 na podstawie odległości między płaszczyznami równoległych ścian pillar[6]arenow można zauważyć, że w jednym wymiarze cząsteczka uległa wydłużeniu (Rysunek 31).



Rysunek 31. Porównanie konformacji cząsteczek pillar[6]arenu a) modyfikowanego grupami propylowymi z kompleksu PPA6 z tetrachlorkiem pentaerytrytylu b) PA6.

2.5.3 Badania kompleksów pillar[*n*]arenów modyfikowanych grupami karboksylowymi w roztworze

Mimo niewielu prac dotyczących badań strukturalnych kompleksów pillar[*n*]arenów modyfikowanych grupami karboksylowymi w ciele stałym, prowadzonych jest bardzo dużo badań nad ich właściwościami i zastosowaniem w roztworze.

2.5.3.1 Kompleksowanie CPA5 i CPA6 wiologeniem w roztworze

Zdolność pillar[5]arenu modyfikowanego grupami karboksylowymi do tworzenia kompleksów typu gość-gospodarz jako pierwszy zbadał Tomoki Ogoshi.⁴³ Do tego celu został użyty parakwat (wiologen, dMV) jako związek gościa. Należy podkreślić, że badania te były prowadzone z użyciem pillar[5]arenu w formie soli amoniowej z dziesięcioma grupami COO⁻.

Widmo protonowe ¹H NMR roztworu CPA5 w D₂O składało się z trzech równoważnych singletów, pochodzących od protonów aromatycznych, protonów mostków metylenowych i protonów grup CH₂ łańcuchów bocznych, co wskazuje na wysoce symetryczną budowę pillar[5]arenu. Po dodaniu do badanej próbki roztworu parakwatu zaobserwowano przesunięcie sygnałów pochodzących od protonów aromatycznych zarówno gościa jak i gospodarza, co potwierdza utworzenie kompleksu inkluzyjnego. Badania kompleksowania wykonano również metodą spektrometrii UV-Vis, która potwierdziła powstawanie kompleksu gość-gospodarz.

W przypadku CPA6 pierwsze badania kompleksowania przy użyciu wiologenu wykonał zespół Feihe Huang w 2012 roku.⁵² Widmo protonowe ¹H NMR roztworu soli sodowej CPA6 w D₂O dało sygnały takie jak w przypadku CPA5. Po dodaniu do badanej próbki roztworu wiologenu również zauważono przesunięcia sygnałów świadczące o powstaniu kompleksu inkluzyjnego. Zespół dodatkowo wykonał badania 2D NOESY oraz miareczkowanie fluorescencyjne, które dodatkowo potwierdziły tworzenie kompleksu gość-gospodarz.

Ponadto wykonano również badania w kierunku wykorzystania CPA6 w leczeniu zatrucia wiologemem. Przeprowadzono testy na linii komórkowej RAW 264.7 (rodzaj mysich komórek makrofagów), które wykazały, że tworzenie kompleksu inkluzyjnego CPA6 z dMV skutecznie zmniejsza toksyczność parakwatu.

2.5.3.2 Biologiczne zastosowania CPA5 i CPA6

Pillar[*n*]areny, ze względu na unikatowe cechy takie jak wysoce symetryczna budowa czy właściwości związane z tworzeniem kompleksów typu gość-gospodarz, są szeroko badaną grupą związków. Osiągnięto zdumiewające postępy w zastosowaniu pillar[*n*]arenów w wielu dziedzinach, w tym w naukach biologicznych,⁵³ chemii⁵⁴ czy przemyśle rolniczym.⁵⁵

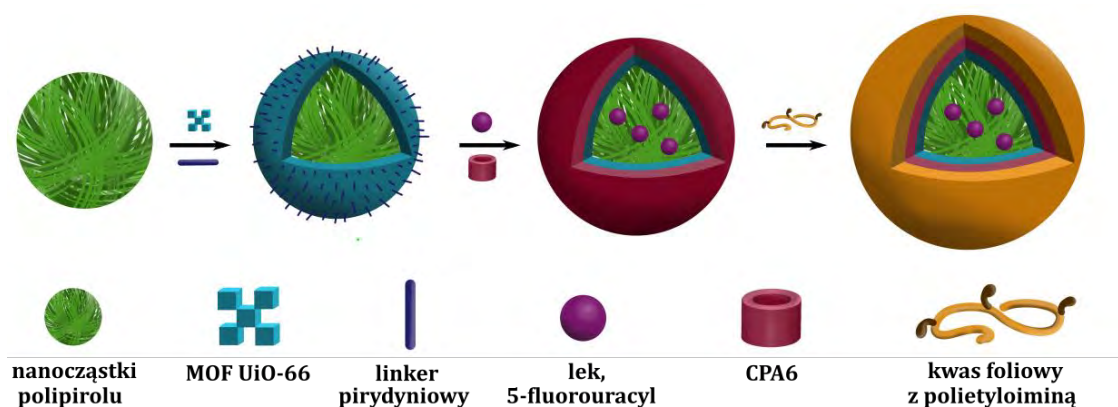
Najpopularniejszymi układami, powstającymi z wykorzystaniem CPA5 i CPA6 są nanocząstki,³⁸ MOF⁵⁴ oraz amfifilowe pęcherzyki,⁵⁶ które mają zdolność do transportowania np. barwników czy leków przeciwnowotworowych w swojej luce. Te nanopojemniki mogą uwalniać niesione związki w wyniku reakcji na bodźce, takie jak działanie reakcji redoks,⁵⁷ pola magnetycznego⁵⁸ czy zmiany pH.⁵⁹

CPA5 został wykorzystany do poprawy biokompatybilności biodegradowalnych antybakteryjnych materiałów poliaspartamidowych z grupami amonowymi do ukierunkowanego rozpoznawania i niszczenia ujemnie naładowanych błon bakteryjnych.⁶⁰ Pillar[5]aren ochraniał kationowe grupy poliaspartamidu przez tworzenie kompleksów gość-gospodarz, a co więcej odpowiadał za dysocjację w wyniku reakcji na kwaśne środowisko bakterii Gram-dodatnich.

Ciekawym odkryciem jest system transportu hormonów oparty na CPA5 zmodyfikowanym za pomocą Fe₃O₄.⁵⁵ Otrzymano puste mezoporowate nanocząstki krzemionki, w których zamknięto kwas giberelinowy. Powolne uwalnianie kwasu było regulowane za pomocą zmian pH oraz ultradźwięków. Tak skonstruowany materiał został z sukcesem wykorzystany przy kontroli wzrostu Rzodkiewnika Pospolitego oraz kapusty.

Niezwykle ważnym zastosowaniem CPA5 i CPA6 jest wykorzystanie ich w układach do celowanego leczenia nowotworów.^{61,62} Przykładem jest użycie CPA6 w wielofunkcyjnym materiale nanoteranostycznym.⁶³ Po pierwsze, nanocząstki polipirołu, mające zdolność konwersji fototermicznej, pokryto MOF UiO-66 (klastery [Zr₆O₄(OH)₄] połączone cząsteczkami kwasu 1,4-benzodikarboksylowego) o wysokiej ładowności (Rysunek 32). Następnie wprowadzono CPA6, aby zabezpieczyć łańcuchy bromku 1-(6-bromoheksylo)pirydyniowego znajdujące się na powierzchni tworząc supramolekularne 'zawory' regulujące uwalnianie leku. Wreszcie, powierzchnię nanoplatfomy pokryto

sprzężoną z kwasem foliowym polietyloiminą, zdolną do celowania w określone komórki rakowe dzięki oddziaływaniom elektrostatycznym. Tak utworzony system ukierunkowanego transportu i uwalniania leku w wyniku reakcji na NIR (*near-infrared light*) lub pH okazał się skuteczną terapią chemo-fototermiczną przeciw rakowi szyjki macicy. Potwierdzają to dane z badań *in vitro* i *in vivo*, które wskazują na dobrą skuteczność w hamowaniu rozwoju nowotworu.



Rysunek 32. Schematyczne przedstawienie przygotowania nanoplatformy o charakterze teranostycznym.

2.5.3.3 Wykorzystanie CPA5 i CPA6 w układach z jonami metali

Wykorzystanie pillar[*n*]arenów o różnej wielkości i budowie do tworzenia układów z jonami metali znajduje się w centrum zainteresowania wielu grup badawczych.⁶⁴ Kompleksy takie mogą być stosowane do wykrywania i usuwania jonów metali ciężkich i barwników, w budowie matryc czujników, katalizie czy systemach transportu leków. Część prowadzonych badań poświęcona jest pillar[5,6]arenom modyfikowanym grupami karboksylowymi. CPA5 i CPA6 mogą potencjalnie działać jako receptory jonów metalu przez koordynowanie grup karboksylowych i anionów karboksylanowych czy też oddziaływanie z luką bogatą w π -elektrony. Pillar[5,6]areny karboksylowane mają ogromny potencjał w wiązaniu, rozpoznawaniu czy separacji kationów metali, podobnie jak w tworzeniu układów typu MOF⁶⁵ czy innych metaloorganicznych układach.^{66,67}

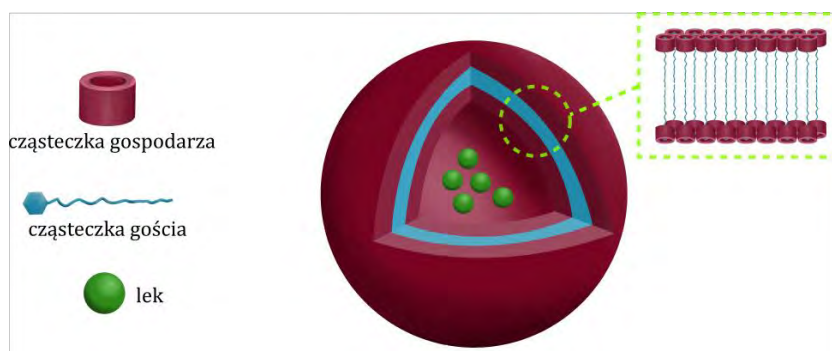
Kształtem przypominający kijankę ligand terpirydyny w lekko kwaśnych warunkach oraz w obecności jonów Cu^{2+} tworzy hydrożel. Dodatek CPA5 powoduje powstawanie kompleksu typu gość-gospodarz między pillar[5]arenem a grupą amonową („ogonem” cząsteczki). Prowadzi to do przekształcenia pierwotnych nanowłókien w pęcherzyki i żelowanie całego roztworu.⁶⁸

Czwartorzędowa pochodna diimidu perylenu tworzy nieregularne agregaty wykazujące fluorescencję. Po dodaniu do układu CPA5, z którym pochodna diimidu perylenu tworzy

kompleks inkluzyjny powstaje regularna struktura, która wygasa efekt fluorescencji w wyniku fotoindukowanego przeniesienia elektronu (*Photoinduced Electron Transfer, PET*). Co ciekawe, dodatek jonów Fe^{3+} powoduje zatrzymanie efektu PET oraz ponowne „włączenie” fluorescencji układu, czyli specyficzną reakcję układu gość-gospodarz na obecność jonów żelaza (III).⁶⁹

Responsywność na jony metali była również badana w przypadku pillar[6]areny. Przykładem jest amfifilowy kompleks CPA6 z pochodną pirydyny, który w wodzie tworzy pęcherzyki (Rysunek 33). Gdy we wnętrzu tak skonstruowanego pęcherzyka znajduje się lek, np. doksycyklina (DOX), można doprowadzić do jego uwolnienia przez dodanie do roztworu jonów Ca^{2+} .⁷⁰ Na początku jony te tworzą wiązania koordynacyjne ze znajdującymi się na powierzchni pęcherzyka grupami karboksylowymi CPA6. Następnie wiązanie takie powoduje tworzenie coraz większych agregatów, które prowadzi do całkowitego ich rozbitcia i uwolnienia leku.

Na podobnej zasadzie działa uwalnianie leków z pęcherzyków utworzonych przez kompleks CPA6 z pochodną benzimidazolu po dodaniu jonów Zn^{2+} . Obecność jonów cynku powoduje zmniejszenie liczby wolnych grup COO^- , osłabienie oddziaływań elektrostatycznych między CPA6 a gościem, rozpad pęcherzyków i uwolnienie leku.⁷¹

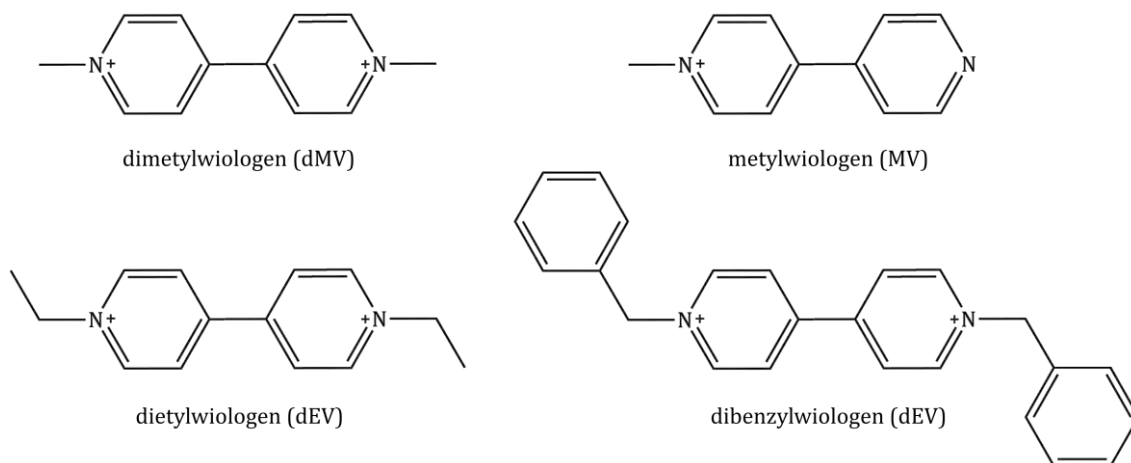


Rysunek 33. Budowa pęcherzyka stosowanego do transportu leków.

2.4 Cząsteczki gościa

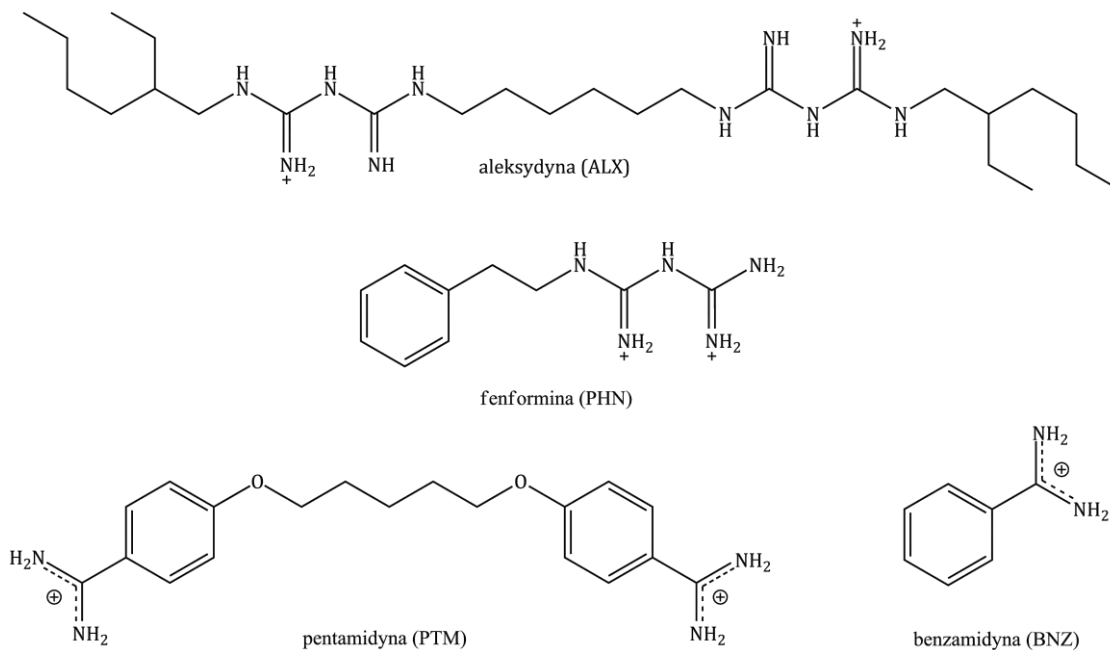
W niniejszej pracy badana była zdolność tworzenia kompleksów typu gość-gospodarz oraz kompleksów koordynacyjnych przez pillar[5,6]areny modyfikowane grupami karboksylowymi z trzema grupami związków. Pierwszą grupą były pochodne wiologenu, przedstawione na Rysunku 34. Związki te są dobrze znane ze swoich silnych właściwości redukujących. Są powszechnie wykorzystywane do budowy kapsuł i innych układów supramolekularnych. Ich kationowy charakter sprawia, że są odpowiednimi gośćmi dla receptorów bogatych w elektrony π . Wiologeny są związkami toksycznymi stosowanymi

jako herbicydy, a ich kompleksowanie mogą znacznie wpłynąć na ich właściwości fizykochemiczne jak i toksyczność.^{72,73}



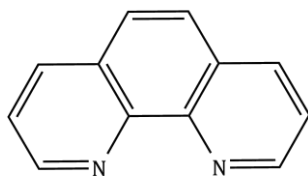
Rysunek 34. Wzory strukturalne pochodnych wiolegenu.

Drugą grupą są pochodne guanidyny i amidyny, przedstawione na Rysunku 35. Wśród związków reprezentujących wybraną grupę są: stosowany kiedyś jako diabetek, obecnie potencjalny lek na raka (fenformina⁷⁴), antyseptyk (aleksydyna⁷⁵), środek stosowany w leczeniu odpornych na wiele farmaceutyków bakterii Gram-ujemnych (pentamidyna⁷⁶) oraz inhibitor trypsyny (benzamidyna⁷⁷). Związki te w swej budowie zawierają kationowe grupy guanidynowe i amidynowe, które mogą tworzyć wiązania wodorowe typu N–H···O z grupami karboksylowymi pillar[n]arenu. Kompleksowanie wybranych cząsteczek leczniczych może spowodować zmniejszenie efektów ubocznych, jakie wywołują w organizmie człowieka.



Rysunek 35. Wzory strukturalne pochodnych guanidyny (aleksydyna, fenformina) i amidyny (pentamidyna, benzamidyna).

Ostatnią badaną parą związków jest 1,10-fenantrolina (Rysunek 36) oraz kation strontu. Kation Sr^{2+} , którego liczba koordynacyjna wynosi 6 – 12, ma możliwość tworzenia wielu wiązań koordynacyjnych z grupami karboksylowymi CPA*n*. Natomiast 1,10-fenantrolina wykorzystywana jest jako koligand w badaniach kompleksów koordynacyjnych^{78,79} i może zmieniać ich układ.



1,10-fenantrolina (Phen)

Rysunek 36. Wzór strukturalny 1,10-fenantroliny.

3. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

3.1 Badania strukturalne metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego na monokryształach

Wyznaczenie struktury krystalicznej w wyniku pomiaru rentgenowskiego wymaga wykonania pewnych czynności i procedur, które mają istotny wpływ na jakość otrzymanego wyniku. W tym rozdziale szczegółowo omówię wszystkie etapy prowadzące od pomysłu do ostatecznej wersji struktury krystalicznej.

3.1.1 Otrzymywanie kompleksów krystalicznych

Pillar[5,6]areny modyfikowane grupami karboksylowymi były syntezowane w laboratorium Instytutu Chemii Fizycznej PAN przez dr hab. Volodymyra Sashuka oraz mgr inż. Sandrę Kosiorek zgodnie z procedurami dostępnymi w literaturze.^{43,44} Pozostałe związki dostępne komercyjnie zakupiono w firmie Merck oraz abcr Gute Chemie (aleksydyna) i stosowano bez dalszych modyfikacji.

Kryształy opisanych w pracy kompleksów otrzymałam metodą dyfuzji roztworów, która pozwala na spowolnienie mieszania się roztworów gościa i gospodarza, a co za tym idzie spowolnienie samego procesu krystalizacji. Bazując na wcześniejszych badaniach naszego zespołu,⁴⁵ stosowałam mieszaninę rozpuszczalników woda-etanol w stosunku objętościowym 1:1 co zwiększa rozpuszczalność CPA5 w porównaniu do jego rozpuszczalności w samej wodzie. Na dnie 4 ml fiołki umieszczałam roztwór gospodarza. Następnie na jego powierzchni, bardzo powoli umieszczałam roztwór gościa i pozostawiałam zakręconą buteleczkę w spokojnym miejscu. Często na granicy faz pojawiała się zmętnienie, co sugerowało powstanie kompleksu o niższej rozpuszczalności niż wyjściowych związków gościa i gospodarza. Niejednokrotnie w wyniku eksperymentu krystalizacyjnego otrzymałam niekrystaliczne proszki lub bardzo małe, pozrastane ze sobą kryształy. W związku z tym stosowałam dodatek chlorku magnezu co okazało się mieć wpływ na wzrost kryształów o lepszej jakości,⁴⁹ choć w przypadku kompleksów CPA5 z ALX, PHN, Sr(II) i Sr(II) z Phen oraz CPA6 z PTM nie było to konieczne. Gdy otrzymałam kryształy nienadające się do pomiaru dyfrakcyjnego (zbyt małe, pozrastane) modyfikowałam eksperyment poprzez dodanie między roztwory gościa i gospodarza warstwy dyfuzyjnej. W tym celu stosowałam wodę, etanol, mieszaninę woda-etanol lub *n*-butanol. Czasem prowadziłam proces krystalizacji w wąskich probówkach lub probówkach NMR, co miało na celu jeszcze większe spowolnienie mieszania roztworów i krystalizacji. W jednym przypadku (CPA6_dMV) najskuteczniejsze okazało się

odwrócenie kolejności roztworów dodawanych do probówki (na dnie roztwór dMV, pomiędzy warstwa dyfuzyjna i na górze roztwór CPA6). Kryształy badanych kompleksów pojawiały się zarówno na dnie fiolki jak i na jej ściankach, w czasie od dwóch dni do trzech miesięcy od momentu nastawienia eksperymentu.

Rozmiar kryształu przeznaczonego do pomiaru dyfrakcyjnego nie powinien przekraczać wielkością średnicy wiązki promieniowania rentgenowskiego, a jego kształt powinien być zbliżony do regularnego, pozbawiony pęknięć i zbliźniaczeń. O ile jest to możliwe, do pomiaru powinny być wybierane kryształy o jak najmniejszej anizotropii kształtów oraz bez przebarwień. W praktyce nie zawsze jest to możliwe, ponieważ związki pillar[*n*]arenów krystalizują w postaci m.in. płytek lub igieł.

Jakość otrzymanych kryształów wstępnie oceniałam przy użyciu mikroskopu polaryzacyjnego firmy Nikon, który umożliwia również wykonanie zdjęć w dobrej rozdzielczości.

3.1.2 Pomiary dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego na monokryształach

Pomiary wykonano na dyfraktometrze rentgenowskim do badań monokryształów SuperNova Agilent, z zainstalowanym oprogramowaniem CrysAlis^{Pro},⁸⁰ przy pomocy dwuwymiarowego detektora CCD Eos. Dyfraktometr ten jest wyposażony w dwa mikroogniskujące źródła promieniowania rentgenowskiego: molibdenowe (MoK_α $\lambda = 0.71073$) i miedziowe (CuK_α $\lambda = 1.54178$). Zapewniają one wysoką rozdzielczość, co generuje dane wysokiej jakości nawet dla niewielkich kryształów. Dodatkowo dyfraktometr posiada przystawkę niskotemperaturową, która umożliwia prowadzenie pomiaru w niskich temperaturach, tj. powyżej temperatury wrzenia azotu.

Wybrane kryształy przymocowałam na pręciku z nylonową pętelką w minimalnej ilości oleju PFPAE (*perfluoropolialkiloeter*), co zapobiega uwalnianiu rozpuszczalnika ze struktury, i umieściłam na główce goniometrycznej. Następnie wycentrowałam kryształ w taki sposób, aby przy dowolnym obrocie główki kryształ znajdował się dokładnie w punkcie przecięcia wszystkich czterech osi obrotu goniometru, a więc na drodze padającego promieniowania. Kolejnym krokiem było wykonanie kilku próbnych zdjęć rentgenowskich, tzw. ramek, aby sprawdzić zdolność rozpraszania wybranego kryształu: czy odpowiednio dobrze rozpraszał padające promieniowanie, czy pojawiające się refleksy były pojedyncze i o odpowiednim, symetrycznym kształcie. Niestety, w przypadku części omawianych kryształów uzyskanie wymaganej jakości nie było możliwe. Bardzo często kryształy rozpraszały w niewielkim

zakresie kątów, a refleksy wyglądały na rozmazane. Wiąże się to z dużym nieuporządkowaniem fragmentów struktury, które omówię w dalszej części tego rozdziału.

Następnie, na podstawie wiedzy na temat składu chemicznego próbki dobierane są odpowiednie parametry pomiaru, tj. promieniowanie, temperatura, czas ekspozycji na ramkę czy odległość próbki od detektora. Przede wszystkim należy wybrać najodpowiedniejszy rodzaj promieniowania. W przypadku dostępnego dyfraktometru możliwe było użycie lampy miedziowej lub molibdenowej. Pomiary struktur opisanych w tej pracy wykonałam przy użyciu lampy miedziowej o długości fali promieniowania charakterystycznego (CuK_α) równej 1.54178 Å. Ważnym czynnikiem do rozważenia przy wyborze źródła promieniowania rentgenowskiego jest względna intensywność z dwóch źródeł. Ze względu na wyższą wydajność optyki fokusującej lampy miedziowej oraz wyższą moc dyfrakcyjną promieniowania miedziowego, obserwowana jest wyższa intensywność dyfrakcji od tego samego kryształu stosując promieniowanie miedziowe podczas zbierania danych, w porównaniu do promieniowania molibdenowego. W odniesieniu do planowania eksperymentu to oznacza, że możemy użyć krótszych czasów ekspozycji na ramkę w celu otrzymania danych dyfrakcyjnych w określonej rozdzielczości.

Obrazy dyfrakcyjne były rejestrowane z zastosowaniem skanowania kąta omega. Polega ono na tym, że badana próbka obracana jest ze stałą szybkością wokół osi obrotu ω . Wiązka promieniowania padającego jest odbijana od płaszczyzn sieciowych pod kątem zwanym kątem odbłyску, który znajduje się pomiędzy kierunkiem padania promieniowania pierwotnego a płaszczyzną. Podczas pomiaru zbierane są informacje na temat położenia kątowych wiązki odbitej od płaszczyzn sieciowych prostopadłych do osi obrotu. Detektor rejestruje odbicia na kolejnych ramkach, co pozwala na jednoznaczne określenie kształtu i symetrii plamki dyfrakcyjnej.⁸¹

Pierwszym etapem pomiaru dyfrakcyjnego jest preeksperyment, podczas którego określone są parametry komórki elementarnej oraz grupy punkowej. Niejednokrotnie okazało się, że otrzymany kryształ zawierał opisany w literaturze kompleks CPA5 z etanolem⁸² lub jego solwat, który opisałam w mojej pracy magisterskiej.⁴⁸

Na podstawie wiedzy uzyskanej z preeksperymentu była określana strategia pomiaru, czyli wielkość zbioru refleksów, w którym należy zmierzyć natężenia. Jest to zazwyczaj asymetryczna część refleksów, która mieści się w zakresie kątów dopuszczalnych w dyfraktometrze, pomniejszona o refleksy wygaszone systematycznie. Pomiary prowadziłam w temperaturze 100K, co redukuje drgania termiczne atomów, zapobiega rozkładowi

kryształów oraz wzmacnia stosunek sygnału do szumu.⁸³ Ze względu na jakość uzyskanych kryształów większość pomiarów trwała minimum 24h.

3.1.3 Rozwiązywanie i udokładnianie struktur

Na podstawie położenia refleksów zostają wyznaczone parametry komórki elementarnej oraz układ krystalograficzny, a po zarejestrowaniu ich natężeń wykonywana jest redukcja danych. Polega to na przekształceniu zmierzonych wartości natężeń do postaci użytecznej w obliczeniach.

O zdolności rozpraszania promieniowania przez atom decyduje liczba elektronów. Stosunek rozpraszania przez pojedynczy atom do rozpraszania przez elektron nazywany jest czynnikiem rozpraszania i zależy od liczby atomowej pierwiastka.⁸⁴ Promieniowanie rozproszone przez elektrony o różnym położeniu w jednym atomie wykazuje różnicę faz, która może spowodować zarówno jego wzmocnienie jak i osłabienie. Wartości czynników rozpraszania poszczególnych pierwiastków zostały obliczone teoretycznie przy założeniu, że atomy znajdują się w temperaturze zera bezwzględnego. W wyższych temperaturach atomy wykazują ruchy termiczne wokół swych pozycji równowagowych, co generuje różnice fazy promieniowania rozproszonego. Dodatkowym czynnikiem jest czynnik temperaturowy, który zmienia się wraz z amplitudą drgań cieplnych atomu. Fale promieniowania rentgenowskiego rozproszone przez atomy komórki elementarnej wykazują różnice dróg w poszczególnych kierunkach (różnice faz). Jedynie fale rozproszone przez atomy zgodnie z kierunkiem padającego promieniowania nie wykazują tej różnicy (są zgodne w fazie).

Zdolność rozpraszania promieniowania w kierunkach zgodnych z geometrycznym warunkiem Bragga przez atomy kryształu nazywana jest czynnikiem struktury, F . Obliczany jest przez sumowanie amplitud fal pochodzących od wszystkich atomów komórki elementarnej. Fale pochodzące od atomów różnych pierwiastków charakteryzują się różną amplitudą, ponieważ mają różne atomowe czynniki rozpraszania, natomiast fale pochodzące od atomów tych samych pierwiastków, ale o różnym położeniu w części niezależnej komórki różnią się fazą. Niestety, dane eksperymentalne dostarczają informacji jedynie o module czynnika struktury, nie mówią natomiast nic o fazie tej funkcji. Problem ten nazywany jest problemem fazowym i nie można go rozwiązać bezpośrednio w trakcie pomiaru.

W dalszym etapie rozwiązywania struktury stosowana jest jedna z metod numerycznych: ciężkiego atomu (mapa Pattersona), metody bezpośrednie lub charge-flipping, a w wyniku ich działania otrzymuje się wstępny model struktury. Struktury, które są

przedmiotem niniejszej pracy, zostały rozwiązane metodami bezpośrednimi za pomocą programu SHELXS-2013.⁸⁵

Udokładnianie struktury to proces systematycznej zmiany parametrów atomowych aż do uzyskania obliczonych wartości intensywności bliskich wartościom eksperymentalnym. W tym celu należy wykonać znaczną liczbę cykli udokładniania, aż do uzyskania takiego modelu struktury, że kolejne cykle nie wprowadzają do niego istotnych zmian. Otrzymany wstępny model struktury jest opisany szeregiem parametrów, tj. współrzędne położenia atomów, ich czynniki temperaturowe (izotropowe lub anizotropowe) oraz czynnikiem skali. Należy je traktować jako wstępne i konieczne jest zastosowanie metody, która pozwoli na ulepszenie otrzymanego modelu. Stosowanym rozwiązaniem numerycznym jest metoda najmniejszych kwadratów.

Głównym kryterium służącym do określenia poprawności posiadanego modelu jest wskaźnik rozbieżności, który oznaczany jest jako R i zwyczajowo nazywany wartością R . Jest to względna średnia różnica między amplitudami struktury obliczoną i doświadczalną. Wartość R można traktować jako odniesienie, w jakim stopniu otrzymany model odzwierciedla właściwą strukturę. Dobrze zmierzone i udokładnione struktury charakteryzują się wartością $R < 5\%$.⁸³ Ze względu na wysokie nieuporządkowanie, stosunkowo duże komórki elementarne i dużą liczbę cząsteczek rozpuszczalnika w strukturach, dla opisanych układów wartość R wynosi od 7.16% do 14.31%.

Struktury, które są przedmiotem tezy, udokładniono pełnomacierzową metodą najmniejszych kwadratów za pomocą programu SHELXL-2013,⁸⁵ a obliczenia krystalograficzne prowadzono pod menedżerem programów WINGX.⁸⁶

3.1.3.1. Nieporządek jako defekt strukturalny

W większości struktur opisanych w tej pracy występują nieuporządkowane grupy atomów lub cząsteczek. W układach krystalicznych wyróżniamy trzy typy nieporządków: podstawieniowy, położenia oraz rozpuszczalnika.⁸⁷ Pierwszy z nich polega na tym, że w komórkach elementarnych, w tej samej pozycji znajdują się różne rodzaje atomów. W przypadku nieporządku związanego z położeniem atom lub grupa atomów występuje w dwóch lub więcej położeniach o niepełnym obsadzeniu (s.o.f., *site occupancy factors*), ale sumujących się do 1. Nieporządek położenia zaś można podzielić na dwa rodzaje: dynamiczny, jeśli sytuacja dotyczy rzeczywistego ruchu atomów; oraz statyczny, jeśli atomy nie poruszają się, ale zajmują różne pozycje w różnych komórkach elementarnych. Natomiast

w przypadku trzeciego nieporządku mamy do czynienia z nieuporządkowanymi cząsteczkami rozpuszczalnika, który wypełnia kanały lub wolne przestrzenie w strukturze.

W strukturach opisanych w tej pracy występują nieporządki położenia i rozpuszczalnika. Pierwszym z nich charakteryzują się szczególnie grupy karboksylowe umieszczone na elastycznych łańcuchach bocznych pillar[*n*]arenow. W większości struktur nieuporządkowane są również cząsteczki gościa. W przypadku kompleksów CPA5_Phen_Sr oraz CPA6_dMV nieuporządkowane są również całe ściany cząsteczki pillar[5]- i pillar[6]arenu. Co więcej, w większości układów występuje nieuporządkowanie rozpuszczalnika, a w przypadku struktury CPA5_ALX istnieją wypełnione nim obszerne kanały. Ma to ogromny wpływ na wartość *R*.

3.1.3.2. Szczegóły procesu udokładniania otrzymanych struktur

Atomy wodoru udokładniałam z izotropowymi czynnikiemami temperaturowymi równymi 120% równoważnego izotropowo czynnika temperaturowego atomu, przy którym dany atom wodoru się znajduje lub 150% w przypadku atomów wodoru grup hydroksylowych lub metylowych. Wprowadziłam je do modelu struktury w pozycjach spełniających wymagane kryteria geometryczne, chyba że w opisie wskazałam inaczej. W przypadku grup karboksylowych oraz cząsteczek wody nie dodałam atomów wodoru, ponieważ nie było możliwe znalezienie ich pozycji z mapy różnicowej Fouriera, z wyjątkiem grup COOH kompleksów: CPA5_dEV, CPA5_MV, CPA5_Sr oraz wodorów cząsteczek wody w kompleksów CPA5_dEV.

Większość niewodorowych atomów udokładniałam anizotropowo, chyba że w opisie wskazałam inaczej.

Ze względu na obecność nieporządków, w większości struktur zastosowałam ograniczenia DFIX dla zachowania odpowiednich, charakterystycznych długości wiązań obecnych w łańcuchach bocznych cząsteczki pillar[*n*]arenu oraz cząsteczkach etanolu (Tabela 3).⁸⁸

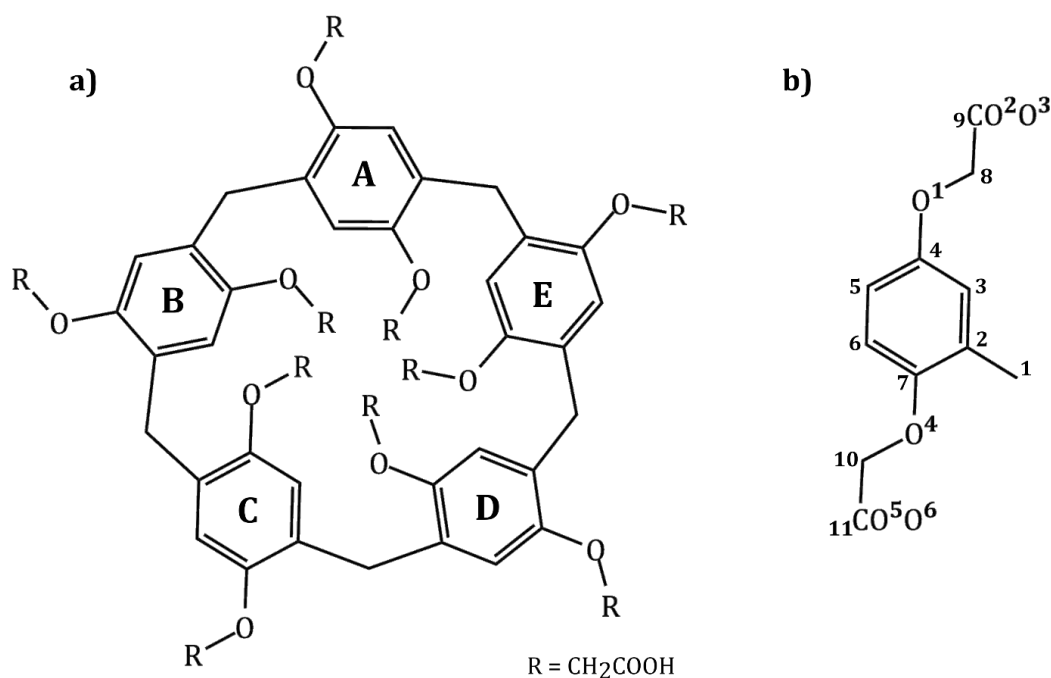
Tabela 3. Długości wiązań zastosowane podczas budowania modelu struktur.⁸⁸

wiązanie	d / Å
C–O grupy karboksylowej	1.308
C=O grupy karboksylowej	1.214
C–O anionu karboksylanowego	1.250
H ₂ C–COOH	1.502
C _{Ar} –O–CH ₂	1.431
C _{Ar} –O–C	1.370
C–C etanolu	1.513

W udokładnianiu większości struktur, szczególnie tych o słabej jakości danych pomiarowych, zastosowałam również ograniczenia takie jak SADI, SAME (narzucające równe odległości między przypisanymi atomami) i DANG (narzucające określoną odległość między połączonymi atomami: pierwszym i trzecim). Dla zachowania odpowiedniej geometrii pierścieni aromatycznych stosowałam instrukcję AFIX 66. Czynniki temperaturowe nieuporządkowanych fragmentów struktury ograniczałam za pomocą instrukcji SIMU, DELU i ISOR. Ograniczenie SIMU narzuca jednakowe anizotropowe czynniki temperaturowe dla określonych atomów i może być stosowane z ograniczeniem DELU (wszystkie wiązania przypisane do tej instrukcji podlegają ograniczeniu ‘sztywnego wiązania’, tzn. składowe anizotropowych parametrów termicznych w kierunku wiązania są określone jako równe) lub z ISOR (wymienione atomy są ograniczone tak, że ich składowe U_{ij} zbliżają się do zachowania izotropowego, stosowany w celu umożliwienia anizotropowego udokładnienia dużych cząsteczek organicznych, a czasami cząsteczek rozpuszczalnika, gdy dane nie są wystarczające do udokładnienia nieograniczonego).

3.1.4 Szczegóły dotyczące prezentacji wyników

Do sporządzenia rysunków użyłam programów X-Seed⁸⁹ i Mercury CSD.⁹⁰ W celu zachowania przejrzystości rysunków w przypadku nieuporządkowanych atomów lub grup atomów przedstawiłam tylko te przypisane do komendy PART 1. Dla wszystkich struktur zastosowałam jednolity system numeracji atomów (Rysunek 37).



Rysunek 37. System numeracji: a) ścian pillar[5]arenu b) atomów węgla i tlenu w pojedynczej ścianie CPAn.

Jeśli w jednostce asymetrycznej występują dwie cząsteczki CPA5, a także w przypadku pillar[6]arenu, wprowadzone zostały kolejne litery alfabetu do oznaczania kolejnych ścian związku makrocyklicznego. Cząsteczki gościa oznaczałam literami P, R, X, Y, Z, a cząsteczki wody literą W.

W niniejszej pracy w analizie wiązań wodorowych zastosowałam kryteria: $d(D\cdots A) \leq 3.2 \text{ \AA}$ oraz kąt $(D-H\cdots A) > 120^\circ$.¹³ Do analizy oddziaływań $\pi\cdots\pi$ zastosowałam kryterium $d < 4 \text{ \AA}$ dla odległości między centroidami sąsiednich pierścieni aromatycznych, centroidem a pojedynczym atomem sąsiedniego pierścienia lub pojedynczymi atomami sąsiednich pierścieni aromatycznych. Dla oddziaływań $C-H\cdots\pi$ oraz $N-H\cdots\pi$ zastosowałam kryterium $d < 4 \text{ \AA}$ dla odległości między atomem węgla grupy metylenowej lub pierścienia aromatycznego oraz atomem azotu grupy amidynowej a centroidem pierścienia sąsiedniej cząsteczki. Analizę oddziaływań międzycząsteczkowych wykonałam za pomocą programów PARST,⁹¹ PLATON⁹² i Mercury CSD.⁹⁰

We wszystkich opisanych kompleksach CPA5 wykonałam porównanie deformacji luki makrocyklicznej w stosunku do cząsteczki pillar[5]arenu kompleksu CPA5_EtOH opisanego w literaturze,⁴⁵ w którym inkluzja etanolu do luki nie powoduje zmian kształtu cząsteczki CPA5, przez co zachowuje ona symetrię bliską symetrii pięciokrotnej. Porównywałam odległości między węglami mostków metylenowych CPA5 a centroidem wyznaczonym po tych samych atomach węgla. Analizę tą przedstawia rysunek na końcu każdego opisu struktury kompleksów CPA5.

3.2 Badania w roztworze metodą NMR

Magnetyczny Rezonans Jądrowy (NMR, *Nuclear Magnetic Resonance*) jest jedną z najbardziej zaawansowanych technik spektroskopowych w chemii analitycznej. Jest to istotne narzędzie wykorzystywane do badania kompleksów typu gość-gospodarz w celu ustalenia ich struktury w roztworze. Metoda ta identyfikuje różne jądra cząsteczek (najczęściej proton) mierząc jego przesunięcie chemiczne. Oddziaływanie między dwiema cząsteczkami powoduje znaczną zmianę ich środowiska elektronowego, co prowadzi do przesunięć sygnałów w widmie NMR.

Tworzenie kompleksów inkluzyjnych może spowodować, że sygnały pochodzące od protonów cząsteczki gościa ulegają przesunięciu, poszerzeniu lub nawet mogą stać się niewidoczne na widmie. Przesunięcie sygnału jednak jest jedynym parametrem pozwalającym na ustalenie położenia przestrzennego cząsteczki gościa względem gospodarza. Wiąże się to z niehomogenicznością pola magnetycznego w luce makrocyklicznej oraz wokół cząsteczki

pillar[*n*]arenu. Prąd pierścieniowy pierścieni aromatycznych gospodarza powoduje przesłanianie protonów cząsteczek gościa wewnątrz luki. W związku z tym pochodzące od nich sygnały są przesunięte w górę pola. Natomiast protony będące w sąsiedztwie luki makrocyklicznej pillar[*n*]arenu są odsłaniane przez grupy karboksylowe, przez co ich sygnały na widmie przesuwają się w dół pola, tzn. w stronę większych wartości przesunięcia chemicznego.⁹³

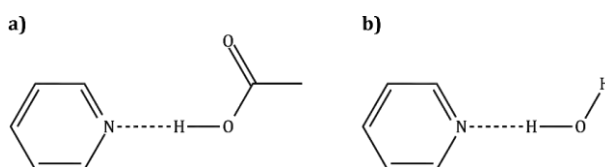
Badania metodą jądrowego rezonansu magnetycznego ¹H NMR kompleksów CPA5 z pochodnymi guanidyny i amidyny w roztworze wykonałam przy użyciu samoobsługowego Agilent 400 MHz w temperaturze pokojowej, a wyniki analizowałam przy pomocy programu MestRe Nova.⁹⁴ Rozpuszczalniki deuterowane zostały zakupione komercyjnie z firmy Eurisotop.

4. BADANIA WŁASNE I Dyskusja Wyników

4.1 Kompleksy CPA5 z pochodnymi wiologenu

Zainspirowana pierwszymi strukturami krystalicznymi pillar[5]arenu modyfikowanego grupami karboksylowymi (CPA5 z etanolem oraz CPA5 z tetrakainą⁴⁵) postanowiłam zbadać możliwość wykorzystania CPA5 jako jednostki budulcowej w układach supramolekularnych w oparciu o jego zdolność tworzenia kompleksów inkluzyjnych oraz o tworzenie wiązań wodorowych między grupami karboksylowymi sąsiednich cząsteczek CPA5 w sieci krystalicznej. Do tego celu wybrałam pochodne wiologenu, które są powszechnie wykorzystywane do różnych układów typu gość-gospodarz zarówno w roztworze jak i w ciele stałym.^{72,73,95} Ponadto, to właśnie dimetylowiologen był po raz pierwszy wykorzystany w celu zbadania możliwości kompleksowania całkowicie deprotonowanego CPA5 w roztworze.⁴³

Do otrzymania kompleksu CPA5_dEV wykorzystyłam cząsteczkę dietylowiologenu (dEV), która jest podobna do cząsteczki gościa kompleksu CPA5_dMV opisanego w części literaturowej. Różnica w budowie obu wiologenu leży w długości łańcuchów alifatycznych na obu końcach cząsteczki (dMV posiada grupy metylowe, podczas gdy dEV etylowe). W związku z tym spodziewałam się otrzymać podobny układ wiązań wodorowych oraz upakowanie cząsteczek w przestrzeni. W przypadku kompleksu CPA5_MV użyłam wiologenu niesymetrycznego (metylowiologen, MV), tzn. posiadającego grupę metylową tylko z jednej strony. W związku z tym spodziewałam się możliwego wystąpienia innego rodzaju syntonu, w którym niezwiązany z dodatkowym podstawnikiem azot pierścienia pirydynowego jest akceptorem wiązania wodorowego z grupą COOH lub cząsteczką wody (Rysunek 38). Z kolei w przypadku symetrycznej cząsteczki dibutyloviologenu (dBV), posiadającej po jednej grupie benzylowej przyłączonej do atomów azotu, spodziewałam się bogatej sieci oddziaływań $\pi \cdots \pi$ i $C-H \cdots \pi$. Poza tym wiologeny są ubogie w elektrony π , a luka makrocykliczna jest w nie bogata. Dlatego też spodziewałam się dodatkowej stabilizacji kompleksów dzięki przeniesieniu ładunku między luką gospodarza a cząsteczką gościa.



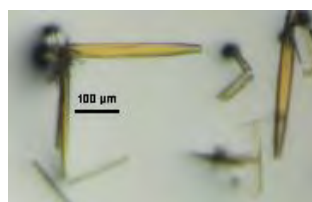
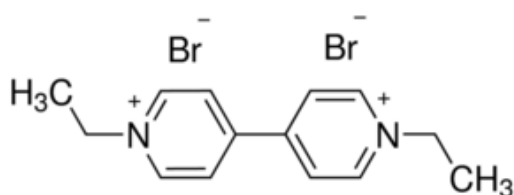
Rysunek 38. Wiązania wodorowe, w których azot pierścienia pirydynowego jest akceptorem wiązania wodorowego od: a) grupy karboksylowej CPA5, b) cząsteczki wody.

4.1.1 Struktura krystaliczna CPA5 z dietylowiologenem (CPA5_dEV)

Poniżej opisałam szczegóły procesu krystalizacji i udokładniania oraz przedstawiłam dokładną analizę struktury kompleksu CPA5_dEV.

Protokół krystalizacji

0,9 mg CPA5 wraz z 4,8 mg MgCl₂ rozpuściłam w 1,5 ml mieszaniny rozpuszczalników H₂O/EtOH (stosunek objętościowy 1:1). 0,6 mg soli dibromku 1,1'-dietylo-4,4'-bipirydyniowego (Rysunek 39) rozpuściłam w 0,5 ml mieszaniny rozpuszczalników. Następnie do roztworu CPA5/MgCl₂ powoli dolałam roztwór gościa. Otrzymałam klarowny roztwór, w którym po 2 dniach pojawiły się żółte kryształy o pokroju podłużnego bloku o wymiarach odpowiednich do przeprowadzenia pomiaru dyfrakcyjnego (Rysunek 40).



Rysunek 39. Wzór strukturalny dibromku dietylowiologenu.

Rysunek 40. Zdjęcie kryształów kompleksu CPA5_dEV.

Szczegóły procesu udokładniania struktury CPA5_dEV

Zastosowany model, złożony sumarycznie z jednej cząsteczki CPA5, jednej cząsteczki dEV oraz 6,5 cząsteczki wody, zawiera dwie nieuporządkowane grupy karboksylowe oraz 7 cząsteczek wody. Ich parametry obsadzenia zebrano w tabeli A1. Pozycje atomów wodoru cząsteczki wody O1W znalazłam na mapie różnicowej Fouriera. W celu zachowania odpowiedniej geometrii cząsteczki O1W zastosowałam ograniczenie DFIX, dzięki któremu długość wiązania O–H wynosi 0,95 Å. Podstawowe dane krystalograficzne omawianej struktury znajdują się w Tabeli 4.

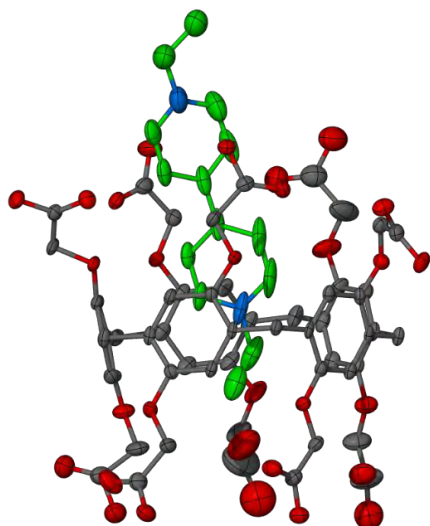
Tabela 4. Dane krystalograficzne i parametry udokładniania struktury CPA5_dEV.

C₅₅H₄₈O₃₀·C₁₄H₁₈N₂·6,5H₂O	
Układ krystalograficzny	jednoskośny
Grupa przestrzenna	P 2₁/n
a / Å	21.852(2)
b / Å	12.3750(6)
c / Å	27.435(2)
α / °	90
β / °	112.883(9)
γ / °	90
V / Å³	6834.9(9)
Z	4

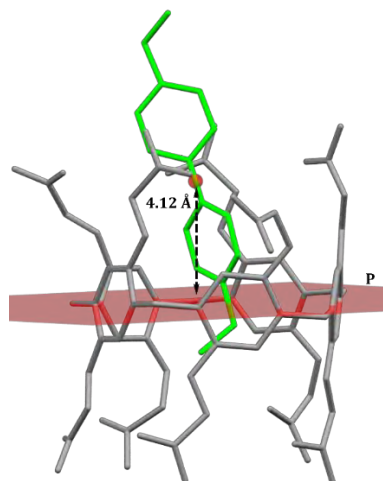
<i>T</i> / K		100
ρ / cm ⁻³		1.477
μ(CuKα) / mm ⁻¹		1.036
θ_{\max} / °		67.8
Refleksy zmierzone		43895
Refleksy niezależne		12194
Liczba parametrów		975
<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	<i>R</i>	0.0716
	<i>wR</i>	0.1803
Wszystkie refleksy	<i>R</i>	0.1278
	<i>wR</i>	0.2038
<i>GooF</i>		0.881
Gęstość reszkowa		0.713; -0.696

Analiza struktury kompleksu CPA5_dEV

W wyniku przeprowadzonej krystalizacji otrzymałam kompleks o wzorze C₅₅H₄₈O₃₀·C₁₄H₁₈N₂·6,5H₂O (CPA5_dEV). Pomiar dyfrakcyjny na monokryształach pokazał, że kompleks ten krystalizuje w układzie krystalograficznym jednoskośnym, w grupie przestrzennej *P2₁/n*. Część asymetryczna składa się z jednego dwuanionu karboksylowanego pillar[5]arenu, jednego dwukationu dietylowiologenu (dEV) oraz 6,5 cząsteczek wody (Rysunek 41). Wnętrze luki makrocyklicznej CPA5 zajmuje cząsteczka dEV. Jedna grupa etylowa jest umiejscowiona na wysokości pierścieni aromatycznych cząsteczki gospodarza, druga zaś poza luką makrocykliczną. Oba pierścienie pirydynowe dEV znajdują się w otoczeniu łańcuchów bocznych pillar[5]arenu.



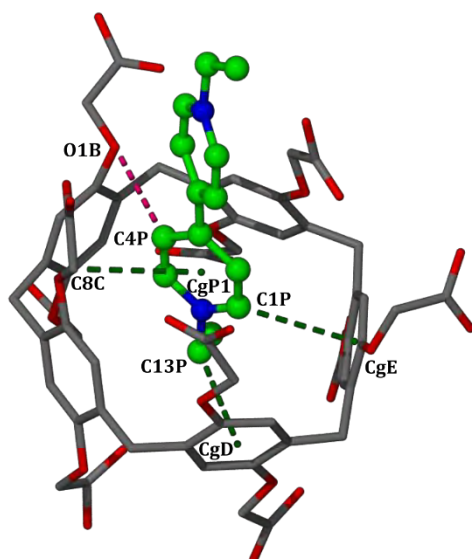
Rysunek 41. Część asymetryczna kompleksu CPA5_dEV z uwzględnieniem czynników temperaturowych z prawdopodobieństwem 50%. Pominięto atomy wodoru oraz cząsteczki wody dla przejrzystości rysunku.



Rysunek 42. Przedstawienie sposobu określenia głębokości inkluzji jako odległości pomiędzy środkiem wiązania C–C między pierścieniami pirydynowymi dEV a płaszczyzną P wyznaczoną po mostkach metylenowych CPA5.

Inkluzja cząsteczki gościa do luki makrocyklicznej CPA5 doprowadziła do desymetryzacji CPA5, co pozwoliło na rozróżnienie dwóch części pillar[5]arenu: jednej z rozchylonymi łańcuchami bocznymi, oraz drugiej, w której łańcuchy zachowują kształt kolumny. Głębokość inkluzji (Rysunek 42) cząsteczki gościa w luce makrocyklicznej, mierzona jako odległość między płaszczyzną P wyznaczoną po atomach węgla mostków metylenowych CPA5 a środkiem wiązania C–C między pierścieniami pirydynowymi dEV wynosi 4.12 Å. Głębokość ta jest mniejsza niż w przypadku kompleksu CPA5_dMV (3.4 Å oraz 3.8 Å dla dwóch pozycji cząsteczki parakwatu).

Cząsteczka gościa stabilizowana jest w luce makrocyklicznej przez oddziaływania C–H \cdots π pomiędzy atomami węgla dEV a pierścieniami aromatycznymi cząsteczki CPA5. Odległość atomu węgla dEV do najbliższego centroidu lub atomu węgla pierścienia aromatycznego CPA5 mieści się w zakresie 3.310(5) – 3.694 Å. Ponadto występują wiązania C–H \cdots O atomów węgla dEV z atomami tlenu grup karboksylowych, których długość wynosi 3.066(6) – 3.304(5) Å. Przykładowe oddziaływania tworzone przez cząsteczkę dEV z wnętrzem luki CPA5 przedstawiono na Rysunku 43.



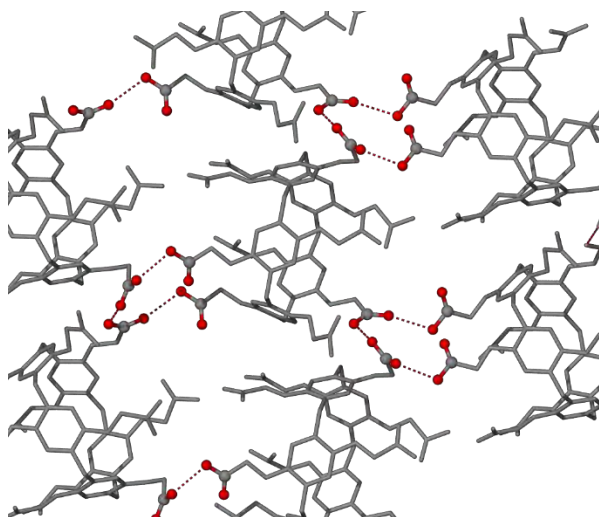
Rysunek 43 Wybrane oddziaływania C–H... π oraz C–H...O pomiędzy dEV a wnętrzem cząsteczki CPA5.

Cząsteczka dEV tworzy wiązania C–H...O nie tylko z wnętrzem luki makrocyklicznej CPA5, ale również z trzema sąsiednimi cząsteczkami pillar[5]arenu. Długości wiązań C–H...O pomiędzy atomami węgla dEV a atomami tlenu grup karboksylowych sąsiednich cząsteczek CPA5 mieszczą się w zakresie 3.096(7) – 3.499(9) Å. Parametry oddziaływań tworzonych przez cząsteczkę gościa zebrano w Tabeli I1.

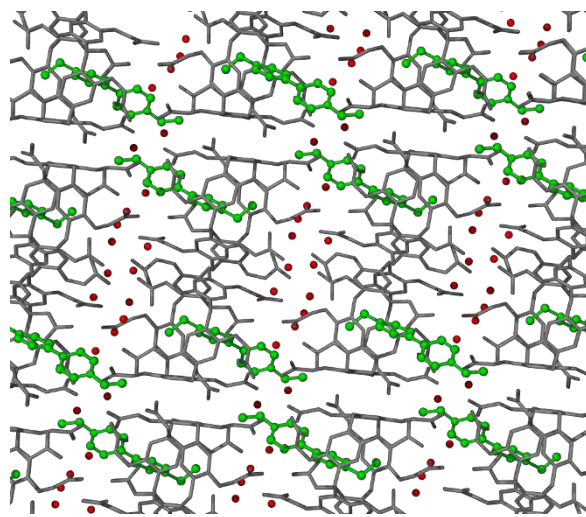
Istotny wpływ na upakowanie cząsteczek CPA5 w kryształach mają wiązania wodorowe pomiędzy grupami karboksylowymi sąsiednich cząsteczek związku makrocyklicznego. Jedna cząsteczka CPA5 otoczona jest ośmioma cząsteczkami pillar[5]arenu, z którymi tworzy wiązania wodorowe typu O–H...O, wszystkie w geometrii d_{1a_1} (Rysunek 44). Zgodnie z danymi statystycznymi (Tabela 2) dwa z nich odpowiadają syntonowi COOH–COO[–], a ich długości wynoszą 2.475(5) i 2.572(4). Natomiast kolejne dwa oddziaływania to wiązania wodorowe pomiędzy grupami COOH, a ich długości wynoszą 2.649(4) oraz 2.669(4). Dwa z omawianych oddziaływań (najdłuższe i najkrótsze) odpowiadają za ułożenie cząsteczek CPA5 *bok do boku*. Natomiast pozostałe dwa odpowiadają za ułożenie *obrzeże do obrzeża*. Cztery grupy karboksylowe CPA5 kompleksu CPA5_dEV tworzą również wiązania wodorowe z cząsteczkami wody. Parametry omawianych oddziaływań zebrałam w Tabeli I2.

Mimo różnic w rozkładzie wiązań wodorowych kompleksów CPA5_dEV i CPA5_dMV ich upakowania są podobne. W obu przypadkach pillar[5]areny z zainkludowanymi cząsteczkami gościa skierowane są w tę samą stronę patrząc wzdłuż ułożenia *obrzeże do obrzeża*, natomiast przeciwnie w układzie *bok do boku*. Cząsteczki wody zlokalizowane są w bliskiej okolicy grup karboksylowych CPA5, z którymi tworzą bogatą sieć

wiązań wodorowych. Dodatkowo sąsiadujące ze sobą cząsteczki pillar[5]arenu tworzą oddziaływania $\pi \cdots \pi$ i $C-H \cdots \pi$, których parametry zebrałam w Tabeli I3. Upakowanie kompleksu CPA5_dEV przedstawiłam na Rysunku 45.

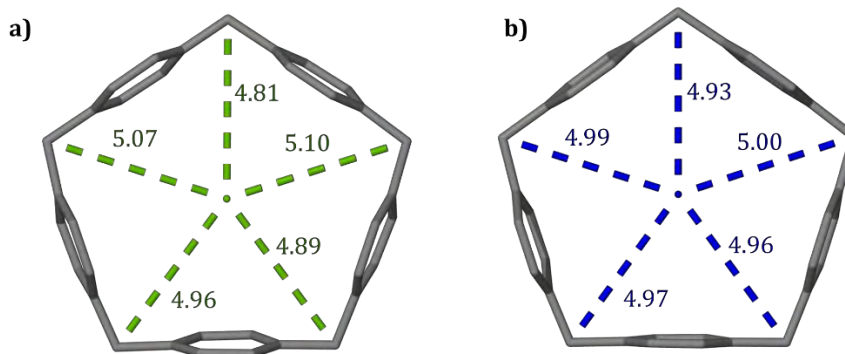


Rysunek 44. Sieć wiązań wodorowych typu $O-H \cdots O$, tworzonych przez sąsiadujące cząsteczki CPA5.



Rysunek 45. Upakowanie kompleksu CPA5_dEV w sieci krystalicznej. Rzut wzdłuż osi krystalograficznej b .

W wyniku inkluzji pięciokątna cząsteczka CPA5 kompleksu CPA5_dEV uległa spłaszczeniu. Deformacja ta jest wynikiem dostosowania kształtu cząsteczki CPA5 do kształtu płaskiej cząsteczki gościa (Rysunek 46).



Rysunek 46. Porównanie konformacji cząsteczek CPA5 kompleksów a) CPA5_dEV i b) CPA5_EtOH. Odległości między atomami węgla mostków metylenowych CPA5 a centroidem wyznaczonym po tych samych atomach węgla zostały podane w Å.

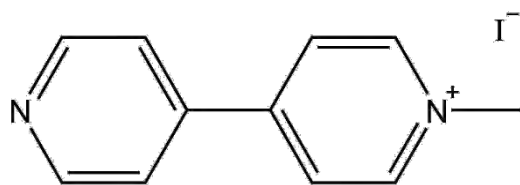
4.1.2 Struktura krystaliczna CPA5 z metylowiologenem (CPA5_MV)

Poniżej opisałam szczegóły procesu krystalizacji i udokładniania oraz przedstawiłam szczegółową analizę struktury kompleksu CPA5_MV.

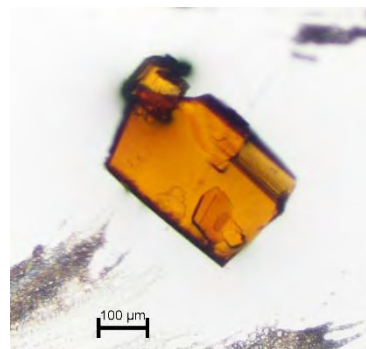
Protokół krystalizacji

1 mg CPA5 wraz z 8,7 mg $MgCl_2$ rozpuściłam w 1,5 ml mieszaniny rozpuszczalników $H_2O/EtOH$ (stosunek objętościowy 1:1). 1,1 mg soli jodku 1-metylo-4,4'-bipirydyniowego (Rysunek 47) rozpuściłam w 0,5 ml mieszaniny rozpuszczalników. Następnie do roztworu

CPA5/MgCl₂ powoli dolałam roztwór gościa. Otrzymałam klarowny roztwór, w którym po 2 dniach pojawiły się żółte kryształy o pokroju podłużnego bloku o wymiarach odpowiednich do przeprowadzenia pomiaru dyfrakcyjnego (Rysunek 48).



Rysunek 47. Wzór strukturalny jodku 1-metylo-4,4'-bipirydyniowego (MV).



Rysunek 48. Zdjęcie kryształów kompleksu CPA5_MV.

Szczegóły procesu udokładniania struktury CPA5_MV

Zastosowany model złożony sumarycznie z jednej cząsteczki CPA5, jednej cząsteczki MV, jednego kationu magnezu oraz 11,5 cząsteczki wody, zawiera trzy nieuporządkowane grupy karboksylowe oraz 12 cząsteczek wody. Parametry obsadzenia poszczególnych grup zebrałam w Tabeli A2. Podstawowe dane krystalograficzne omawianej struktury znajdują się w Tabeli 5.

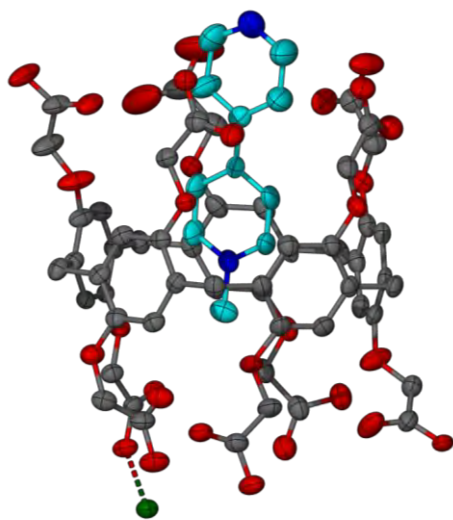
Tabela 5. Dane krystalograficzne i parametry udokładniania struktury CPA5_MV.

C₅₅H₄₇O₃₀·Mg·C₁₁H₁₁N₂·11,5H₂O		
Układ krystalograficzny	jednoskośny	
Grupa przestrzenna	I 2/a	
<i>a</i> / Å	35.5280(3)	
<i>b</i> / Å	12.9487(1)	
<i>c</i> / Å	33.1933(3)	
<i>α</i> / °	90	
<i>β</i> / °	105.019(1)	
<i>γ</i> / °	90	
<i>V</i> / Å³	14748.7(2)	
<i>Z</i>	8	
<i>T</i> / K	100	
<i>ρ</i> / cm⁻³	1.433	
<i>μ</i>(CuKα) / mm⁻¹	1.115	
<i>θ</i>_{max} / °	66.6	
Refleksy zmierzone	30850	
Refleksy niezależne	12912	
Liczba parametrów	1064	
[<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i>	0.0994
	<i>wR</i>	0.2833

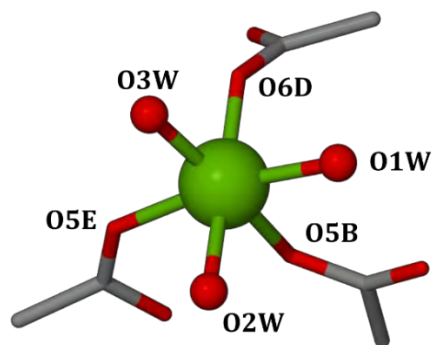
<i>Wszystkie refleksy</i>	<i>R</i>	0.1045
	<i>wR</i>	0.2890
	<i>GooF</i>	0.967
<i>Gęstość reszkowa</i>		1.000; -0.746

Analiza struktury kompleksu CPA5_MV

W wyniku przeprowadzonej krystalizacji otrzymałam kompleks o wzorze $C_{55}H_{47}O_{30} \cdot Mg \cdot C_{11}H_{11}N_2 \cdot 11,5H_2O$ (CPA5_MV). Pomiar dyfrakcyjny na monokryształach pokazał, że kompleks ten krystalizuje w układzie krystalograficznym jednoskośnym, w grupie przestrzennej $I2/a$. Część asymetryczna składa się z jednego trójjanionu karboksylowanego pillar[5]arenu, jednego kationu metylowiologenu (MV), jednego dwukationu magnezu oraz 11,5 cząsteczek wody (Rysunek 49). Wnętrze luki makrocyklicznej CPA5 zajmuje cząsteczka MV. Grupa metylowa jest umiejscowiona na wysokości pierścieni aromatycznych cząsteczki gospodarza, zaś oba pierścienie pirydynowe MV znajdują się w otoczeniu łańcuchów bocznych pillar[5]arenu. Kation magnezu tworzy wiązania koordynacyjne z trzema atomami tlenu grup karboksylowych CPA5. Sferę koordynacyjną uzupełniają 3 cząsteczki wody (Rysunek 50).



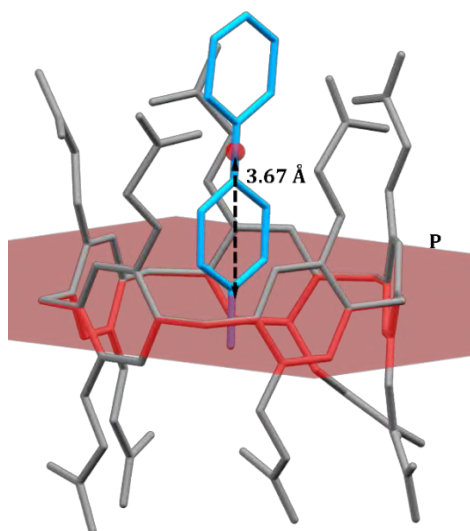
Rysunek 49. Część asymetryczna kompleksu CPA5_MV z uwzględnieniem czynników temperaturowych z prawdopodobieństwem 50%. Pominięto atomy wodoru oraz cząsteczki wody dla przejrzystości rysunku.



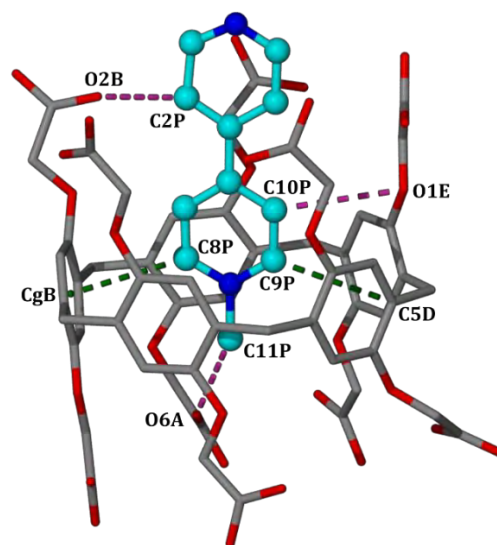
Rysunek 50. Otoczka koordynacyjna kationu magnezu.

Inkluzja cząsteczki gościa do luki makrocyklicznej CPA5 doprowadziła do desymetryzacji CPA5 podobnie jak w przypadku poprzedniego kompleksu. Głębokość inkluzji (Rysunek 51) cząsteczki gościa w luce makrocyklicznej, mierzona jako odległość między płaszczyzną P wyznaczoną po atomach węgla mostków metylenowych CPA5 a środkiem wiązania C–C między pierścieniami pirydynowymi MV wynosi 3.67 Å.

Cząsteczka gościa stabilizowana jest w luce makrocyklicznej przez oddziaływania $C-H\cdots\pi$ pomiędzy atomami węgla MV a pierścieniami aromatycznymi cząsteczki CPA5. Odległość atomu węgla MV do najbliższego atomu pierścienia aromatycznego CPA5 mieści się w zakresie 3.42 – 3.59 Å. Ponadto występują również oddziaływania $C-H\cdots O$ atomów węgla MV z atomami tlenu grup karboksylowych, których długość wynosi od 2.86(3) do 3.519(5) Å. Wiązania niekowalencyjne tworzone przez cząsteczkę MV z macierzystą cząsteczką CPA5 przedstawiono na Rysunku 52.



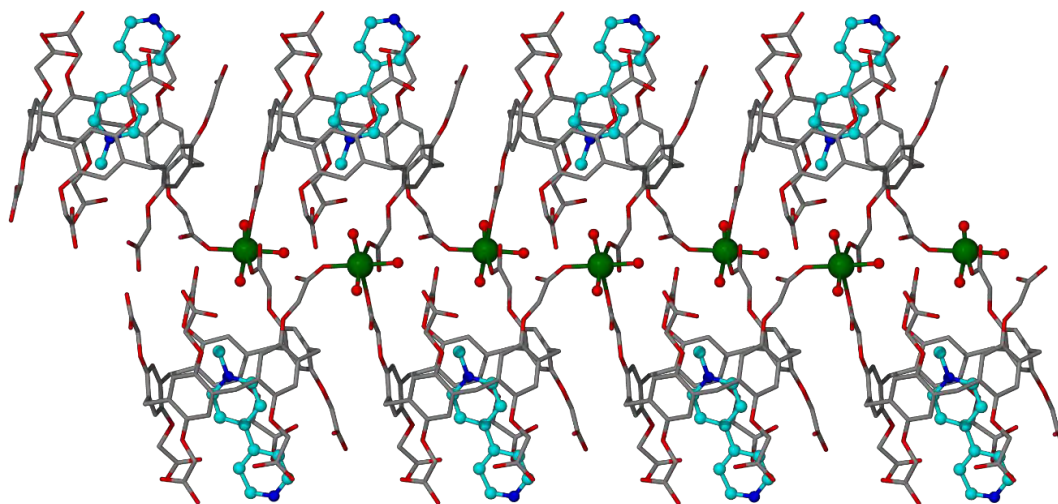
Rysunek 51. Przedstawienie sposobu określenia głębokości inkluzji jako odległości pomiędzy środkiem wiązania C-C między pierścieniami pirydynowymi MV a płaszczyzną wyznaczoną po mostkach metylenowych CPA5, P.



Rysunek 52. Wybrane oddziaływania $C-H\cdots\pi$ (kolor zielony) oraz $C-H\cdots O$ (kolor różowy) pomiędzy MV a wnętrzem cząsteczki CPA5.

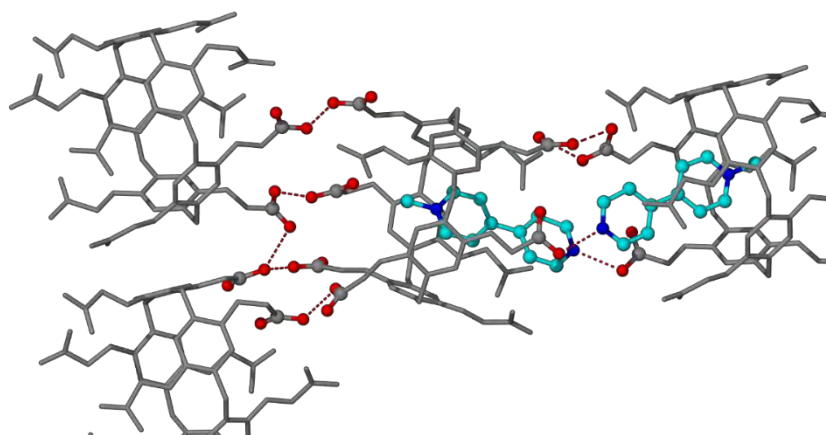
Cząsteczka gościa tworzy również wiązania typu $C-H\cdots O$ oraz $O-H\cdots N$ (w którym MV jest akceptorem wiązania wodorowego) z jedną sąsiadującą cząsteczką związku makrocyklicznego. Parametry oddziaływań pomiędzy cząsteczką MV a macierzystą i sąsiadującą cząsteczką CPA5 zebrano w Tabeli I4.

Niespodziewane wbudowanie kationu magnezu w strukturę kompleksu CPA5_MV powoduje tworzenie się jednowymiarowego polimeru koordynacyjnego, zbudowanego z dwóch łańcuchów równolegle ułożonych względem siebie cząsteczek CPA5. Każdy kation koordynuje trzy cząsteczki CPA5 oraz trzy cząsteczki wody, co przedstawia Rysunek 53. Co ciekawe, koordynacja występuje tylko przy jednym obrzeżu każdego pillar[5]arenu. W otoczeniu drugiego, „wolnego” obrzeża znajduje się pierścień pirydynowy MV.



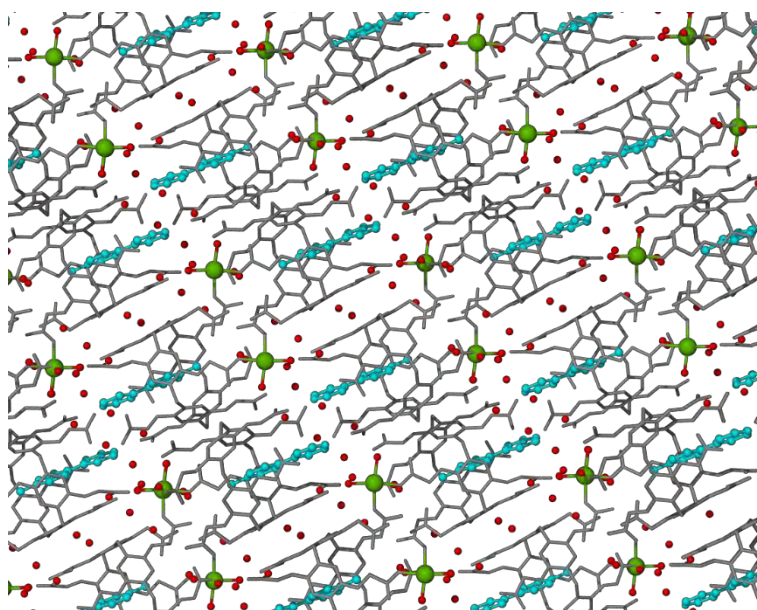
Rysunek 53. 1D polimer koordynacyjny, utworzony przez dwa łańcuchy równoległe ułożonych względem siebie cząsteczek CPA5, połączonych kationami magnezu. Rysunek przedstawia rzut na płaszczyznę b-c.

Charakterystyczne w tego typu układach jest tworzenie się wiązań wodorowych pomiędzy grupami karboksylowymi sąsiednich cząsteczek CPA5. Jedna cząsteczka gospodarza otoczona jest trzema sąsiednimi cząsteczkami CPA5, z którymi tworzy trzy wiązania wodorowe typu $O-H\cdots O$. Pierwsze z nich to cykliczny mostek wodorowy (w geometrii d_{2a2}), powstający w wyniku działania dwukrotnej osi symetrii, a jego długość wynosi $2.72(2)$ Å. Pozostałe dwa wiązania wodorowe to syntony $COOH-COO^-$, których długości wynoszą $2.480(7)$ oraz $2.508(4)$ Å. Podobnie jak w przypadku kompleksu CPA5_dMV, w sieci wodorowej kompleksu CPA5_MV nie występują pojedyncze syntony $COOH-COOH$. Natomiast zgodnie z moimi przewidywaniami pomiędzy jedną grupą karboksylową a atomem azotu sąsiedniej cząsteczki gościa powstaje wiązanie wodorowe o długości $2.591(7)$ Å. Omawiane oddziaływania przedstawiłam na Rysunku 54, a ich parametry zebrałam w Tabeli I5.



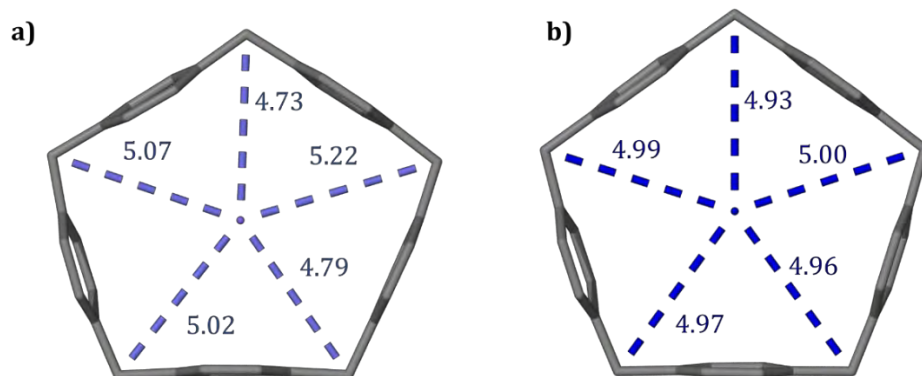
Rysunek 54. Wiązania wodorowe typu $O-H\cdots O$ pomiędzy sąsiednimi cząsteczkami pillar[5]arenu oraz wiązanie wodorowe typu $O-H\cdots N$ między cząsteczką gościa a sąsiednią cząsteczką CPA5.

Wbudowanie kationu magnezu w strukturę omawianego kompleksu nie zaburzyło upakowania cząsteczek w przestrzeni, które przypomina układ spotkany w poprzednich kompleksach CPA5 z pochodnymi wiologenu. Zauważalną różnicą jest jednak to, że cząsteczki CPA5 obserwowane wzdłuż kierunku *obrzeże do obrzeża* ułożone są naprzemiennie, tzn. obrzeża, z których wystaje cząsteczka gościa, są skierowane do siebie. Ma na to wpływ omówione wcześniej wiązanie wodorowe między cząsteczką gościa a sąsiednim pillar[5]arenem. Natomiast cząsteczki wody zlokalizowane są już nie tylko na wysokości grup karboksylowych, ale w całej objętości struktury. Sąsiadujące cząsteczki CPA5 tworzą również oddziaływania typu $\pi \cdots \pi$ i $C-H \cdots \pi$ (Tabela I6). Upakowanie cząsteczek kompleksu CPA5_MV w sieci krystalicznej przedstawiłam na Rysunku 55.



Rysunek 55. Upakowanie kompleksu CPA5_MV w sieci krystalicznej. Rzut wzdłuż osi krystalograficznej *b*.

Pięciokątna cząsteczka CPA5 kompleksu CPA5_MV uległa deformacji podobnie jak w przypadku kompleksów CPA5_dEV i CPA5_dMV. Porównanie kształtu cząsteczek pillar[5]arenu przedstawiłam na Rysunku 56. Cząsteczka CPA5 uległa spłaszczeniu dostosowując swój kształt do płaskiej cząsteczki MV.



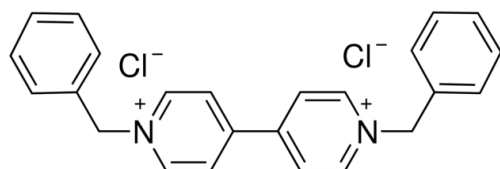
Rysunek 56. Porównanie konformacji cząsteczek CPA5 kompleksów a) CPA5_MV i b) CPA5_EtOH. Odległości między atomami węgla mostków metylenowych CPA5 a centroidem wyznaczonym po tych samych atomach węgla podane w Å.

4.1.3 Struktura krystaliczna CPA5 z dibenzylowiologenem (CPA5_dBV)

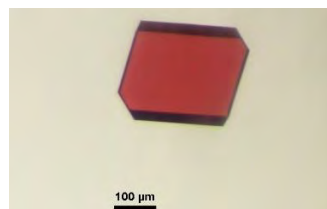
Poniżej opisałam szczegóły procesu krystalizacji i udokładniania oraz przedstawiłam dokładną analizę struktury kompleksu CPA5_dBV.

Protokół krystalizacji

1,2 mg CPA5 wraz z 7.2 mg MgCl₂ rozpuściłam w 1,5 ml mieszaniny rozpuszczalników H₂O/EtOH (stosunek objętościowy 1:1). 0,5 mg soli chlorku 1,1'-dibenzyl-4,4'-bipirydyniowego (Rysunek 57) rozpuściłam w 0,5 ml mieszaniny rozpuszczalników. Następnie do roztworu CPA5/MgCl₂ powoli dolałam roztwór gościa. Otrzymałam klarowny roztwór, w którym po 6 dniach pojawiły się czerwone kryształy o pokroju płytki o wymiarach odpowiednich do przeprowadzenia pomiaru dyfrakcyjnego (Rysunek 58).



Rysunek 57. Wzór strukturalny chlorku 1,1'-dibenzyl-4,4'-bipirydyniowego.



Rysunek 58. Zdjęcie kryształu kompleksu CPA5_dBV.

Szczegóły procesu udokładniania struktury CPA5_dBV

Zastosowany model składa się sumarycznie z jednej cząsteczki CPA5 zawierającej osiem nieuporządkowanych grup karboksylowych oraz nieuporządkowanych: połowy cząsteczki dBV, dwóch cząsteczek etanolu oraz 6 cząsteczek wody. Grupy karboksylowe, cząsteczki etanolu i cząsteczki wody wraz ze współczynnikami obsadzenia, z którymi je udokładniałam, zebrałam w Tabeli A3. Cząsteczka gościa przyjmuje trzy pozycje, które udokładniałam z s.o.f.: 0.5 dla pozycji X, 0.25 dla pozycji Y oraz 0.25 dla pozycji Z. W celu zachowania odpowiednich długości wiązań w cząsteczce dBV zastosowałam ograniczenia DFIX (1.485 Å dla C–N i 1.510 Å dla wiązania C–C między atomem węgla grupy metylenowej

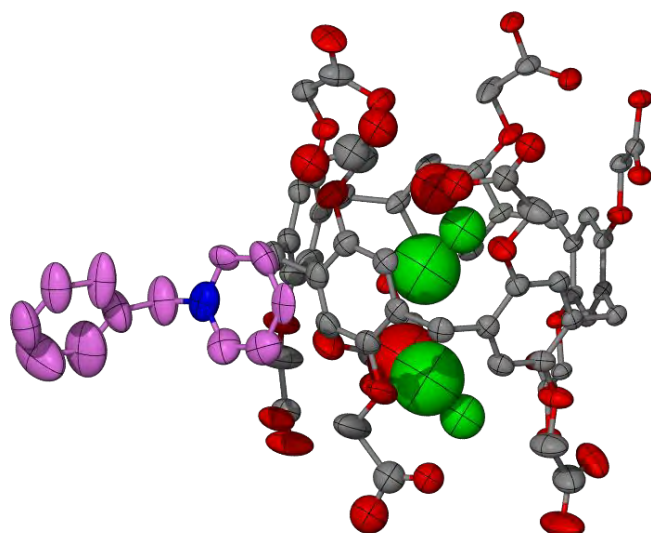
a atomami azotu i węgla pierścienia aromatycznego cząsteczki dBV).⁸⁸ Podstawowe dane krystalograficzne omawianej struktury znajdują się w Tabeli 6.

Tabela 6. Dane krystalograficzne i parametry udokładniania struktury CPA5_dBV.

C₅₅H₄₉O₃₀·0,5C₂₄H₂₂N₂·2C₂H₆O·3H₂O		
Układ krystalograficzny	trójskośny	
Grupa przestrzenna	$P\bar{1}$	
$a / \text{Å}$	12.9186(5)	
$b / \text{Å}$	13.6147(6)	
$c / \text{Å}$	21.7390(8)	
$\alpha / ^\circ$	89.925(3)	
$\beta / ^\circ$	81.101(3)	
$\gamma / ^\circ$	76.021(3)	
$V / \text{Å}^3$	3663.0(3)	
Z	2	
T / K	100	
ρ / cm^{-3}	1.365	
$\mu(\text{CuK}\alpha) / \text{mm}^{-1}$	0.942	
$\theta_{\text{max}} / ^\circ$	69.7	
Refleksy zmierzone	29147	
Refleksy niezależne	13627	
Liczba parametrów	1132	
$[I > 2\sigma(I)]$	R	0.1054
	wR	0.2838
Wszystkie refleksy	R	0.1199
	wR	0.2963
Goof	0.993	
Gęstość resztkowa	1.173; -0.601	

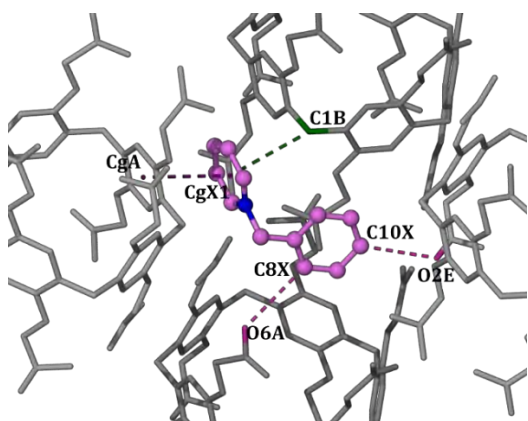
Analiza struktury kompleksu CPA5_dBV

W wyniku przeprowadzonej krystalizacji otrzymałam kompleks o wzorze C₅₅H₄₉O₃₀·0,5C₂₄H₂₂N₂·2C₂H₆O·3H₂O (CPA5_dBV). Pomiar dyfrakcyjny na monokryształach pokazał, że kompleks ten krystalizuje w układzie krystalograficznym trójskośnym, w grupie przestrzennej $P\bar{1}$. Część asymetryczna składa się z jednego anionu karboksylowanego pillar[5]arenu, połowy dwukationu dibenzylowiologenu (dBV), który leży na centrum inwersji, dwóch cząsteczek etanolu oraz 3 cząsteczek wody (Rysunek 59). Wnętrze luki makrocyklicznej CPA5 zajmują dwie cząsteczki alkoholu etylowego, natomiast cząsteczka dBV znajduje się poza nią.

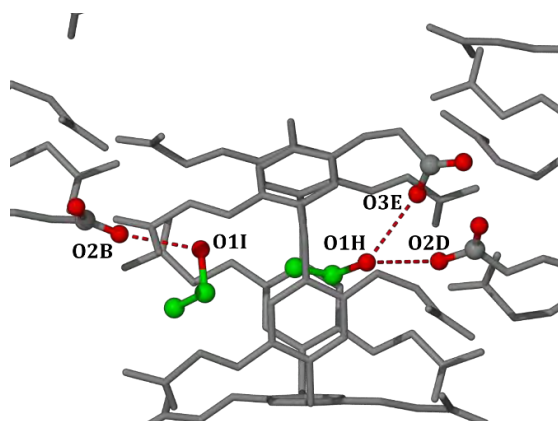


Rysunek 59. Część asymetryczna kompleksu CPA5_dBV z uwzględnieniem czynników temperaturowych z prawdopodobieństwem 50%. Pominięto atomy wodoru oraz cząsteczki wody dla przejrzystości rysunku.

W przypadku kompleksu CPA5_dBV cząsteczka gościa przyjmuje trzy pozycje: dBV_X, dBV_Y i dBV_Z. Ze względu na to, że tworzone przez nie oddziaływania są podobne, w dalszej części skupię się na pozycji dBV_X. Cząsteczka ta znajduje się poza luką makrocykliczną i tworzy wiązania typu C–H \cdots π i C–H \cdots O z otaczającymi ją cząsteczkami związku makrocyklicznego oraz cząsteczkami wody. W otoczeniu dBV jest 6 cząsteczek CPA5, z którymi tworzy wiązanie typu C–H \cdots π o długości 3.707 Å, oraz wiązania typu C–H \cdots O, których długości mieszczą się w zakresie 2.87(3) – 3.82(2) Å. Ponadto pomiędzy pierścieniem N1X–C5X pierwszej pozycji cząsteczki gościa a pierścieniem C2A–C7A cząsteczki pillar[5]arenu występuje oddziaływanie typu $\pi\cdots\pi$. Odległość między centroidem CgX1 a centroidem CgA wynosi 3.613(3) Å. Wybrane oddziaływania gościa z sąsiednimi cząsteczkami CPA5 przestawiłam na Rysunku 60. Parametry oddziaływań opisanych powyżej zebrałam w Tabeli I7.



Rysunek 60. Wybrane oddziaływania C–H... π (kolor zielony) oraz C–H...O (kolor różowy) i π ... π (kolor fioletowy) pomiędzy dBV_X a cząsteczkami CPA5.

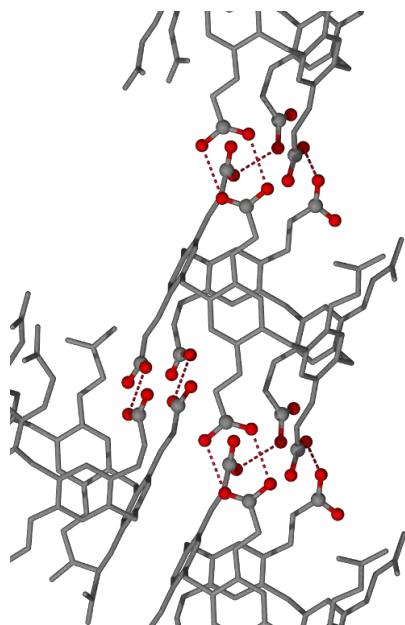


Rysunek 61. Wiązania wodorowe typu O–H...O między cząsteczkami etanolu a grupami karboksylowymi CPA5.

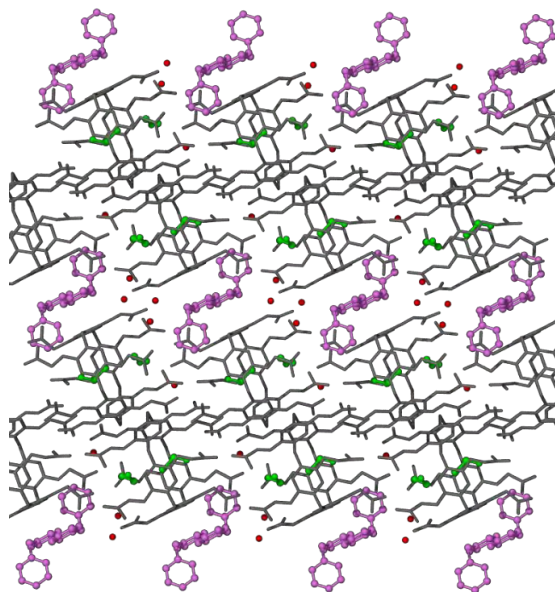
Luka makrocykliczna cząsteczki CPA5 zajmowana jest przez dwie nieuporządkowane cząsteczki etanolu: EtOH1 i EtOH2. Długości wiązań wodorowych typu O–H...O, w które są zaangażowane cząsteczki alkoholu, mieszczą się w zakresie 2.88(2) – 3.12(5) Å. Opisane oddziaływania tworzone przez cząsteczki etanolu przedstawiłam na Rysunku 61, a ich parametry zebrałam w Tabeli I8.

Cząsteczka CPA5 otoczona jest trzema cząsteczkami pillar[5]arenu. Z dwoma z nich tworzy cykliczne wiązanie wodorowe typu O–H...O w geometrii d_{2a_2} oraz cztery pojedyncze typu d_{1a_1} (Rysunek 62). Odległości między atomami tlenu grup karboksylowych sąsiadujących cząsteczek CPA5 wskazują na występowanie dwóch rodzajów syntonów w geometrii d_{1a_1} : dwóch wiązań wodorowych COOH–COO[−] (ich długości to 2.44(3) i 2.542 Å) oraz dwóch syntonów COOH–COOH (2.65(1) i 2.72(2) Å), Tabela I9. Ponadto grupy karboksylowe CPA5 tworzą wiązania wodorowe z cząsteczkami wody.

Sąsiednie cząsteczki CPA5 tworzą oddziaływania typu π ... π oraz C–H... π , których parametry zebrałam w Tabeli I10. Podobnie jak w przypadku kompleksów z dMV i dEV cząsteczki wody zlokalizowane są w strukturze w otoczeniu grup karboksylowych cząsteczek CPA5. Podobnie jak w przypadku poprzednich struktur krystalicznych, cząsteczki CPA5 ułożone są względem siebie *obrzeżem do obrzeża*. Jednak ze względu na obecność dużej cząsteczki gościa, znajdującej się poza luką makrocykliczną, w układzie można wyróżnić warstwy pillar[5]arenów ułożone przemiennie z warstwami cząsteczek dBV. Na Rysunku 63 przedstawiłam upakowanie kompleksu CPA5_dBV.

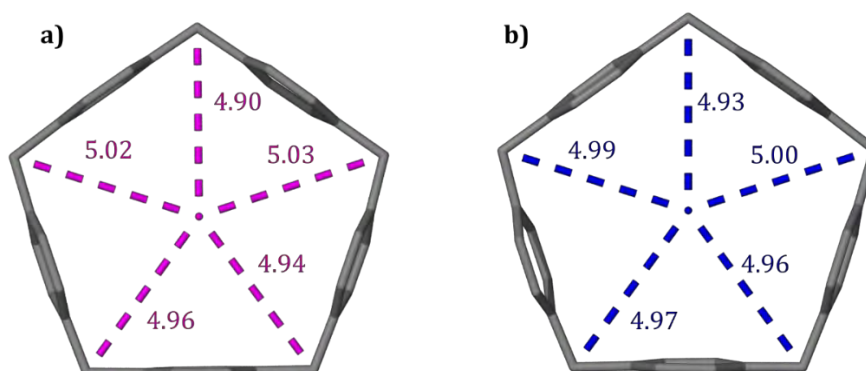


Rysunek 62. Wiązania wodorowe typu O–H...O tworzone przez sąsiednie cząsteczki CPA5 kompleksu CPA5_dBV.



Rysunek 63. Upakowanie kompleksu CPA5_dBV w sieci krystalicznej. Rzut wzdłuż osi krystalograficznej a.

Porównując konformację cząsteczki CPA5 kompleksu CPA5_dBV z CPA5 kompleksu CPA5_EtOH⁴⁵ stwierdziłam, że pięciokątna cząsteczka związku makrocyclicznego nie uległa deformacji (Rysunek 64).

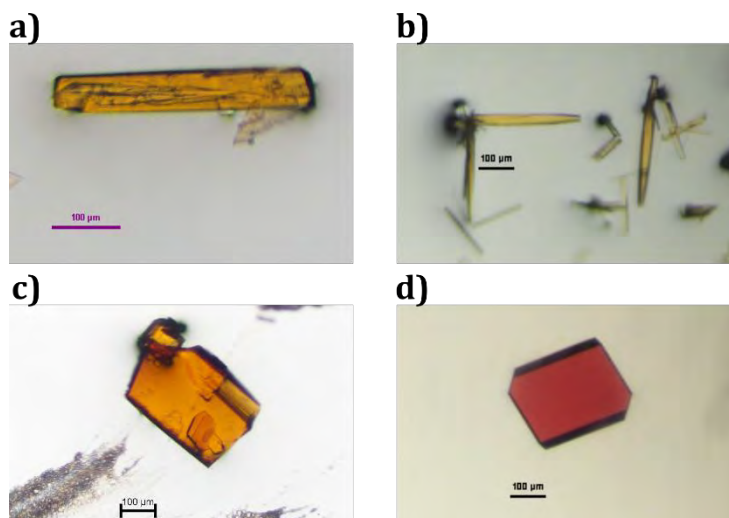


Rysunek 64. Porównanie konformacji cząsteczek CPA5 kompleksów a) CPA5_dBV i b) CPA5_EtOH. Odległości między atomami węgla mostków metylenowych CPA5 a centroidem wyznaczonym po tych samych atomach węgla podane w Å.

4.1.4 Kompleksy CPA5 z pochodnymi wiologenu – dyskusja wyników

W wyniku kompleksowania pillar[5]arenu modyfikowanego grupami karboksylowymi z pochodnymi wiologenu otrzymałam 3 struktury krystaliczne. Dodatkowo czwarta (CPA5_dMV) została opisana w części literaturowej (patrz rozdział 2.5.1.3.). We wszystkich kompleksach zaobserwowałam zabarwienie kryształów (Rysunek 65) otrzymanych z początkowo białych proszków. Wskazuje to na przeniesienie ładunku między bogatą

w elektrony luką makrocykliczną gospodarza, a ubogimi w elektrony wiologenami podczas tworzenia kompleksu.



Rysunek 65. Zdjęcia kryształów kompleksów CPA5 z a) dMV, b) dEV, c) MV i d) dBV.

Choć na pierwszy rzut oka struktura CPA5_dEV jest podobna do opisanej w części literaturowej struktury CPA5_dMV, można zauważyć między nimi różnice. Po pierwsze, różny jest rozkład syntonów supramolekularnych obserwowanych w obu układach. W przypadku kompleksu CPA5_dMV występuje aż 7 syntonów COOH-COO⁻ i ani jeden COOH-COOH, podczas gdy w kompleksie CPA5_dEV występują tylko dwa wiązania wodorowe między grupą karboksylową i anionem karboksylanowym oraz dwa COOH-COOH. Różnica ta może wynikać z tego, że cząsteczka dEV jest o dwie grupy metylenowe dłuższa (po jednej z każdej strony), a jej obecność w strukturze powoduje odsunięcie od siebie sąsiednich cząsteczek CPA5. Z tego samego powodu głębokość inkluzji dEV (4.1 Å) jest mniejsza niż w przypadku dMV (3.4 Å oraz 3.8 Å dla dwóch pozycji cząsteczki). Natomiast w obu przypadkach deformacja luki makrocyklicznej jest podobna.

W przypadku CPA5_MV w skład kompleksu wchodzi dwukation magnezu, który nie został zaobserwowany w pozostałych układach, mimo że do krystalizacji każdego z nich wykorzystalam MgCl₂. Obecność kationu metalu w strukturze może być związana z tym, że cząsteczka MV jest monokationem, a nie tak jak pozostałe pochodne wiologenu, dwukationem. Ponadto niepodstawiony atom azotu pierścienia pirydynowego MV stanowi ewidentną konkurencję w tworzeniu oddziaływań międzycząsteczkowych.⁹⁶ Zgodnie z przewidywaniami, w kompleksie CPA5_MV atom ten jest akceptorem wiązania wodorowego typu O-H...N, tworzonego z grupą karboksylową sąsiedniej cząsteczki CPA5. Co więcej sieć wiązań wodorowych między sąsiednimi cząsteczkami CPA5 różni się od poprzedniej tym, że można w niej zaobserwować cykliczny dimer grup karboksylowych. Dodatkowo, w układzie

tym nie występuje wiązanie wodorowe typu COOH–COOH, co może być spowodowane obecnością konkurencyjnej grupy akceptorowej w cząsteczce gościa. Głębokość inkluzji MV jest podobna jak w przypadku CPA5_dMV i wynosi 3.7 Å.

Ostatnią cząsteczką gościa był dibutyliowiologen. Otrzymany kompleks nie jest inkluzyjny, a stechiometria gość:gospodarz wynosi 1:2. Inkluzja tak dużej cząsteczki gościa wymagałaby silnej deformacji CPA5, co było energetycznie niekorzystne. Dlatego też luka została zajęta przez cząsteczki etanolu, podobnie jak w przypadku kompleksu CPA5_EtOH opisanego w części literaturowej. Sieć wiązań wodorowych typu O–H···O, tworzona przez cząsteczki CPA5, składa się z dwóch dimerów cyklicznych w geometrii d_{2a_2} , oraz pojedynczych syntonów d_{1a_1} : dwóch silnych COOH–COO[−] oraz dwóch COOH–COOH.

Zasadniczą różnicą w między układem wiązań wodorowych kompleksu CPA5_EtOH a kompleksów CPA5 z wiologenami jest to, że w pierwszym przypadku pillar[5]aren jest w formie kwasowej, dzięki czemu układ ten charakteryzuje się obecnością większej liczby dimerów cyklicznych (jedna cząsteczka pillar[5]arenu tworzy aż 4 takie dimery z sąsiednimi CPA5). Cząsteczki CPA5 kompleksów z dEV, MV i dBV uległy częściowej deprotonacji (dwie grupy dla dEV, trzy dla MV ze względu na obecność Mg²⁺ oraz dwie dla dBV) dzięki czemu mogły utworzyć się syntony między grupami COOH i COO[−].

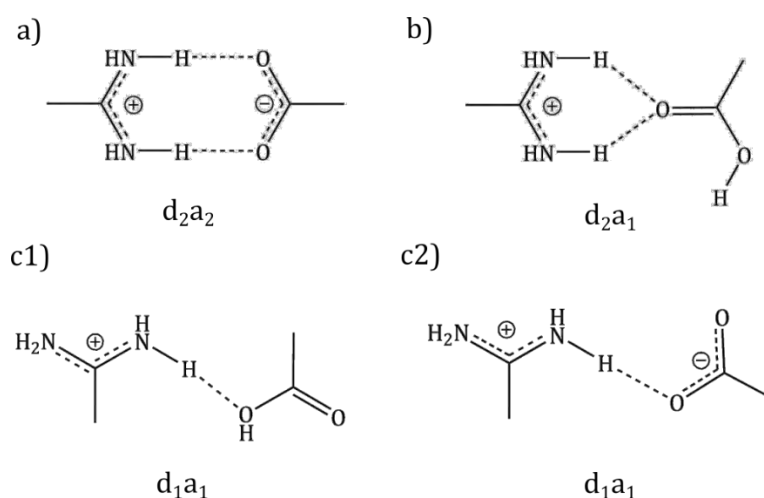
W każdym z omawianych kompleksów sąsiednie cząsteczki CPA5 tworzą silne i krótkie oddziaływania typu COOH–COO[−]: 2.44 i 2.47 Å dla CPA5_dMV, 2.48 Å dla CPA5_dEV, 2.48 Å dla CPA5_MV i 2.44 Å dla CPA5_dBV. Pozwala to na stwierdzenie, że długości wiązań O–H···O między sąsiednimi cząsteczkami pillar[5]arenów krótsze niż 2.50 Å są charakterystyczne dla tych układów. Należy podkreślić, że te długości znajdują się w dolnej granicy uśrednionych wartości dla syntonu COOH–COO[−] przedstawionych w Tabeli 2, a jak wspominałam przy opisie kompleksu CPA5_dMV, tak krótkie wiązania wodorowe są raczej typowe dla wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych w monoanionach kwasów dikarboksylowych oraz kwasu fталowego, dla których średnia odległość O···O wynosi 2.43±0.04 Å.²⁶ Co więcej, tak krótkie wiązania wodorowe uważane są za częściowo kowalencyjne.^{97,98}

4.2 Kompleksy CPA5 z pochodnymi amidyny

W kolejnym kroku postanowiłam sprawdzić, czy wprowadzenie do układu z CPA5 cząsteczki gościa, która będzie miała w swej budowie grupę funkcyjną, stanowiącą konkurencję dla syntonów opartych na grupach karboksylowych, wpłynie na samoorganizację cząsteczek

w sieci krystalicznej. W tym celu wybrałam sole pentamidyny oraz benzamidyny, które posiadają grupę amidynową ulegającą protonowaniu w obecności nawet słabych kwasów. W związku z tym spodziewałam się utworzenia wiązań wodorowych wspomaganych ładunkiem (CHAB) pomiędzy kationową grupą amidynową oraz anionem karboksylanowym CPA5.

Grupa amidynowa, będąca donorem wiązań wodorowych, może tworzyć z grupami COOH i COO⁻ zarówno cykliczne wiązanie wodorowe w geometrii d_{2a2}, w geometrii d_{2a1} jak i pojedyncze d_{1a1} (Rysunek 66). Jedna grupa amidynowa potencjalnie może być donorem 4 wiązań wodorowych, dlatego też spodziewałam się otrzymania 4 wiązań wodorowych dla BNZ i 8 wiązań wodorowych dla PTM, która posiada dwie takie grupy funkcyjne.



Rysunek 66. Syntony supramolekularne pomiędzy grupą amidynową a grupami karboksylowymi i anionami karboksylanowymi.

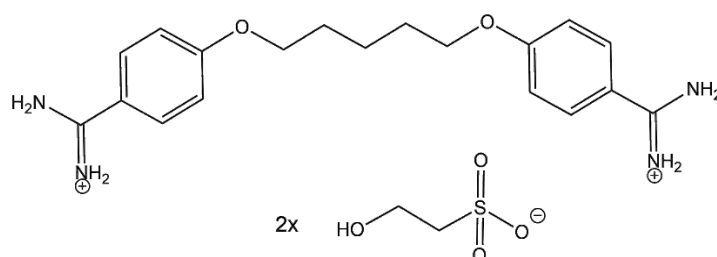
4.2.1 Struktury krystaliczne kompleksów CPA5 z pentamidyną

Poniżej opisałam szczegóły procesu krystalizacji i udokładniania oraz przedstawiłam dokładną analizę struktur kompleksów CPA5_PTMT_Faza1, Faza2 i Faza3.

Protokół krystalizacji

0,45 mg CPA5 wraz z 3,4 mg MgCl₂ rozpuściłam w 1 ml mieszaniny rozpuszczalników H₂O/EtOH w stosunku objętościowym 1:1. 0,55 mg izetionatu pentamidyny (Rysunek 67) rozpuściłam w 0,5 ml mieszaniny rozpuszczalników. Następnie do roztworu CPA5/MgCl₂ powoli dołączałam roztwór gościa. W otrzymanym roztworze powstało zmętnienie. Po 2 dniach pojawiły się bezbarwne kryształy o pokroju igły o wymiarach odpowiednich do przeprowadzenia pomiaru dyfrakcyjnego (Rysunek 68a). Przeprowadziłam pomiar dyfrakcyjny i wyznaczyłam ich strukturę krystaliczną (CPA5_PTMT_Faza1). Następnie pozostawiłam zamkniętą fiolkę krystalizacyjną w temperaturze pokojowej i prowadziłam obserwacje mikroskopowe morfologii kryształów w tygodniowych odstępach przez kolejne 4

miesiące. Po dwóch miesiącach od rozpoczęcia eksperymentu krystalizacyjnego pośród igieł fazy 1 pojawiły się bezbarwne kryształy o pokroju płytki (Rysunek 68b). Ponownie przeprowadziłam pomiar i wyznaczyłam ich strukturę krystaliczną (CPA5_PTM_Faza2). Po kolejnym miesiącu pośród kryształów fazy 1 i fazy 2 zauważyłam pojawienie się kryształów fazy 3 o pokroju bloczków (Rysunek 68c). Pomiar dyfrakcyjny zaowocował kolejną strukturą krystaliczną (CPA5_PTM_Faza3). Dalsze obserwacje nie ujawniły pojawienia się kolejnych faz krystalicznych. Po roku od rozpoczęcia eksperymentu ponownie sprawdziłam zawartość fiolki krystalizacyjnej i okazało się, że nadal znajdują się w niej kryształy wszystkich trzech faz.



Rysunek 67. Wzór strukturalny izetionatu pentamidyny.



Rysunek 68. Zdjęcia kryształów kompleksów: a) CPA5_PTM_Faza1, b) mieszanina kryształów CPA5_PTM_Faza1 i Faza2 i c) CPA5_PTM_Faza3.

4.2.1.1 Struktura krystaliczna kompleksu CPA5_PTM_Faza1

Poniżej opisałam szczegóły procesu udokładniania i analizy kompleksu CPA5_PTM_Faza1.

Szczegóły procesu udokładniania struktury

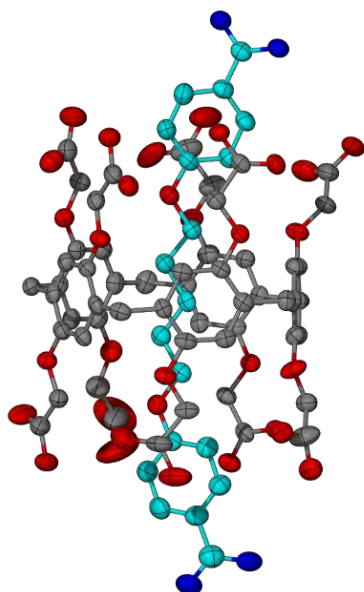
Zastosowany model złożony sumarycznie z jednej cząsteczki CPA5, jednej cząsteczki PTM i 12,7 cząsteczki wody, zawiera cztery nieuporządkowane grupy karboksylowe oraz 8 cząsteczek wody. Obsadzenia nieuporządkowanych grup atomów zebrałam w tabeli A4. Pozycje atomów wodoru grup amidynowych dodałam w sposób spełniający wymagania geometryczne. Podstawowe dane krystalograficzne omawianej struktury znajdują się w Tabeli 7.

Tabela 7. Dane krystalograficzne i parametry udokładniania struktury CPA5_PTM_Faza1.

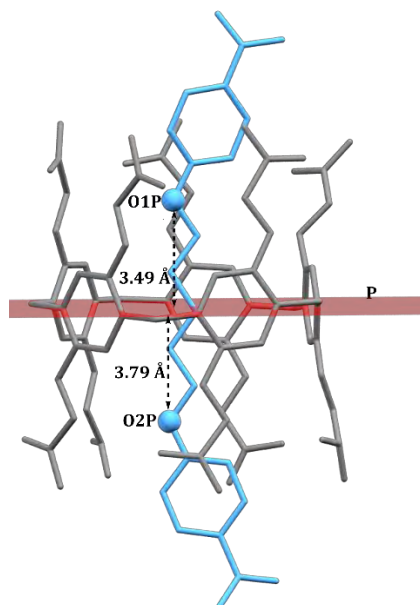
C₅₅H₄₈O₃₀·C₁₉H₂₆N₄O₂·12.7H₂O		
Układ krystalograficzny	jednoskośny	
Grupa przestrzenna	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	
<i>a</i> / Å	18.569(2)	
<i>b</i> / Å	21.153(1)	
<i>c</i> / Å	24.539(3)	
<i>α</i> / °	90	
<i>β</i> / °	115.874(8)	
<i>γ</i> / °	90	
<i>V</i> / Å³	8672(1)	
<i>Z</i>	4	
<i>T</i> / K	100	
<i>ρ</i> / cm⁻³	1.348	
<i>μ</i>(CuKα) / mm⁻¹	0.969	
<i>θ</i>_{max} / °	67.7	
Refleksy zmierzone	28156	
Refleksy niezależne	12961	
Liczba parametrów	1147	
[<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i>	0.1182
	<i>wR</i>	0.2909
Wszystkie refleksy	<i>R</i>	0.2019
	<i>wR</i>	0.3623
<i>GooF</i>	1.045	
Gęstość reszkowa	0.948; -0.475	

Analiza struktury kompleksu CPA5_PTM_Faza1

W wyniku przeprowadzonej krystalizacji otrzymałam kompleks o wzorze C₅₅H₄₈O₃₀·C₁₉H₂₆N₄O₂·12.7H₂O (CPA5_PTM_Faza1). Pomiar dyfrakcyjny na monokryształu pokazał, że kompleks ten krystalizuje w układzie krystalograficznym jednoskośnym, w grupie przestrzennej *P*2₁/*c*. Część asymetryczna składa się z jednego dwuanionu karboksylowanego pillar[5]arenu, jednego dwukationu pentamidyny (PTM) oraz 12,7 cząsteczek wody (Rysunek 69). Wnętrze luki makrocyklicznej CPA5 zajmuje cząsteczka PTM. Oba pierścienie benzamidynowe znajdują się w otoczeniu łańcuchów bocznych cząsteczki gospodarza, a łańcuch alifatyczny wewnątrz luki CPA5. Na podstawie odległości atomów tlenu PTM od płaszczyzny wyznaczonej po atomach węgla mostków metylenowych CPA5 określiłam symetrię inkluzji (Rysunek 70). Odległość między wyznaczoną płaszczyzną a atomem O1P wynosi 3.49 Å a atomem O2P 3.79 Å (różnica odległości to 0.30 Å).

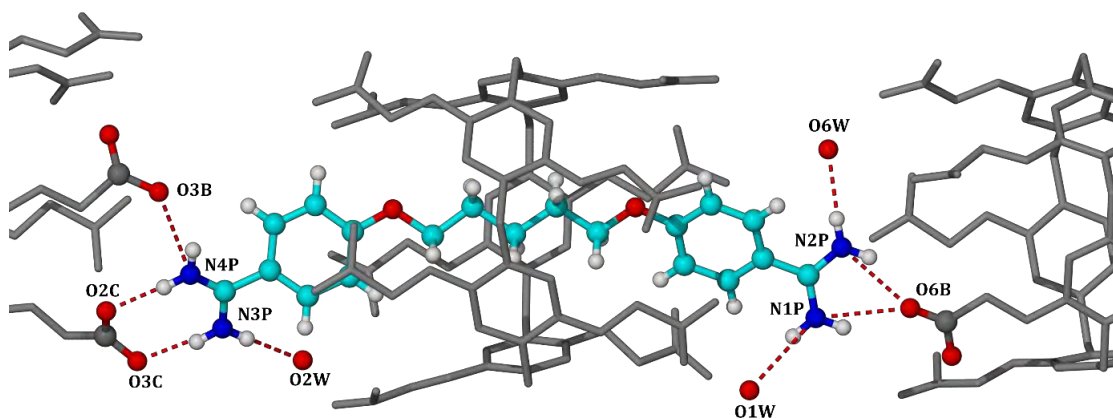


Rysunek 69. Część asymetryczna kompleksu CPA5_PTM_Faza1 z uwzględnieniem czynników temperaturowych z prawdopodobieństwem 50%. Pominięto atomy wodoru oraz cząsteczki wody dla przejrzystości rysunku.



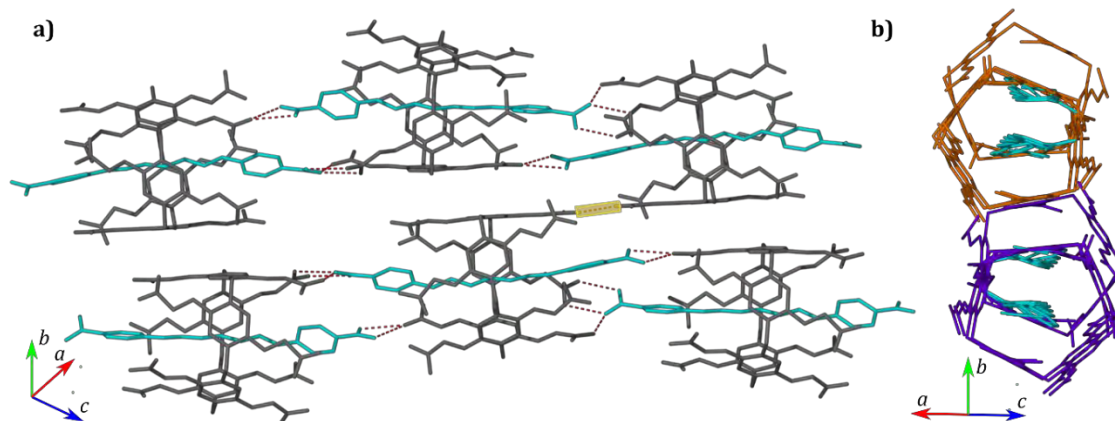
Rysunek 70. Przedstawienie sposobu określenia symetrii inkluzji jako odległości między atomami tlenu O1P i O2P a płaszczyzną wyznaczoną po mostkach metylenowych CPA5.

Cząsteczka pentamidyny tworzy wiązania wodorowe typu N–H···O z dwiema sąsiednimi cząsteczkami CPA5 i trzema cząsteczkami wody. Grupa amidynowa C19P–N3P(N4P) tworzy cykliczne wiązanie wodorowe typu N–H···O z grupą karboksylanową C9C–O3C(O2C) sąsiedniego pillar[5]arenu (motyw typu d_{2a_2}). Odległości między atomami azotu i tlenu wynoszą 2.775(8) oraz 2.78(1) Å. Równocześnie tworzy się wiązanie typu d_{1a_1} pomiędzy N4P a atomem O3B grupy karboksylowej o długości 2.84(2) Å. Grupa amidynowa C1P–N1P(N2P) tworzy wiązanie typu d_{2a_1} z atomem tlenu O6B grupy karboksylowej sąsiedniego CPA5, a odległości między atomami azotu a tlenem wynoszą 2.82(1) i 2.866(7) Å. Długości tych oddziaływań są charakterystyczne dla omawianych syntonów supramolekularnych.⁹⁹ Ponadto grupy amidynowe zaangażowane są w wiązania wodorowe z 3 cząsteczkami wody: O1W, O2W i O6W (Rysunek 71). Parametry omawianych wiązań wodorowych zebrałam w Tabeli I11.

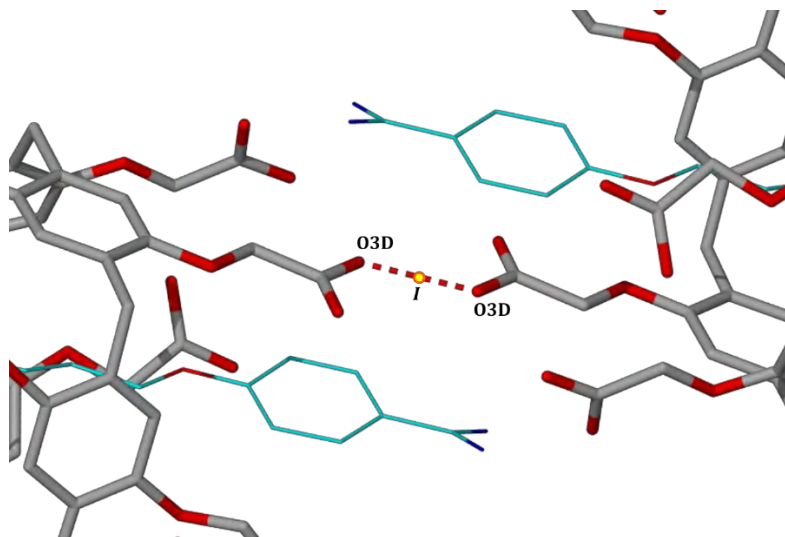


Rysunek 71. Przedstawienie wiązań wodorowych typu $N-H\cdots O$ tworzonych przez cząsteczkę PTM z grupami karboksylowymi 2 sąsiednich cząsteczek CPA5 i 3 cząsteczkami wody.

Oddziałujące ze sobą cząsteczki PTM i CPA5 tworzą układy, nazywane dalej łańcuchami, które układają się wzdłuż osi krystalograficznej [201] (Rysunek 72a). Sąsiednie cząsteczki gospodarza z zainkludowaną PTM są względem siebie częściowo przesunięte i układają się „górną-dół” wzdłuż osi b (Rysunek 72b). Łańcuchy połączone są silnym wiązaniem wodorowym typu $O-H\cdots O$, a jego długość wynosi 2.466(8) Å. Wiązanie to tworzy się między grupą karboksylową i anionem karboksylanowym powiązanymi przez centrum inwersji (Rysunek 73). Zgodnie z Tabelą 2 wskazuje ona na synton $COOH-COO^-$. Jest to jedyne wiązanie wodorowe pomiędzy grupami karboksylowymi sąsiednich cząsteczek CPA5.

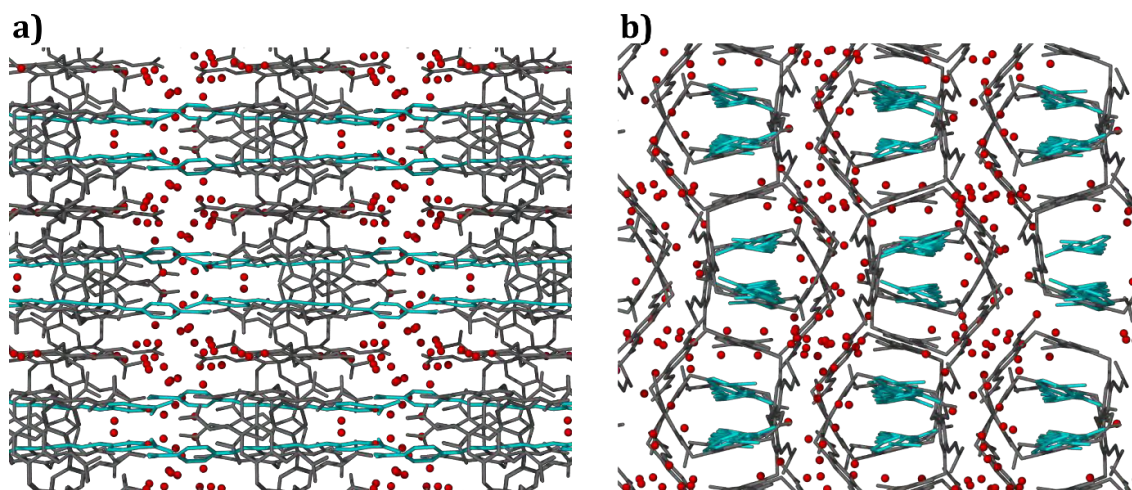


Rysunek 72. a) Łańcuchy cząsteczek PTM i CPA5 fazy I oddziałujących za pomocą wiązań wodorowych typu $N-H\cdots O$ (czerwone, przerywane linie) i wiązaniem $O-H\cdots O$ (kolor żółty), układające się wzdłuż osi [201] b) przesunięcie cząsteczek CPA5 i PTM w łańcuchach wzdłuż osi b . Kolorami pomarańczowym i fioletowym zaznaczono dwa oddzielne łańcuchy.



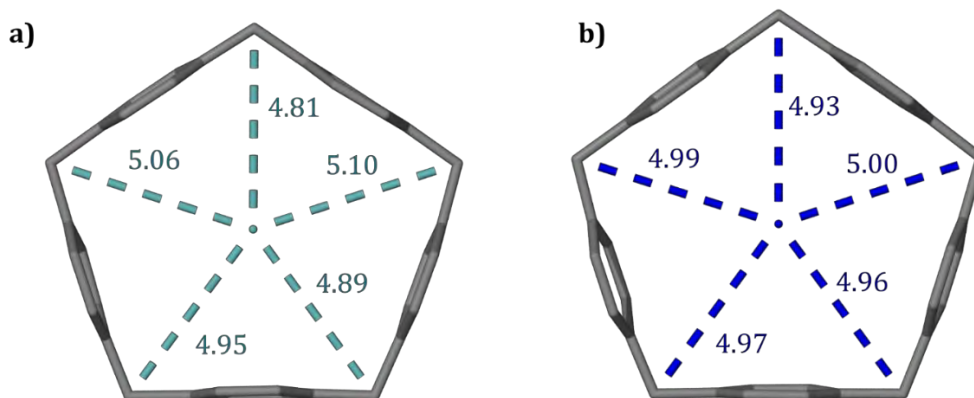
Rysunek 73. Wiązanie wodorowe typu $O-H\cdots O$ pomiędzy grupą karboksylową i anionem karboksylanowym, powiązanymi centrum inwersji, I.

Pozostałe grupy karboksylowe zaangażowane są w tworzenie wiązań wodorowych typu $O-H\cdots O$ z cząsteczkami wody, które wypełniają przestrzeń między warstwami łańcuchów, co przedstawiłam na Rysunku 74b. Sąsiadujące ze sobą łańcuchy połączone są również oddziaływaniami $\pi\cdots\pi$ oraz $C-H\cdots\pi$, których parametry zebrałam w Tabeli I12, natomiast układ warstw łańcuchów przedstawiłam na Rysunku 74a.



Rysunek 73. Upakowanie kompleksu CPA5_PTM_Faza1 w sieci krystalicznej. Rzut wzdłuż a) osi krystalograficznej c i b) wzdłuż osi krystalograficznej [201].

W wyniku inkluzji pięciokątna cząsteczka CPA5 w jednym wymiarze uległa niewielkiemu spłaszczeniu, co prezentuje Rysunek 74.



Rysunek 74. Porównanie konformacji cząsteczek CPA5 kompleksów a) CPA5_PTM_Faza1 i b) CPA5_EtOH. Odległości między atomami węgla mostków metylenowych CPA5 a centroidem wyznaczonym po tych samych atomach węgla zostały podane w Å.

4.2.1.2 Struktura krystaliczna kompleksu CPA5_PTM_Faza2

Poniżej opisałam szczegóły udokładniania oraz analizę struktury kompleksu CPA5_PTM_Faza2.

Szczegóły procesu udokładniania struktury

Zastosowany model złożony sumarycznie z jednej cząsteczki CPA5, jednej cząsteczki PTM, jednej cząsteczki etanolu oraz 9 cząsteczek wody, zawiera 8 nieuporządkowanych cząsteczek wody, które udokładniłam z obsadzeniem 0.5. Dla zachowania odpowiedniej długości wiązania N3R–H3R2 w jednej z grup amidynowych (0.860 Å)⁸⁸ zastosowałam ograniczenie DFIX. Pozycje atomów wodoru grup amidynowych zlokalizowałam na mapie gęstości elektronowej. Podstawowe dane krystalograficzne omawianej struktury znajdują się w Tabeli 8.

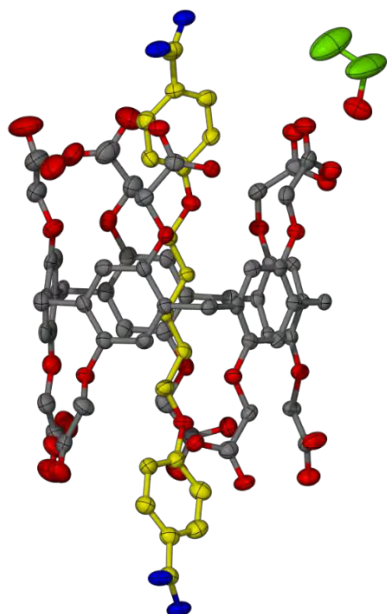
Tabela 8. Dane krystalograficzne i parametry udokładniania struktury CPA5_PTM_Faza2.

C₅₅H₄₈O₃₀·C₁₉H₂₆N₄O₂·C₂H₆O·9H₂O	
Układ krystalograficzny	rombowy
Grupa przestrzenna	<i>Pbca</i>
<i>a</i> / Å	21.281(3)
<i>b</i> / Å	22.963(1)
<i>c</i> / Å	33.979(4)
<i>α</i> / °	90
<i>β</i> / °	90
<i>γ</i> / °	90
<i>V</i> / Å³	16605(3)
<i>Z</i>	8
<i>T</i> / K	100
<i>ρ</i> / cm⁻³	1.392
<i>μ</i>(CuKα) / mm⁻¹	0.981

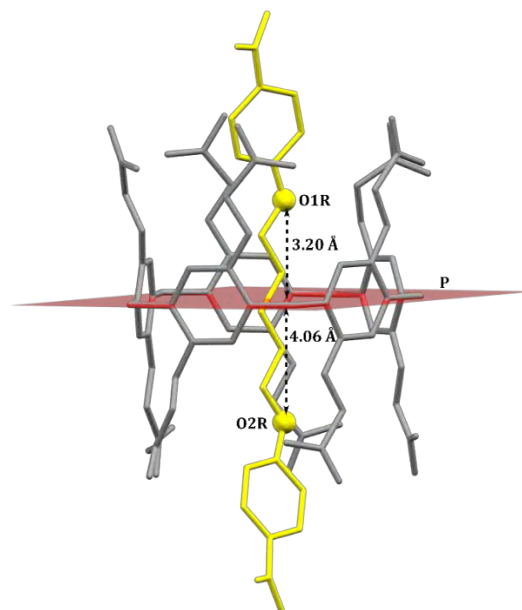
$\theta_{\max}/^{\circ}$		67.4
Refleksy zmierzone		48999
Refleksy niezależne		14666
Liczba parametrów		1169
$[I > 2\sigma(I)]$	<i>R</i>	0.0884
	<i>wR</i>	0.2007
<i>Wszystkie refleksy</i>	<i>R</i>	0.2293
	<i>wR</i>	0.2480
GooF		0.837
Gęstość reszkowa		0.721; -0.323

Analiza struktury kompleksu CPA5_PTМ_Faza2

W wyniku przeprowadzonej krystalizacji otrzymałam kompleks o wzorze $C_{55}H_{48}O_{30} \cdot C_{19}H_{26}N_4O_2 \cdot C_2H_6O \cdot 9H_2O$ (CPA5_PTМ_Faza2), który w odróżnieniu od kompleksu fazy I zawiera w składzie cząsteczkę etanolu. Pomiar dyfrakcyjny na monokryształach pokazał, że kompleks ten krystalizuje w układzie krystalograficznym rombowym, w grupie przestrzennej *Pbca*. Część asymetryczna składa się z jednego dwuanionu karboksylowanego pillar[5]arenu, jednego dwukationu pentamidyny (PTM), 1 cząsteczki etanolu oraz 9 cząsteczek wody (Rysunek 75). Wnętrze luki makrocyklicznej CPA5 zajmuje cząsteczka PTM. Łańcuch alifatyczny gościa znajduje się na wysokości pierścieni aromatycznych ścian pillar[5]arenu, natomiast pierścienie benzamidynowe w otoczeniu łańcuchów bocznych cząsteczki gospodarza. Jak w przypadku fazy I określiłam symetrię inkluzji (Rysunek 76). Odległość między płaszczyzną wyznaczoną po atomach węgla mostków metylenowych CPA5 a atomami O1R i O2R wynosi kolejno 3.20 Å i 4.06 Å. Różnica odległości równa 0.86 Å wskazuje na to, że w przeciwieństwie do kompleksu I (gdzie różnica wynosiła 0.30 Å), PTM kompleksu II nie jest zainkludowana symetrycznie, a jeden z pierścieni (C13R–C18R) jest nieznacznie wysunięty poza granicę grup karboksylowych CPA5.

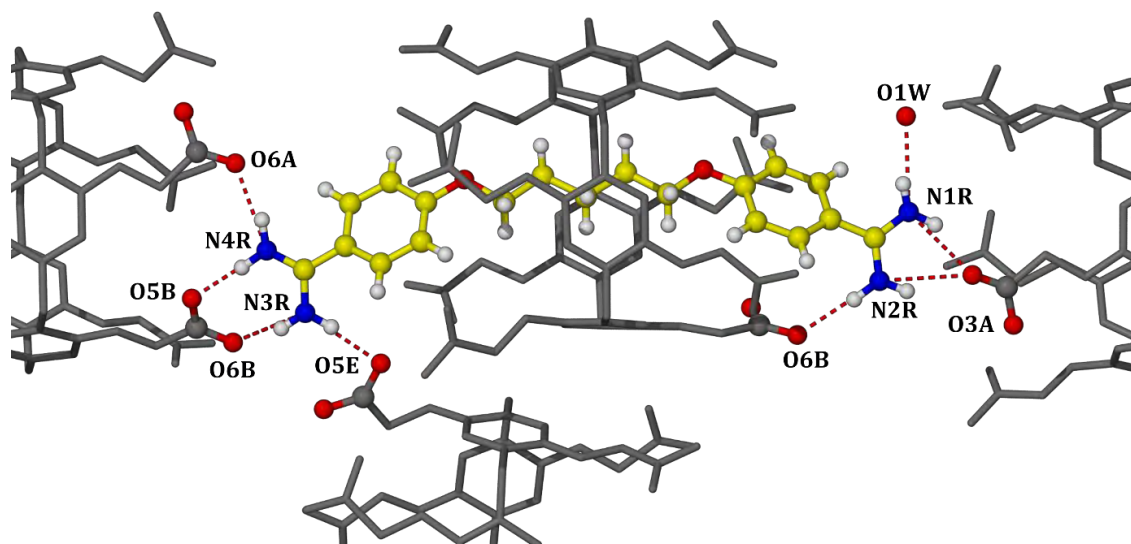


Rysunek 75. Część asymetryczna kompleksu CPA5_PTM_Faza2 z uwzględnieniem czynników temperaturowych z prawdopodobieństwem 50%. Pominięto atomy wodoru oraz cząsteczki wody dla przejrzystości rysunku.



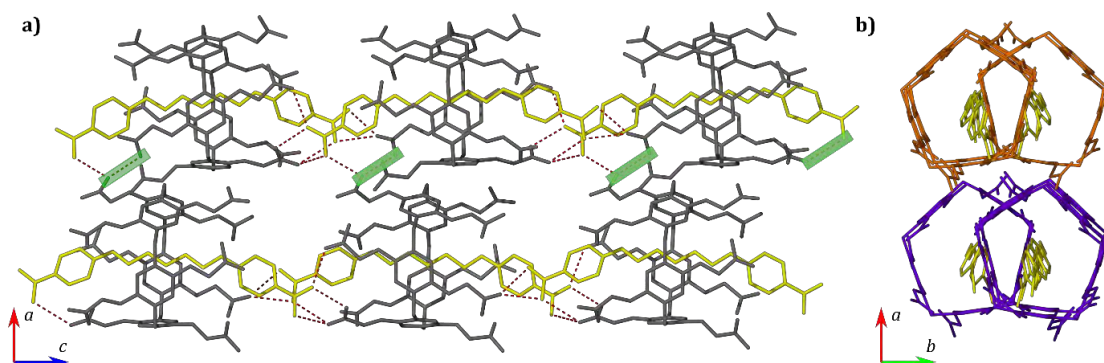
Rysunek 76. Przedstawienie sposobu określenia symetrii inkluzji jako odległości między atomami tlenu O1R i O2R a płaszczyznę P wyznaczoną po mostkach metylenowych CPA5.

Cząsteczka pentamidyny tworzy wiązania wodorowe typu N–H···O z czterema cząsteczkami CPA5: macierzystym i trzema sąsiednimi (Rysunek 77). W strukturze kompleksu II występuje wiązanie typu d_{1a_1} pomiędzy atomem N2R grupy amidynowej PTM a O6B grupy karboksylowej macierzystego pillar[5]arenu. Jego długość jest równa 3.022(9) Å. Pojawienie się tego wiązania prawdopodobnie ma związek z różnicą w symetrii inkluzji między kompleksami I i II. Grupy amidynowe PTM zaangażowane są również w tworzenie kolejnych dwóch wiązań typu d_{1a_1} z grupami karboksylowymi sąsiednich cząsteczek CPA5, a ich długości wynoszą 2.80(1) i 2.830(9) Å. Pentamidyna kompleksu II, podobnie jak w przypadku kompleksu I, tworzy jedno wiązanie cykliczne typu d_{2a_2} (odległości N···O wynoszą 2.762(9) i 3.062(9) Å) oraz synton typu d_{2a_1} , w którym wiązania wodorowe mają długość 2.791(8) i 2.971(9) Å. W odróżnieniu od kompleksu I, w którym cząsteczka PTM tworzy wiązania wodorowe z 3 cząsteczkami wody, w kompleksie II występuje tylko jedno, z cząsteczką wody O1W. Parametry omawianych wiązań zebrałam w Tabeli I13.



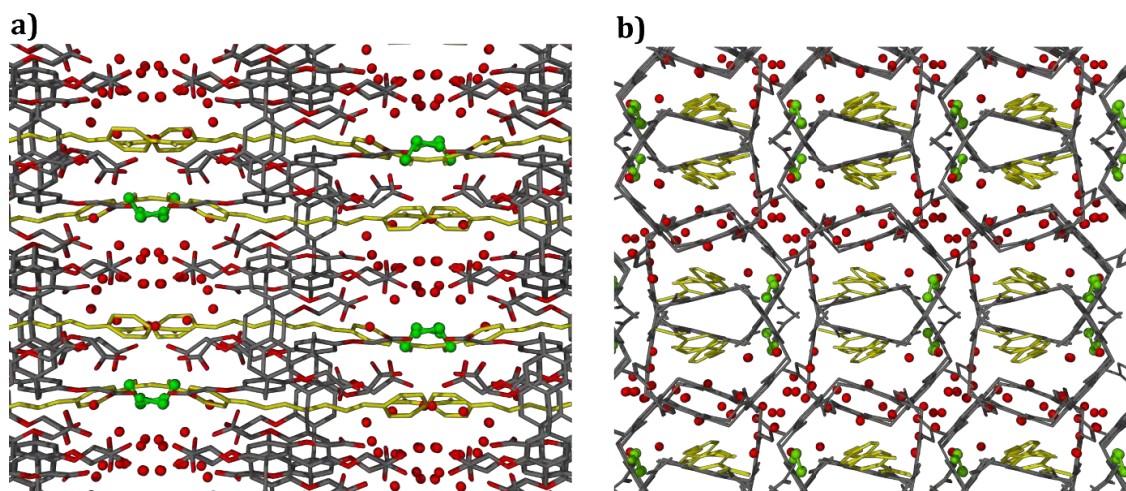
Rysunek 77. Przedstawienie wiązań $N-H\cdots O$ tworzonych przez cząsteczkę PTM kompleksu CPA5_PTM_Faza2 z grupami karboksylowymi 4 cząsteczek CPA5 i jedną cząsteczką wody, O1W.

Oddziałujące ze sobą cząsteczki PTM i CPA5, podobnie jak w przypadku kompleksu I, tworzą układy łańcuchowe (Rysunek 78a), które układają się wzdłuż osi krystalograficznej c . W przypadku łańcuchów kompleksu II również można zaobserwować przesunięcie cząsteczek CPA5 względem siebie, jednak odbywa się to „na boki”, względem osi b (Rysunek 78b). Łańcuchy te połączone są omówionym wcześniej wiązaniem wodorowym $N3R\cdots O5E$ oraz oddziaływaniami typu $C-H\cdots\pi$ pomiędzy atomami węgla grup metylenowych jednego CPA5 a pojedynczymi atomami węgla pierścienia aromatycznego sąsiedniego pillar[5]arenu, których długość mieści się w zakresie 3.419(8) – 3.77 Å (Tabela I14). Ponadto łańcuchy oddziałują między sobą przez jedno wiązanie wodorowe typu $O-H\cdots O$ pomiędzy grupami karboksylowymi sąsiednich pillar[5]arenów. Wiązanie to ma charakter pojedynczego wiązania $COOH\cdots COOH$, na co zgodnie z Tabelą 2 wskazuje jego długość, 2.640(6) Å. Jest to jedyne wiązanie wodorowe pomiędzy grupami karboksylowymi sąsiednich CPA5. Podobnie jak w przypadku kompleksu I, oddziałujące łańcuchy kompleksu II tworzą warstwy, jednak są one ułożone bliżej siebie niż warstwy łańcuchów fazy I (Rysunek 78a oraz 79).



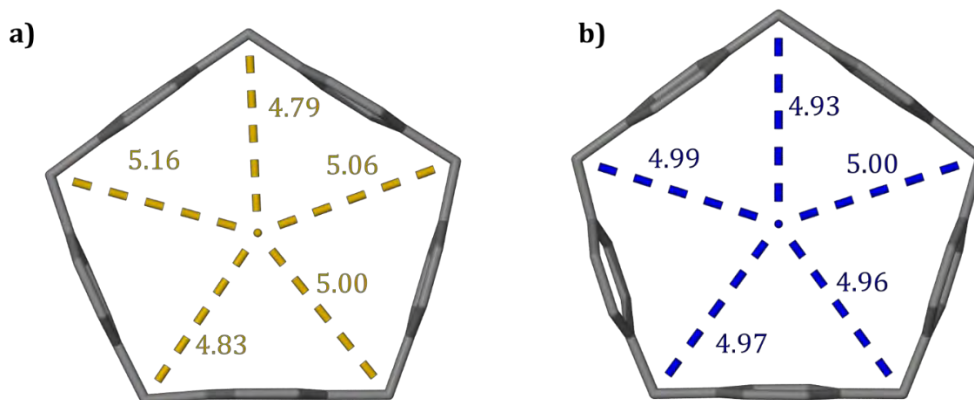
Rysunek 78. a) Łańcuchy cząsteczek PTM i CPA5 fazy II oddziałujących za pomocą wiązań wodorowych typu $N-H\cdots O$ (czerwone, przerywane linie) i wiązaniem $O-H\cdots O$ (kolor zielony), układające się wzdłuż osi c . b) przesunięcie cząsteczek w łańcuchach wzdłuż osi a . Kolorami pomarańczowym i fioletowym zaznaczono dwa różne łańcuchy.

Pozostałe grupy karboksylowe, nieoddziałujące z grupami amidynowymi PTM, biorą udział w tworzeniu wiązań wodorowych z otaczającymi cząsteczkami wody oraz z cząsteczką etanolu. Grupa hydroksylowa O1F–H1F cząsteczki etanolu jest akceptorem dwóch wiązań wodorowych, których długości wynoszą $2.587(8)$ Å i $2.668(8)$ Å (donorami są odpowiednio atomy tlenu O5A i O6E, należące do grup karboksylowych CPA5) oraz donorem wiązania wodorowego do cząsteczki wody O6W (długość tego wiązania wynosi $2.77(1)$ Å). Na Rysunku 79 przedstawiłam upakowanie kompleksu CPA5_PTМ_Faza2 w sieci krystalicznej.



Rysunek 79. Upakowanie kompleksu CPA5_PTМ_Faza2 w sieci krystalicznej. Rzut wzdłuż a) osi krystalograficznej a i b) osi krystalograficznej c .

Podobnie jak w przypadku kompleksu fazy 1, pięciokątna luka makrocykliczna CPA5 kompleksu fazy 2 uległa niewielkiemu spłaszczeniu w jednym wymiarze, co wskazuje na dopasowanie jej kształtu do zainkludowanej cząsteczki gościa (Rysunek 80).



Rysunek 80. Porównanie konformacji cząsteczek CPA5 kompleksów a) CPA5_PTM_Faza2 i b) CPA5_EtOH. Odległości między atomami węgla mostków metylenowych CPA5 a centroidem wyznaczonym po tych samych atomach węgla zostały podane w Å.

4.2.1.3 Struktura krystaliczna kompleksu CPA5_PTM_Faza3

Poniżej opisałam szczegółową analizę struktury kompleksu CPA5_PTM_Faza3.

Szczegóły procesu udokładniania struktury

Zastosowany model złożony sumarycznie z dwóch cząsteczek CPA5, trzech cząsteczek PTM oraz 11,8 cząsteczki wody, zawiera dwie nieuporządkowane cząsteczki PTM, siedem nieuporządkowanych grup karboksylowych oraz 11 cząsteczek wody. Obsadzenia grup karboksylowych i cząsteczek wody zebrałam w Tabeli A5. Nieuporządkowany fragment cząsteczki PTM_X, składający się z atomów: C14X–C17X, C19X, N3X i N4X udokładniłam z obsadzeniem 0.62 dla pozycji X i 0.38 dla pozycji N, natomiast nieuporządkowaną cząsteczkę PTM_Z udokładniłam z obsadzeniem 0.65 dla pozycji Z i 0.35 dla pozycji T. W celu zachowania odpowiedniej, charakterystycznej długości wiązania C11Z–C12Z w łańcuchu alifatycznym PTM_Z (1,524 Å)⁸⁸ zastosowałam ograniczenie DFIX. Ze względu na duże nieuporządkowanie cząsteczek wody oraz grup karboksylowych CPA5 koniecznym było zastosowanie również ograniczenia DFIX na odległości charakterystyczne dla długości wiązania wodorowego typu O–H...O w zakresie 2.65 – 2.75 Å (O2H...O1W, O2C...O11W i O6EK...O6W). Podstawowe dane krystalograficzne omawianej struktury znajdują się w Tabeli 9.

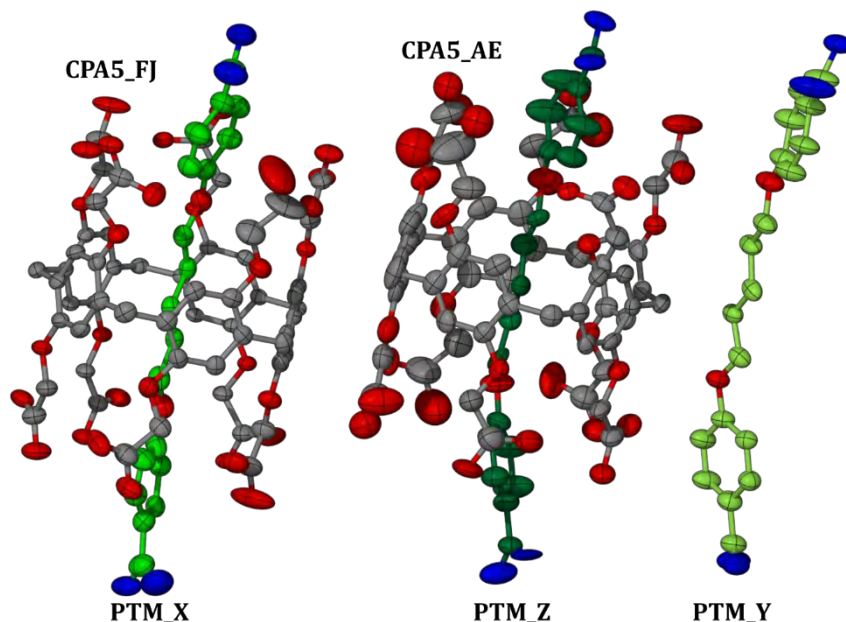
Tabela 9. Dane krystalograficzne i parametry udokładniania struktury CPA5_PTM_Faza3.

2C₅₅H₄₇O₃₀·3C₁₉H₂₆N₄O₂·11.8H₂O		
Układ krystalograficzny	jednoskośny	
Grupa przestrzenna	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	
<i>a</i> / Å	21.4626(4)	
<i>b</i> / Å	34.2273(6)	
<i>c</i> / Å	24.6246(6)	
<i>α</i> / °	90	
<i>β</i> / °	103.282(2)	
<i>γ</i> / °	90	
<i>V</i> / Å ³	17605.5(6)	
<i>Z</i>	4	
<i>T</i> / K	100	
<i>ρ</i> / cm ⁻³	1.364	
<i>μ</i> (CuKα) / mm ⁻¹	0.929	
<i>θ</i> _{max} / °	66.6	
Refleksy zmierzone	104822	
Refleksy niezależne	30780	
Liczba parametrów	2520	
<i>[I</i> > 2 <i>σ</i> (<i>I</i>)]	<i>R</i>	0.1364
	<i>wR</i>	0.3581
Wszystkie refleksy	<i>R</i>	0.1844
	<i>wR</i>	0.4021
<i>Goof</i>	1.062	
<i>Gęstość resztkowa</i>	1.024; -0.628	

Analiza struktury kompleksu CPA5_PTM_Faza3

W wyniku przeprowadzonej krystalizacji otrzymałam kompleks o wzorze 2C₅₅H₄₇O₃₀·3C₁₉H₂₆N₄O₂·11.8H₂O (CPA5_PTM_Faza3). Pomiar dyfrakcyjny na monokryształach pokazał, że kompleks ten krystalizuje w układzie krystalograficznym jednoskośnym, w grupie przestrzennej *P*2₁/*c*. Część asymetryczna składa się z dwóch trójanionów karboksylowanego pillar[5]arenu (PTM_AE i PTM_FJ), trzech dwukationów pentamidyny (PTM_X, PTM_Y i PTM_Z) oraz 11.8 cząsteczek wody (Rysunek 82). Obie luki makrocykliczne zajmowane są przez cząsteczki pentamidyny (X i Z), natomiast trzecia cząsteczka PTM_Y jest poza luką makrocykliczną. Łańcuchy alifatyczne cząsteczek PTM_X i PTM_Y znajdują się na wysokości pierścieni aromatycznych pillar[5]arenów, natomiast grupy benzamidynowe otoczone są łańcuchami bocznymi CPA5. Na podstawie odległości atomów tlenu obu cząsteczek PTM od płaszczyzn P wyznaczonych po atomach węgla mostków metylenowych CPA5 określiłam symetrię inkluzji. W przypadku cząsteczki PTM_X odległości

O1X...P i O2X...P wynoszą odpowiednio 3.43 Å i 3.83 Å, a w przypadku cząsteczki PTM_Z odległości O1Z...P i O2Z...P wynoszą 3.39 Å i 3.91 Å. Różnice w odległościach są równe 0.40 Å oraz 0.52 Å, co świadczy o podobnej symetrii inkluzji jak w kompleksie I. Duże nieuporządkowanie grup karboksylowych obu pillar[5]arenów uniemożliwiło określenie, które z nich uległy deprotonowaniu.

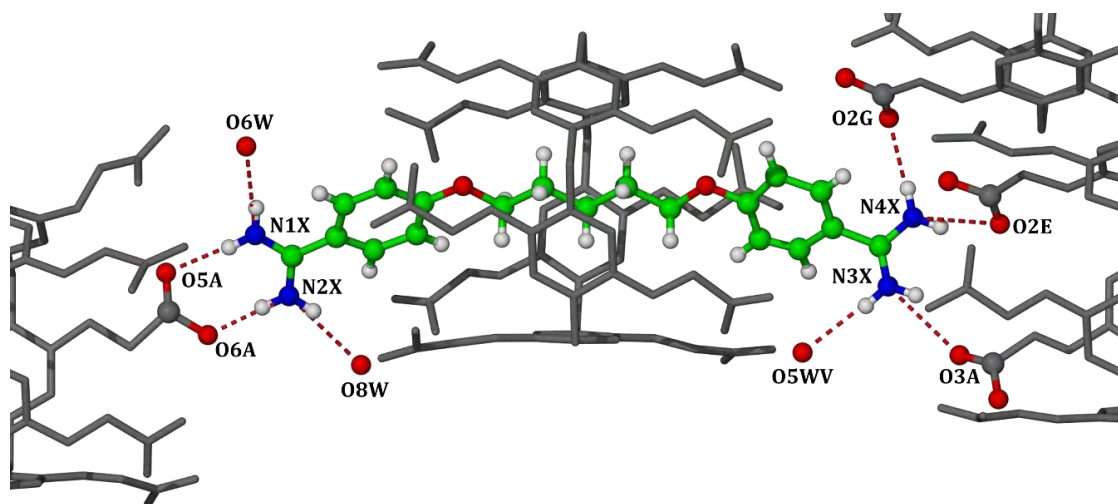


Rysunek 82. Część asymetryczna kompleksu CPA5_PTM_Faza3 z uwzględnieniem czynników temperaturowych z prawdopodobieństwem 50%. Pominięto pozycje PTM, których obsadzenie wynosi mniej niż 50%, atomy wodoru oraz cząsteczki wody dla przejrzystości rysunku.

Cząsteczki pentamidyny tworzą wiązania wodorowe typu N–H...O z grupami karboksylowymi otaczających pillar[5]arenów. Szczegóły oddziaływań tworzonych przez cząsteczki PTM_X, PTM_Y i PTM_Z opisałam poniżej.

Wiązania wodorowe tworzone przez cząsteczkę PTM_X

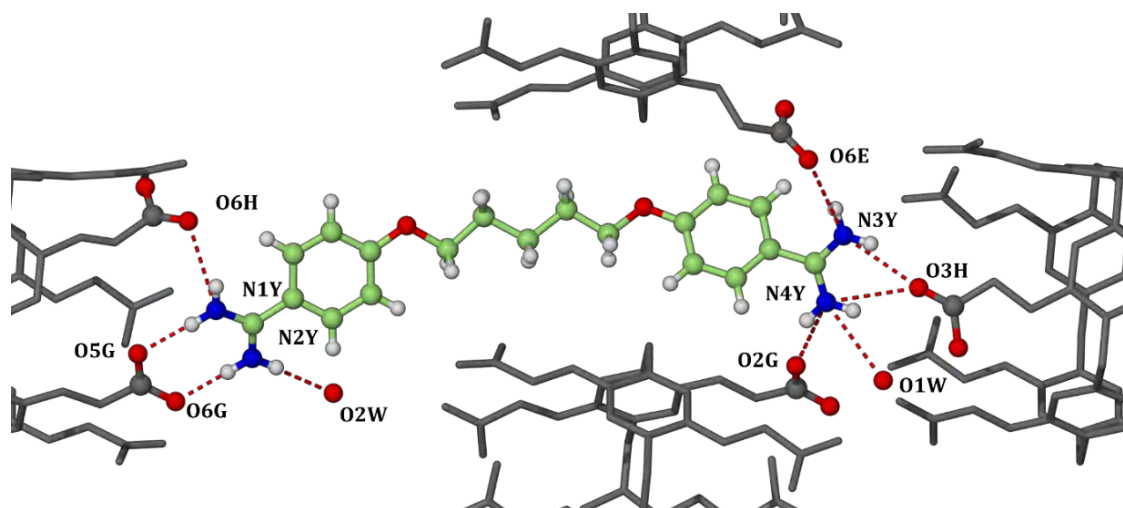
Cząsteczka PTM_X jest zaangażowana w wiązania wodorowe typu N–H...O z trzema sąsiednimi cząsteczkami CPA5 (Rysunek 83). Grupa amidynowa C1X–N1X(N2X) tworzy cykliczne wiązanie wodorowe typu d_{2a2} z grupą karboksylanową C9A–O5A(O6A), którego długości wynoszą 2.68(1) oraz 2.97(1) Å. Natomiast druga grupa amidynowa zaangażowana jest w trzy wiązania wodorowe typu d_{1a1} z atomami tlenu grup karboksylowych dwóch sąsiednich cząsteczek CPA5, a ich długości mieszczą się w zakresie 2.93(1) – 3.24(2) Å. Cząsteczka PTM_X tworzy również wiązania wodorowe z trzema cząsteczkami wody: O6W, O8W i O5WV. Parametry tych oddziaływań znajdują się w Tabeli I15.



Rysunek 83. Przedstawienie wiązań $N-H\cdots O$ tworzonych przez cząsteczkę PTM_X z grupami karboksylowymi 3 sąsiednich cząsteczek $CPA5$ i 3 cząsteczkami wody.

Wiązania wodorowe tworzone przez cząsteczkę PTM_Y

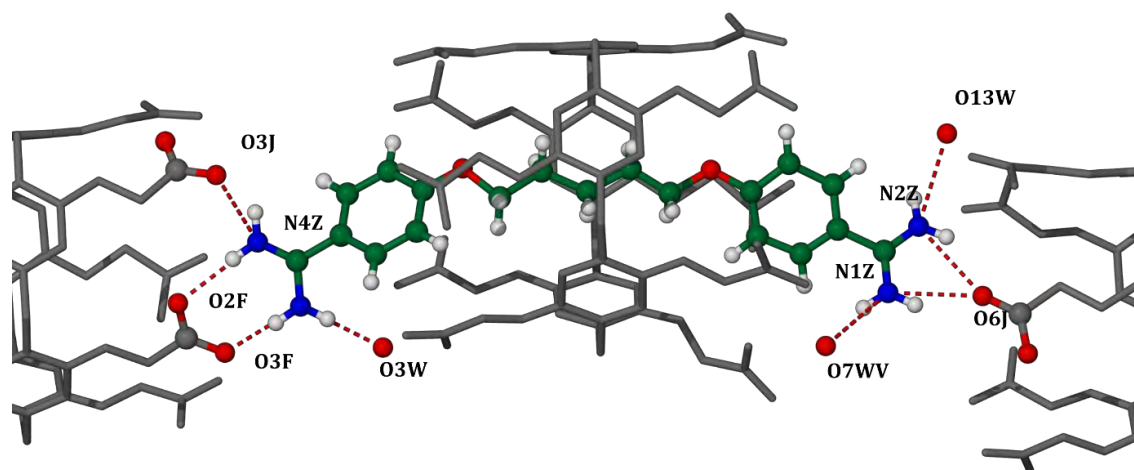
Niezainkludowana cząsteczka PTM_Y tworzy wiązania wodorowe typu $N-H\cdots O$ z czterema sąsiednimi cząsteczkami pillar[5]arenu (Rysunek 84). Grupa amidynowa $C1Y-N1Y(N2Y)$ tworzy synton w geometrii d_{2a2} z grupą karboksylanową $C11A-O5A(O6A)$, w skład którego wchodzi wiązania wodorowe o długości 2.742(9) i 2.796(7) Å. Druga grupa amidynowa tworzy synton typu d_{2a1} , a długości wiązań wodorowych, które go tworzą wynoszą 2.828(9) oraz 2.965(8) Å. Cząsteczka PTM_Y tworzy również trzy wiązania wodorowe typu d_{1a1} , których długości mieszczą się w zakresie 2.929(7) – 2.997(9) Å. PTM_Y zaangażowana jest też w tworzenie wiązań wodorowych typu $N-H\cdots O$ z dwiema cząsteczkami wody, $O1W$ i $O2W$. Parametry omawianych oddziaływań zebrałam w Tabeli I16.



Rysunek 84. Przedstawienie wiązań $N-H\cdots O$ tworzonych przez cząsteczkę PTM_Y z grupami karboksylowymi 4 sąsiednich cząsteczek $CPA5$ i 2 cząsteczkami wody.

Wiązania wodorowe tworzone przez cząsteczkę PTM_Z

Cząsteczka PTM_Z jest zaangażowana w tworzenie wiązań wodorowych typu N–H···O z dwiema sąsiednimi cząsteczkami CPA5. Jak we wszystkich omawianych przypadkach, cząsteczka tworzy wiązanie cykliczne typu d_{2a_2} , które powstaje między grupą amidynową C19Z–N3Z(N4Z), a grupą karboksylanową C9F–O2F(O3F) (długości wiązań wodorowych syntonu to 2.69(1) i 2.92(1) Å). Ta sama grupa amidynowa jest zaangażowana w jedno wiązanie typu d_{1a_1} o długości 2.88(2) Å. Druga grupa amidynowa, C1Z–N1Z(N2Z), tworzy wiązanie wodorowe typu d_{2a_1} z atomem tlenu O6J grupy karboksylowej, a wiązania wodorowe, które składają się na synton, mają długości 2.807(9) i 2.85(1) Å. Cząsteczka PTM_Z zaangażowana jest również w wiązania wodorowe typu N–H···O z trzema cząsteczkami wody, O3W, O7WV i O13W. Omawiane oddziaływania przedstawia Rysunek 85, a ich parametry zebrałam w Tabeli I17.

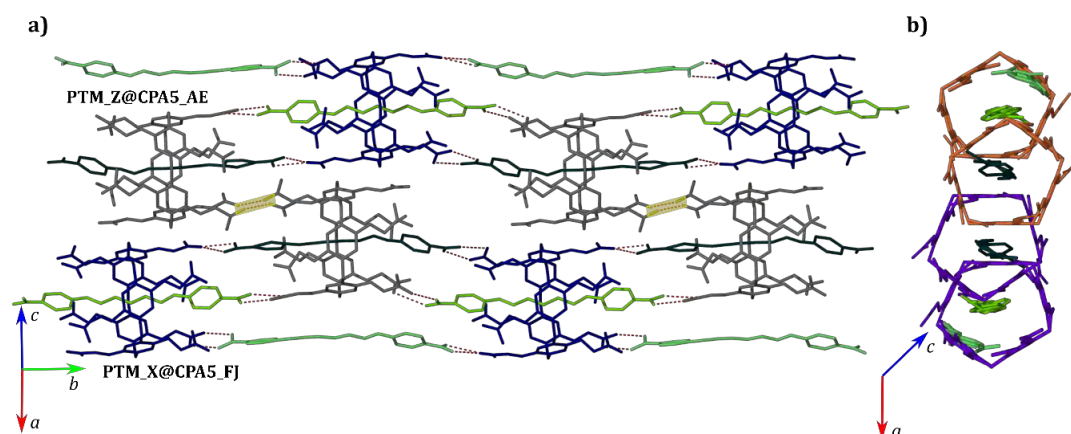


Rysunek 85. Przedstawienie wiązań wodorowych typu N–H···O tworzonych przez cząsteczkę PTM_Z z grupami karboksylanowymi 2 sąsiednich cząsteczek CPA5 i 3 cząsteczkami wody.

Wszystkie trzy cząsteczki pentamidyny są zaangażowane w tworzenie wiązania wodorowego cyklicznego między grupą amidynową a grupą karboksylanową sąsiedniego pillar[5]arenu, tak jak w przypadku cząsteczek PTM kompleksów fazy 1 i fazy 2. W odróżnieniu od cząsteczek PTM_Y i PTM_Z jak i cząsteczek PTM kompleksów I i II, PTM_X nie tworzy wiązania typu d_{2a_1} . Może to być spowodowane nieuporządkowaniem pierścienia i grupy amidynowej C19X–N3X(N4X), przy której spodziewano się takiego wiązania wodorowego.

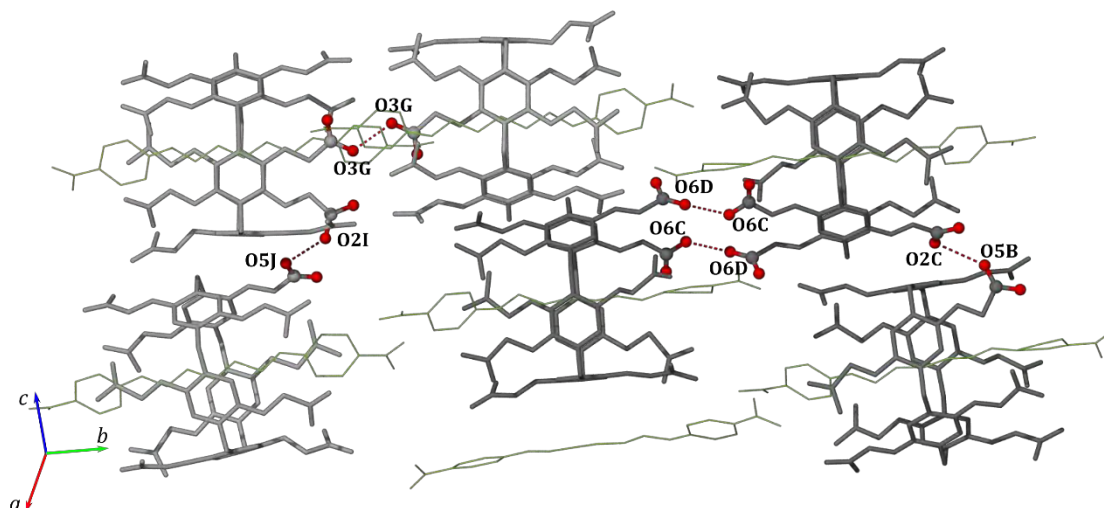
Cząsteczki PTM_X i PTM_Z oddziałując z sąsiednimi pillar[5]arenami tworzą łańcuchy leżące wzdłuż osi krystalograficznej *b*, zbudowane z naprzemiennie ułożonych, przesuniętych względem siebie jednostek PTM_Z@CPA5_AE i PTM_X@CPA5_FJ (Rysunek 86a). Obecna w strukturze cząsteczka PTM_Y łączy ze sobą cząsteczki CPA5_FJ należące

do jednego łańcucha. Podobnie jak w przypadku kompleksu I, pillar[5]areny z zainkludowanymi PTM układają się względem siebie „górną–dół” wzdłuż osi krystalograficznej *a* (Rysunek 86b).



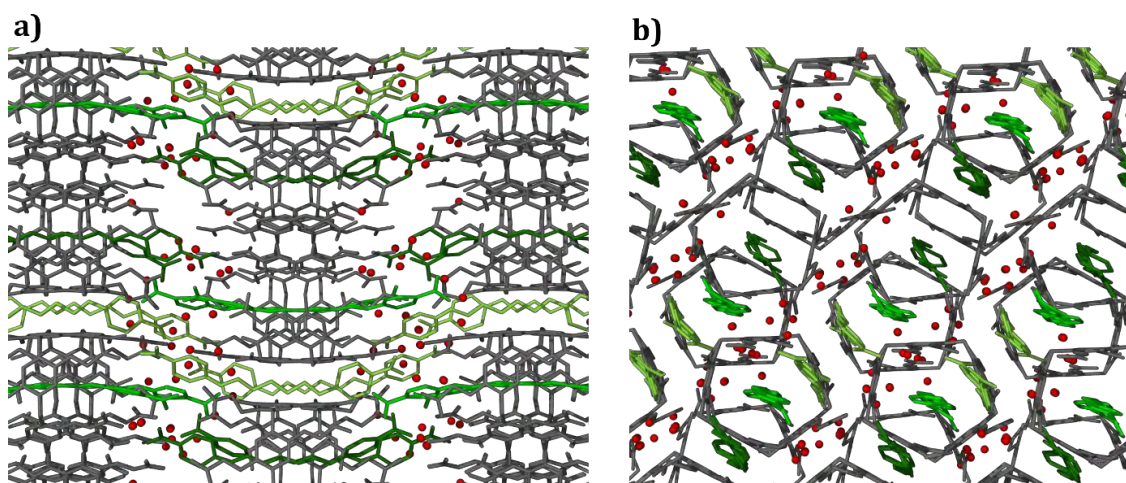
Rysunek 86. a) Łańcuchy tworzone przez jednostki PTM_Z@CPA5_AE (kolory szary i ciemny zielony) oraz PTM_X@CPA5_FJ (kolory niebieski i jasny zielony), połączonych wiązaniami wodorowymi typu N–H···O (czerwone, przerywane linie) i wiązaniem O–H···O (kolor żółty) b) przesunięcie cząsteczek CPA5 i PTM w łańcuchach wzdłuż osi *a*. Kolorami pomarańczowym i fioletowym zaznaczono dwa oddzielne łańcuchy.

Grupy karboksylowe sąsiednich cząsteczek CPA5 tworzą cztery wiązania wodorowe typu O–H···O (Rysunek 87, Tabela I18). Dwa z nich, o długościach 2.449(6) i 2.49(3) Å, to zgodnie z Tabelą 2 silne wiązania wodorowe między grupami COOH i COO⁻. Podobnie jak w przypadku kompleksu fazy 1, najsilniejsze wiązanie wodorowe tworzy się pomiędzy grupą karboksylową i anionem karboksylanowym, powiązanymi działaniem środka symetrii, *I* (oddziaływanie O3G···O3G). Oba silne wiązania wodorowe tworzą się między cząsteczkami pillar[5]arenu ułożonymi *obrzeżem do obrzeża*. Pozostałe dwa oddziaływania o długości 2.609(7) i 2.87(3) Å odpowiadają syntonom COOH–COOH w geometrii *d*_{1a1} i występują między cząsteczkami CPA5 ułożonymi *bokiem do boku*. Sąsiadujące cząsteczki CPA5 są zaangażowane w oddziaływania typu C–H···π oraz π···π, których parametry zebrałam w Tabeli I19.



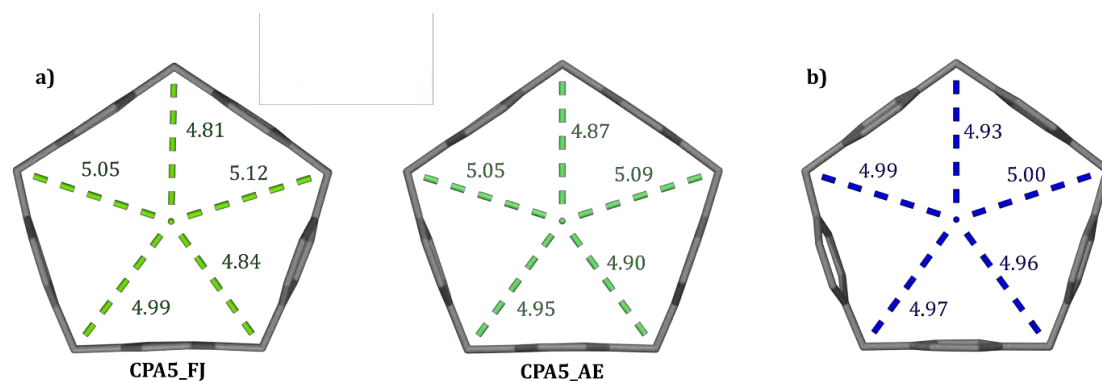
Rysunek 87. Sieć wiązań wodorowych typu $O-H\cdots O$ między grupami karboksylowymi cząsteczek CPA5. Ciemnym szarym zaznaczono CPA5_AE, a jasnym szarym CPA5_FJ.

Warstwy łańcuchów są ułożone bliżej siebie niż w przypadku warstw łańcuchów faz I i II, co może być spowodowane mniejszą ilością cząsteczek rozpuszczalnika w sieci krystalicznej (Rysunek 88b). Dodatkowo między cząsteczkami pillar[5]arenu znajdują się niezainkludowane cząsteczki PTM_Y, które oprócz opisanych wcześniej wiązań wodorowych są zaangażowane w tworzenie oddziaływań typu $C-H\cdots\pi$ z 3 sąsiednimi cząsteczkami CPA5, a ich długość mieści się w zakresie 3.61 – 3.75 Å (Tabela I20). Na Rysunku 88 przedstawiłam upakowanie kompleksu CPA5_PTM_Faza3 w sieci krystalicznej.



Rysunek 88. Upakowanie kompleksu CPA5_PTM_Faza3 w sieci krystalicznej. Rzut wzdłuż: a) osi krystalograficznej c i b) osi krystalograficznej b.

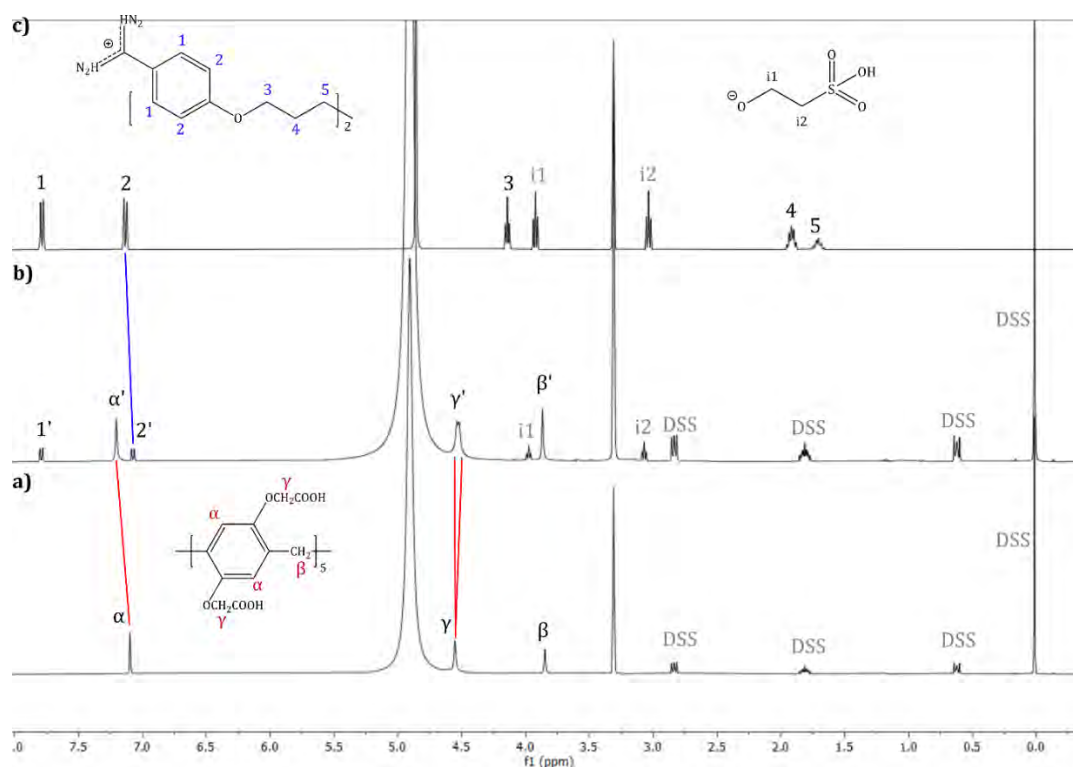
W wyniku inkluzji PTM obie cząsteczki pillar[5]arenu w jednym wymiarze uległy niewielkiemu spłaszczeniu, podobnie jak w przypadku kompleksów fazy 1 i fazy 2. Deformacje cząsteczek przedstawia Rysunek 89.



Rysunek 89. Porównanie konformacji cząsteczek CPA5 kompleksów a) CPA5_PTM_Faza3 i b) CPA5_EtOH. Odległości między atomami węgla mostków metylenowych CPA5 a centroidem wyznaczonym po tych samych atomach węgla zostały podane w Å.

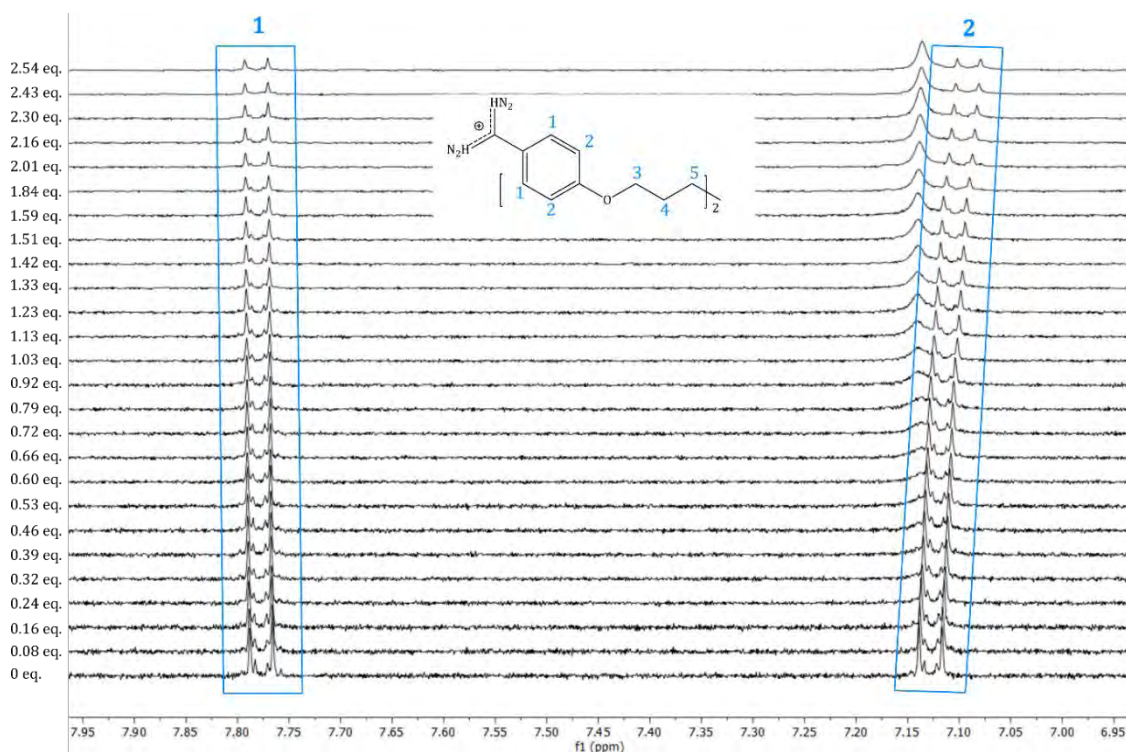
4.2.1.4 Badanie kompleksu CPA5 z PTM w roztworze

Aby uzyskać lepszy wgląd w kompleks CPA5 z PTM, przeprowadziłam badania kompleksowania tego układu w roztworze (CD_3OD) za pomocą spektroskopii ^1H NMR. Inkluzja łańcucha pentanodiolowego gościa w luce makrocyklicznej obserwowana jest jako znaczne poszerzenie oraz wyrównanie z linią bazową sygnałów pochodzących od grup metylenowych łańcucha (sygnały protonów 3-, 4- i 5- praktycznie znikają) (Rysunek 90). Sygnał pochodzący od protonów aromatycznych PTM jest nieznacznie przesunięty w stronę wyższych wartości przesunięcia chemicznego (sygnał protonu 2) co wskazuje na jego przebywanie w otoczeniu łańcuchów bocznych CPA5. Wynik ten pokrywa się z danymi strukturalnymi kompleksów CPA5 z pentamidyną. Co więcej, podczas tworzenia kompleksu sygnał pochodzący od protonu γ grup CH_2 ramion pillar[5]arenu ulega rozszczepieniu. Podział sygnału może być spowodowany bliskim sąsiedztwem grup fenyłowych PTM. Zatem protony metylenowe γ skierowane do wewnątrz lub na zewnątrz luki są odpowiednio ekranowane lub nieekranowane.



Rysunek 90. Widmo ^1H NMR a) CPA5, b) kompleks gość-gospodarz w stosunku molowym 1:1, c) izetonat pentamidyny w CD_3OD . Jako wzorca użyto DSS (2,2-dimetylo-2-silapentano-5-sulfonian sodu).

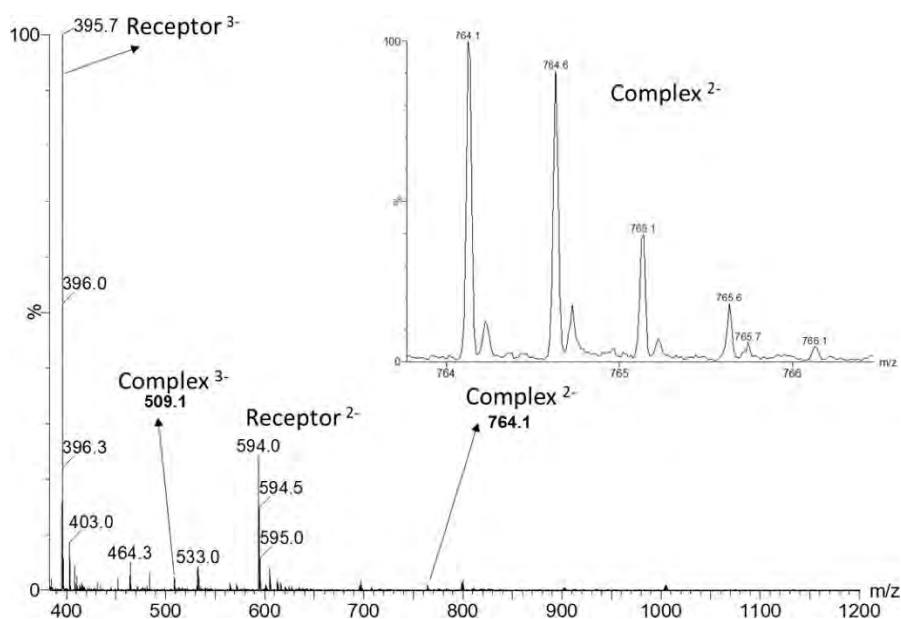
Idąc dalej, w celu wyznaczenia stałej kompleksowania (K_a) przeprowadziłam miareczkowanie za pomocą protonowego NMR. Po zarejestrowaniu pierwszego widma dla próbki zawierającej jedynie pentamidynę, dodawałam roztwór zawierający zarówno CPA5 jak i PTM w 25 porcjach (11 porcji po 10 μl , 8 porcji po 20 μl i 6 porcji po 50 μl). Roztwór miareczkujący przygotowałam w stosunku molowym 5:1, co zapobiegło nadmiernemu rozcieńczeniu próbki. Po każdym dodatku rejestrowałam kolejne widmo protonowe. Stała kompleksowania została wyznaczona na podstawie przesunięć sygnałów protonów aromatycznych PTM (Rysunek 91) za pomocą programu HypNMR¹⁰⁰ i wyniosła $K_a = 1.02 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ ($\log K_a = 3.01$).



Rysunek 91. Miareczkowanie ¹H NMR pentamidyny roztworem CPA5 z PTM w CD₂OD.

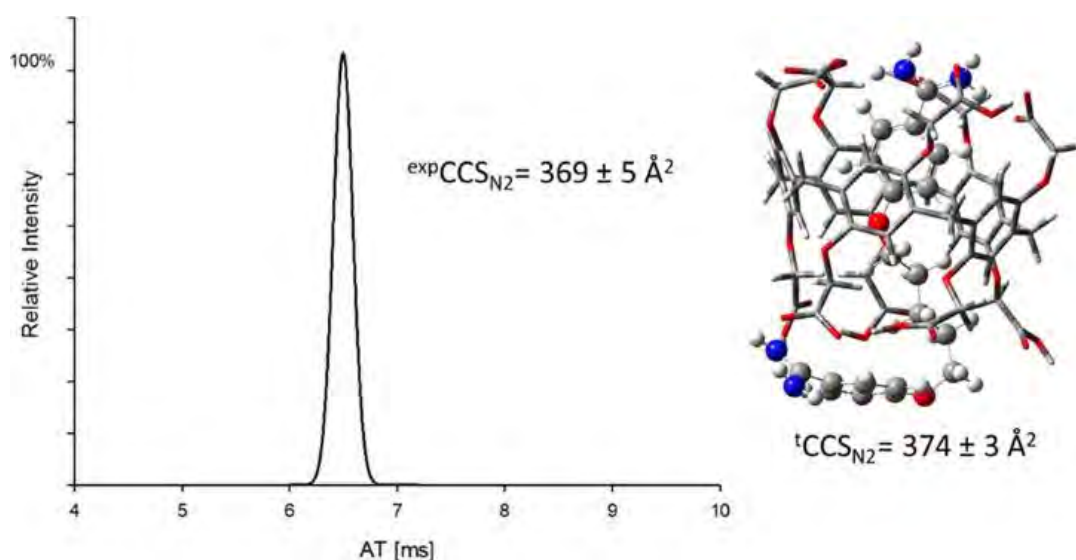
4.2.1.5 Badanie kompleksu CPA5 z PTM w formie gazowej

Dodatkowo, wykonano badania Ruchliwości Jonów sprzężonej ze Spektrometrią Mas (IM-MS, *Ion Mobility Mass Spectrometry*) wspartej obliczeniami teoretycznymi. Badania wykonała dr Magdalena Zimnicka z Instytutu Chemii Organicznej PAN. Połączenie metody IM-MS z obliczeniami teoretycznymi umożliwia uzyskanie szczegółowego opisu strukturalnego cząsteczki lub kompleksu na podstawie eksperymentalnych badań ruchliwości jonów w gazie buforowym pod wpływem pola elektrycznego. W tym przypadku, składniki roztworu CPA5 z PTM w mieszaninie MeOH/H₂O zostały przeniesione do fazy gazowej za pomocą źródła jonizacji elektrorozpylania i analizowane w trybie jonów ujemnych. Pełne skaningowe widmo masowe wykazuje piki odpowiadające obecności podwójnie i potrójnie naładowanych jonów receptora CPA5 i jego kompleksu z pentamidyną (Rysunek 92). Wynik ten uzupełnia badania strukturalne: CPA5 ulega podwójnej deprotonacji w kompleksach krystalicznych I i II oraz potrójnej deprotonacji w kompleksie III.



Rysunek 92. Widmo masowe ESI-Q1 w trybie jonów ujemnych mieszaniny CPA5 z PTM. Przedstawiono również wzór izotopowy Kompleksu²⁻.

Pomiary spektrometrii ruchliwości jonów wykazały, że supramolekularny kompleks CPA5 z PTM przyjmuje wąski gaussowski rozkład czasu przybycia (AT), co pokazano dla jego podwójnie naładowanego jonu na Rysunku 93. Czas dryfu podwójnie naładowanego kompleksu CPA5 z PTM został przekształcony na wartość przekroju kolizyjnego (${}^{\text{exp}}\text{CCS}_{\text{N}_2}$), a tę wartość eksperymentalną porównano z teoretyczną wartością CCS (${}^{\text{t}}\text{CCS}_{\text{N}_2}$), uzyskaną z obliczeń teoretycznych. Doskonała zgodność wartości ${}^{\text{exp}}\text{CCS}_{\text{N}_2}$ i ${}^{\text{t}}\text{CCS}_{\text{N}_2}$ uzyskanych dla kompleksu CPA5 z PTM potwierdza jego inkluzyjny charakter.

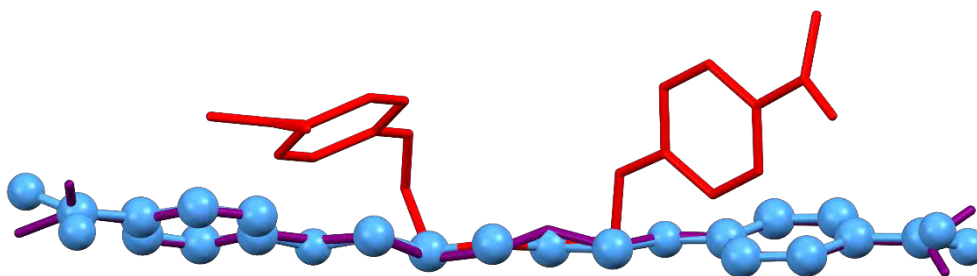


Rysunek 93. (po lewej) Widmo separacji ruchliwości wybranego i wyekstrahowanego podwójnie naładowanego jonu kompleksu CPA5-PTM zarejestrowane przy prędkości fali (WV) 600 m/s i wysokości fali (WH) 25 V. (po prawej) Struktura kompleksu uzyskana z badań teoretycznych (PM7) i obliczona wartość przekroju kolizyjnego.

4.2.1.6 Kompleks CPA5 z pentamidyną – dyskusja wyników

W wyniku jednego eksperymentu krystalizacyjnego między pillar[5]arenem modyfikowanym grupami karboksylowymi jako gospodarzem oraz pentamidyną jako gościem, prowadzonym w mieszaninie woda-etanol otrzymałam trzy morfologicznie różne kryształy o różnym składzie i strukturze: CPA5_PTМ_Faza1, Faza2 i Faza3. Kompleksy fazy 1 i 2 są to kompleksy inkluzyjne o stechiometrii gość:gospodarz 1:1. Na pierwszy rzut oka są podobne, jednak krystalizują w różnych grupach przestrzennych, a w strukturze fazy 2 pojawia się dodatkowo cząsteczka etanolu, nieobecna w kompleksach fazy 1 i 3. Natomiast w kompleksie fazy 3 zmienia się stechiometria gość:gospodarz na 3:2, gdzie jedna z cząsteczek PTM znajduje się poza luką makrocykliczną. Mimo wymienionych różnic kompleksy te mają zasadniczą cechę wspólną: ich upakowanie zgodnie z przewidywaniami napędzane jest przez wiązania wodorowe wspomagane ładunkiem pomiędzy grupami amidynowymi PTM a grupami karboksylowymi i karboksylanowymi CPA5. Sieć wiązań wodorowych między sąsiednimi cząsteczkami CPA5 została rozbita w wyniku inkluzji cząsteczki pentamidyny zawierającej konkurencyjne grupy funkcyjne, które wystają z obu obrzeży gospodarza i „fizycznie” odsuwają od siebie cząsteczki pillar[5]arenu.

Badania dotyczące zastosowania wiązań wodorowych wspomaganych ładunkiem między grupami karboksylowymi a amidynowymi w projektowaniu układów supramolekularnych są prowadzone od lat. Do inżynierii krystalicznej jako pierwszy wprowadził je Hosseini,¹⁰¹ po czym były stosowane do projektowania spiralnych struktur,¹⁰² HOFów²⁷ czy też farmaceutycznych soli.¹⁰³ Mimo to wykorzystanie grupy benzamidynowej jest w układach gość-gospodarz dość ograniczone. Co więcej, wyszukiwanie struktur z pentamidyną w bazie CSD¹⁰⁴ (wersja 2022.1.0) daje poza omawianymi strukturami jedynie dwa wyniki dotyczące izetionatu pentamidyny.^{105,106} Więcej informacji na temat konformacji PTM można znaleźć w ich układach z białkami. Korzystając z bazy PDB¹⁰⁷ znalazłam struktury, w których PTM przyjmuje kształt litery U w celu dostosowania swojego kształtu do miejsca wiążącego w białku.¹⁰⁸ Natomiast w przypadku kompleksu z DNA, cząsteczka pentamidyny przyjmuje kształt wydłużony,¹⁰⁹ taki sam jak w kompleksach, które są przedmiotem tej pracy. Na Rysunku 94 przedstawiłam porównanie konformacji PTM z kompleksu Faza1 z CPA5, β -trypsyną oraz DNA.



Rysunek 94. Porównanie konformacji PTM: z kompleksu CPA5_PTM_Faza1 (niebieskie kulki), z kompleksu z DNA (fioletowe patyczki, kod PDB: 3ey0) i z kompleksu z proteazą serynową (czerwone patyczki, kod PDB: 3gy3).

Jedną z różnic między fazą 1 i fazą 2 jest występowanie wiązania wodorowego między grupą amidynową a grupą karboksylową macierzystego CPA5 w kompleksie CPA5_PTM_Faza2. W związku z tym cząsteczka pentamidyny nie jest zainkludowana do luki makrocyklicznej tak symetrycznie jak w przypadku CPA5_PTM_Faza1, a układ wiązań wodorowych w strukturze jest trochę inny. W przypadku fazy 2 występuje aż 7 wiązań wodorowych między PTM a cząsteczkami CPA5, podczas gdy w fazie 1 było ich pięć. Co więcej, długość wiązań wodorowych między grupami karboksylowymi sąsiednich *pillar[5]arenów* wskazuje na to, że nie występują tu syntony COOH-COO^- , a wszystkie deprotonowane grupy są zaangażowane w wiązania z grupami amidynowymi. Jedyne wiązanie wodorowe między sąsiednimi cząsteczkami CPA5 w kompleksie CPA5_PTM_Faza2 to synton COOH-COOH . Cząsteczki obu kompleksów zachowują układ łańcuchowy.

W przypadku kompleksu fazy 3 wszystkie trzy cząsteczki gościa tworzą podobną sieć wiązań wodorowych typu $\text{N-H}\cdots\text{O}$ z sąsiednimi cząsteczkami CPA5, przy czym jedna z nich, PTM_Z, tworzy sieć identyczną jak w przypadku kompleksu fazy 1. Natomiast długości wiązań wodorowych typu $\text{O-H}\cdots\text{O}$ wskazują na istnienie zarówno dwóch syntonów COOH-COO^- (2.45 i 2.49 Å) jak i dwóch COOH-COOH .

Kompleksy CPA5_PTM_Faza1, 2 i 3 są przykładem możliwości otrzymania różnych układów supramolekularnych wykorzystując tylko jeden rodzaj gospodarza (CPA5) i gościa (PTM). Różnice w strukturze mogą wynikać z kilku przyczyn. Po pierwsze obie cząsteczki zawierają dużą liczbę miejsc wiążących (10 grup karboksylowych gospodarza oraz dwie 2 grupy amidynowe gościa, które mogą być donorami aż 8 wiązań wodorowych). Dzięki temu mamy do czynienia z szeroką gamą możliwości tworzenia oddziaływań międzycząsteczkowych oraz konkurencyjności między nimi. Dodatkowo wiązania wodorowe między grupami amidynowymi a karboksylowymi/karboksyłanowymi mogą tworzyć się wewnątrz kompleksu, jak w przypadku fazy 2 oraz między sąsiednimi cząsteczkami, jak w przypadku pozostałych

dwóch układów. Po drugie, obecność 10 grup karboksylowych, które mogą ulegać deprotonacji, umieszczonych na elastycznych ramionach CPA5 ma wpływ na różnorodność stechiometrii kompleksów, co związane jest z równoważeniem ładunku w kryształach. Dodatkowo, umożliwia to tworzenie dodatkowych wiązań wodorowych typu O–H...O pomiędzy sąsiednimi cząsteczkami pillar[5]arenu. Trzecim czynnikiem, mającym wpływ na odmienność kompleksów jest obecność etanolu jako drugiego rozpuszczalnika. Jego cząsteczka wchodzi do struktury kompleksu CPA5_PTM_Faza2 i tworzy wiązania wodorowe z grupami karboksylowymi CPA5.

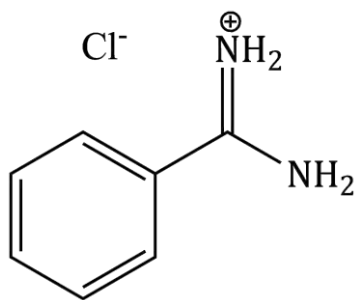
Nie jest do końca jasne, jakie siły napędzają tę opóźnioną sekwencyjną krystalizację. Jedną z możliwości jest to, że początkowo pojawiające się kryształy fazy 1 są kinetycznym produktem krystalizacji o niższej rozpuszczalności, co powoduje bardzo powolną transformację wspomaganą roztworem w bardziej stabilne kryształy fazy 2. Podobna sytuacja miała miejsce w przypadku dwuetapowej krystalizacji kompleksu kukurbit[6]urylu z dopaminą, której towarzyszyła transformacja wspomaganą roztworem.¹¹⁰ Jednak przemiana ta trwała zdecydowanie krócej (kilka dni) i powodowała całkowite rozpuszczenie mniej stabilnej fazy. Mechanizm ten jednak nie wyjaśnia procesów zachodzących podczas stopniowej krystalizacji trzech faz kompleksu CPA5_PTM, które ostatecznie istnieją jednocześnie.

4.2.2 Kompleks CPA5 z benzamidyną (CPA5_BNZ)

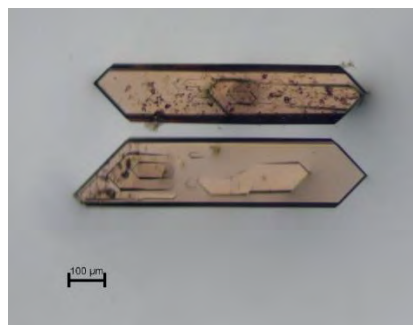
Poniżej opisałam szczegóły procesu krystalizacji i udokładniania oraz przedstawiłam dokładną analizę struktury kompleksu CPA5_BNZ.

Protokół krystalizacji

1 mg CPA5 i 7,2 mg chlorku magnezu rozpuściłam w 3 ml mieszaniny rozpuszczalników H₂O/EtOH (stosunek objętościowy 1:1). 0,5 mg chlorku benzamidyny (Rysunek 95) rozpuściłam w 0,5 ml mieszaniny rozpuszczalników. Następnie do roztworu CPA5/MgCl₂ powoli dolałam roztwór gościa. Po miesiącu pojawiły się delikatnie pomarańczowe kryształy o pokroju podłużnej płytki o wymiarach odpowiednich do przeprowadzenia pomiaru dyfrakcyjnego (Rysunek 96).



Rysunek 95. Wzór strukturalny chlorku benzamidyny.



Rysunek 96. Zdjęcie kryształów kompleksu CPA5_BNZ.

Szczegóły procesu udokładniania struktury CPA5_BNZ

Zastosowany model złożony sumarycznie z jednej cząsteczki CPA5, jednej cząsteczki benzamidyny, jednej cząsteczki etanolu i 9,75 cząsteczek wody, zawiera cztery nieuporządkowane grupy karboksylowe, cząsteczkę etanolu oraz 12 cząsteczek wody. Obsadzenia nieuporządkowanych atomów i grup atomów zebrałam w tabeli A6. Dla zachowania odpowiedniej długości wiązania N1X–H2N1 grupy amidynowej (0.980 Å)⁸⁸ zastosowałam ograniczenie DFIX. Ze względu na duże nieuporządkowanie cząsteczek wody oraz grup karboksylowych CPA5 koniecznym było zastosowanie również ograniczenia DFIX na odległość charakterystyczną dla długości wiązania wodorowego typu O–H···O wynoszącą 2.750 Å (O5D···O1W). Pozycje atomów wodoru grupy amidynowej zlokalizowałam z mapy elektronowej. Podstawowe dane krystalograficzne omawianej struktury znajdują się w Tabeli 10.

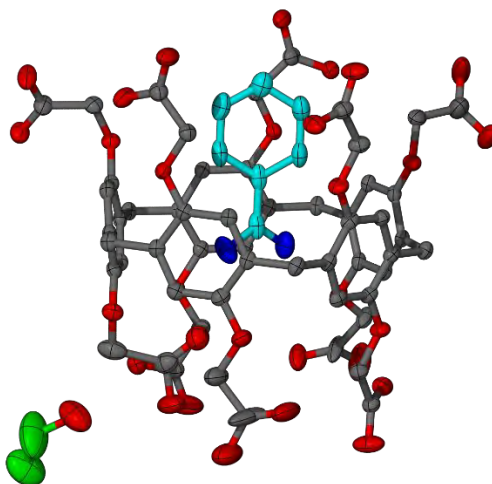
Tabela 10. Dane krystalograficzne i parametry udokładniania struktury CPA5_BNZ.

C₅₅H₄₉O₃₀·C₇H₉N₂·C₂H₆O·9.75H₂O	
Układ krystalograficzny	jednoskośny
Grupa przestrzenna	I 2/a
<i>a</i> / Å	21.9051(2)
<i>b</i> / Å	21.9445(2)
<i>c</i> / Å	30.4467(3)
<i>α</i> / °	90
<i>β</i> / °	99.2250(10)
<i>γ</i> / °	90
<i>V</i> / Å³	14446.3(2)
<i>Z</i>	8
<i>T</i> / K	100
<i>ρ</i> / cm⁻³	1.410
<i>μ</i>(CuKα) / mm⁻¹	1.027
<i>θ</i>_{max} / °	70.1
Refleksy zmierzone	50196

Refleksy niezależne		13572
Liczba parametrów		1140
$[I > 2\sigma(I)]$	<i>R</i>	0.0936
	<i>wR</i>	0.3191
Wszystkie refleksy	<i>R</i>	0.1045
	<i>wR</i>	0.3446
<i>GooF</i>		1.016
Gęstość resztkowa		1.370; -0.632

Analiza struktury kompleksu CPA5_BNZ

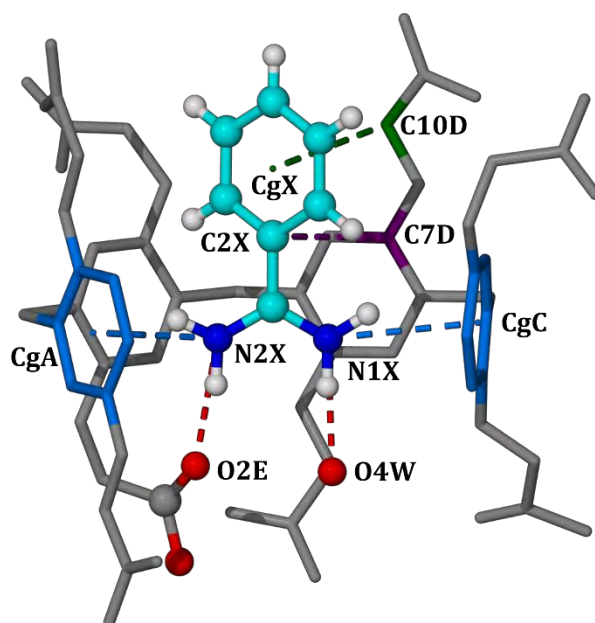
W wyniku przeprowadzonej krystalizacji otrzymałam kompleks o wzorze $C_{55}H_{49}O_{30} \cdot C_7H_9N_2 \cdot C_2H_6O \cdot 9.75H_2O$ (CPA5_BNZ). Pomiar dyfrakcyjny na monokryształach pokazał, że kompleks ten krystalizuje w układzie krystalograficznym jednoskośnym, w grupie przestrzennej $I 2/a$. Część asymetryczna składa się z jednego monoanionu karboksylowanego pillar[5]arenu, jednego kationu benzamidyny (BNZ), cząsteczki etanolu oraz 9.75 cząsteczki wody (Rysunek 97). Wnętrze luki makrocyklicznej CPA5 zajmuje cząsteczka benzamidyny, której grupa amidynowa znajduje się na wysokości pierścieni aromatycznych pillar[5]arenu, a pierścień – w otoczeniu łańcuchów bocznych CPA5.



Rysunek 97. Część asymetryczna kompleksu CPA5_BNZ z uwzględnieniem czynników temperaturowych z prawdopodobieństwem 50%. Pominięto atomy wodoru oraz cząsteczki wody dla przejrzystości rysunku.

Grupa amidynowa BNZ, znajdująca się na wysokości pierścieni aromatycznych pillar[5]arenu, jest zaangażowana w dwa rodzaje oddziaływań. Pierwsze z nich, wiązania wodorowe typu $N-H \cdots O$, powstają między atomem N2X i atomem tlenu O2E grupy karboksylowej oraz między atomem N1X a cząsteczką wody O4W (oba typu d_{1a_1}). Długości omawianych wiązań $N-H \cdots O$ wynoszą kolejno 2.813(6) Å i 2.780(6) Å (Tabela I21). Drugi

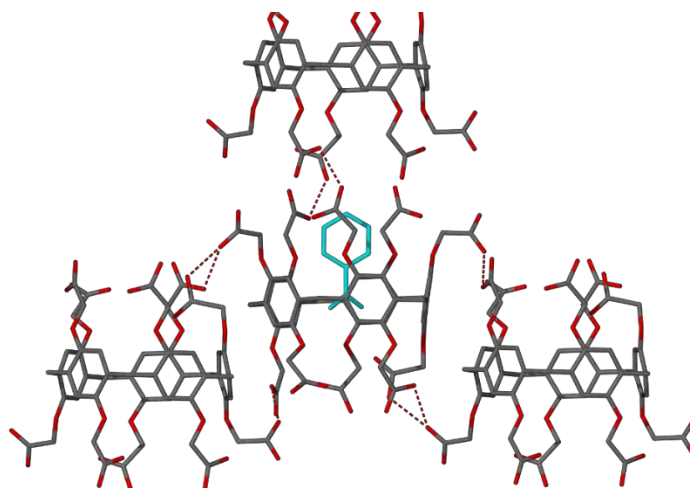
rodzaj wiązań, w tworzenie których zaangażowana jest grupa amidynowa BNZ, to oddziaływania typu $N-H\cdots\pi$. Ich długości określone jako odległość między atomami N2X i N1X a centroidami pierścieni A i C wynoszą 3.108 Å i 3.192 Å (Tabela I22). Dodatkowo pierścień BNZ tworzy oddziaływania typu $C-H\cdots\pi$, których parametry również zebrałam w Tabeli I22. Pomiędzy pojedynczymi atomami pierścieni BNZ i macierzystego CPA5 tworzą się oddziaływania $\pi\cdots\pi$, mieszczące się w zakresie 3.740–3,889 Å, których parametry zebrałam w Tabeli I23. Omawiane oddziaływania zaprezentowałam na Rysunku 98. Cząsteczka etanolu jest zaangażowana w tworzenie wiązań typu $O-H\cdots O$ z jedną grupą karboksylową oraz cząsteczką wody, O13W. (Tabela I24).



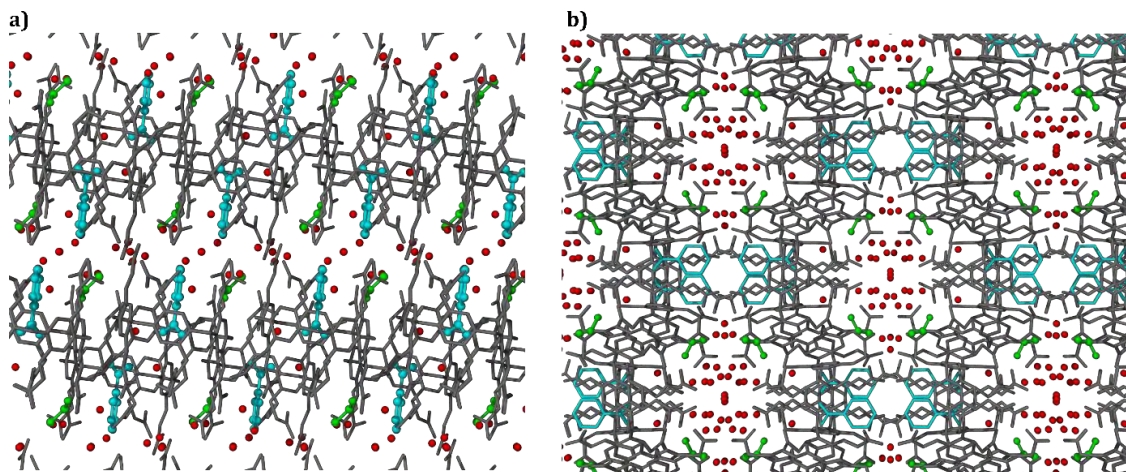
Rysunek 98. Przedstawienie oddziaływań między cząsteczką BNZ, a cząsteczką CP5, w której jest zainkludowana: $N-H\cdots O$ (kolor czerwony), $N-H\cdots\pi$ (kolor niebieski), $C-H\cdots\pi$ (kolor zielony) i $\pi\cdots\pi$ pomiędzy pojedynczymi atomami pierścieni aromatycznych (kolor fioletowy).

Cząsteczka CPA5 w wyniku inkluzji BNZ ulega desymetryzacji. Łańcuchy boczne górnego obrzeża, na wysokości którego znajduje się pierścień aromatyczny benzamidyny, ulegają rozchyleniu tworząc trzy pojedyncze wiązania wodorowe typu $O-H\cdots O$ z dwiema sąsiednimi cząsteczkami pillar[5]arenu, dzięki czemu cząsteczki zorientowane są *bok do boku* (Rysunek 99). Jedno z nich o długości 2.554(3) to zgodnie z Tabelą 2 synton $COOH-COO^-$. Długości pozostałych dwóch wiązań wodorowych (2.610(7) i 2.93(1) Å) sugerują syntony $COOH-COOH$. Z trzecią cząsteczką CPA5 oddziałuje za pomocą pojedynczego wiązania wodorowego w orientacji *obrzeże do obrzeża*. Wiązanie to występuje pomiędzy atomami tlenu O5B i O6D grup karboksylowych, a jego długość (2.632(3) Å) wskazuje na wiązanie $COOH-COOH$. Natomiast łańcuchy boczne dolnego obrzeża skierowane są w stronę grupy

amidynowej BNZ. Ponadto cząsteczka CPA5 tworzy oddziaływania typu $\pi \cdots \pi$ oraz $C-H \cdots \pi$ z trzema sąsiednimi cząsteczkami pillar[5]arenu, a ich parametry zebrałam w Tabeli I26. Tak powiązane ze sobą pillar[5]areny tworzą warstwy w płaszczyźnie a - b , które w sieci krystalicznej ułożone są na przemian z warstwami rozpuszczalnika (Rysunek 100a). Natomiast wzdłuż osi a widoczne są kanały rozpuszczalnika, otoczone grupami karboksylowymi CPA5 (Rysunek 101b).

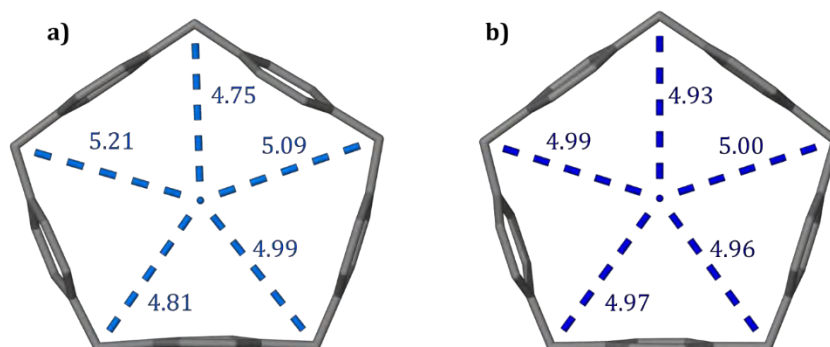


Rysunek 99. Wiązania wodorowe typu $O-H \cdots O$ pomiędzy tlenami grup karboksylowych sąsiednich cząsteczek CPA5.



Rysunek 100. Upakowanie kompleksu CPA5_BNZ w sieci krystalicznej. Rzut wzdłuż: a) osi krystalograficznej b i b) osi krystalograficznej a .

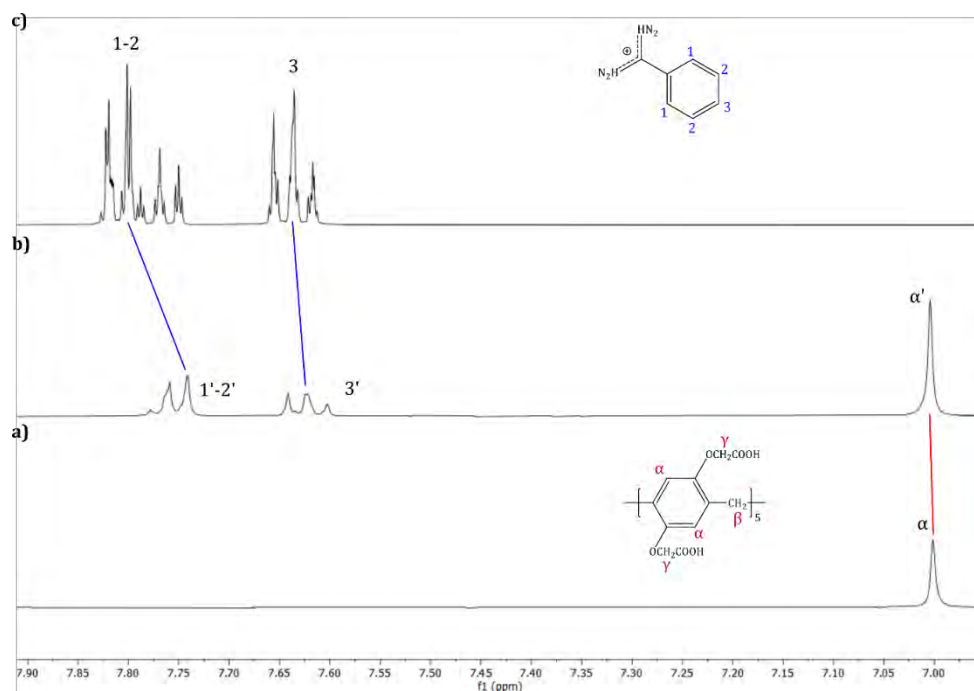
Porównanie odległości między węglami mostków metylenowych pillar[5]arenu a centroidem wyznaczonym po tych samych atomach węgla kompleksów CPA5_BNZ i opisanego w części literaturowej CPA5_EtOH wskazuje, że cząsteczka CPA5 w jednym wymiarze uległa wyraźnemu spłaszczeniu dostosowując swój kształt to kształtu cząsteczki benzamidyny (Rysunek 101).



Rysunek 101. Porównanie konformacji cząsteczek CPA5 kompleksów a) CPA5_BNZ i b) CPA5_EtOH. Odległości między atomami węgla mostków metylenowych CPA5 a centroidem wyznaczonym po tych samych atomach węgla podane w Å.

4.2.2.1 Badanie kompleksu CPA5 z BNZ w roztworze

Zarejestrowałam widma ^1H NMR dla kompleksu pillar[5]arenu z benzamidyną. W pierwszym etapie pomiary prowadziłam w roztworze CD_3OD , jednak w ich wyniku nie zaobserwowałam oczekiwanych przesunięć sygnałów pochodzących od protonów BNZ. Dopiero badania w mieszaninie $\text{CD}_3\text{OD}/\text{D}_2\text{O}$ (w stosunku objętościowym 3:1) okazały się być owocne, co wskazuje na duży wpływ efektu hydrofobowego na tworzenie się omawianego kompleksu. W wyniku kompleksowania sygnały protonów aromatycznych BNZ (sygnały 1, 2 i 3) uległy przesunięciu w kierunku niższych wartości ppm (Rysunek 102). Dodatkowo sygnał pochodzący od protonu aromatycznego CPA5 jest nieznacznie przesunięty w stronę wyższych wartości przesunięcia chemicznego (sygnał protonu α). Świadczy to o inkluzyjnym charakterze kompleksu.



Rysunek 102. Fragment widma ^1H NMR a) CPA5, b) kompleks gość-gospodarz w stosunku molowym 1:1, c) chlorek benzamidyny w CD_3OD .

Słaba rozpuszczalność CPA5 oraz niewielka masa molowa benzamidyny spowodowała, że wykonanie miareczkowania NMR dla tego układu okazało się być niemożliwe.

4.2.2.2 Kompleks CPA5 z benzamidyną – dyskusja wyników

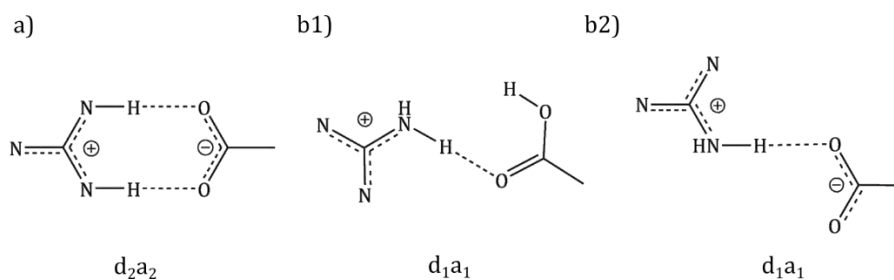
Benzamidyna, ze względu na obecność tylko jednej grupy amidynowej i swoją prostą budowę jest modelowym związkiem do badania możliwości tworzenia syntonów amidynowo-karboksylowych/karboksylianowych w ciele stałym. Przeszukiwanie bazy CSD pod kątem struktur, w których obecna jest benzamidyna zaowocowało dużą liczbą wyników. Wśród nich znalazły się kompleksy z różnymi kwasami karboksylowymi,^{103,111,112} ale również kompleksy z jonami metali.^{113,114} Co ciekawe, nie znalazłam żadnej struktury benzamidyny w kompleksie typu gość-gospodarz.

W przypadku otrzymanego przeze mnie kompleksu CPA5_BNZ zaskakujące okazało się ułożenie cząsteczki gościa wewnątrz luki makrocyklicznej. Wbrew oczekiwaniom cząsteczka BNZ nie jest zaangażowana w wiązania wodorowe między grupą amidynową a grupami COOH/COO⁻. Najbardziej konkurencyjny okazał się synton typu N–H⋯π pomiędzy grupą amidynową cząsteczki gościa a pierścieniami aromatycznymi wewnętrznych ścian cząsteczki CPA5. W związku z tym grupy karboksylowe i aniony karboksylanowe sąsiadujących cząsteczek CPA5 tworzą sieć wiązań wodorowych typu O–H⋯O.

4.3 Kompleksy CPA5 z pochodnymi guanidyny

Drugą grupą funkcyjną, która może tworzyć konkurencyjne syntony supramolekularne z grupami karboksylowymi CPA5 jest grupa guanidynowa. Pochodne guanidyny, podobnie jak pochodne amidyny, ulegają protonowaniu w obecności nawet słabych zasad. Jedna grupa guanidynowa może być potencjalnym donorem aż 6 wiązań wodorowych, zarówno cyklicznych w geometrii d_{2a2} jak i pojedynczych w geometrii d_{1a1} (Rysunek 103).

Użyłam dwóch pochodnych: aleksydyny oraz fenforminy. Oba związki w swojej budowie zawierają grupę *bis*-guanidynową czyli połączone dwie grupy guanidynowe. Fenformina, posiadająca jedną grupę *bis*, może być donorem 11 wiązań wodorowych, natomiast aleksydyna, w cząsteczce której znajdują się dwie takie grupy, może potencjalnie tworzyć ich aż 20. W związku z tym, spodziewałam się otrzymania kompleksów inkluzyjnych CPA5 z fenforminą i aleksydyną oraz bogatej sieci wiązań wodorowych wspomaganych ładunkiem między grupami guanidynowymi a grupami karboksylowymi i anionami karboksylanowymi.



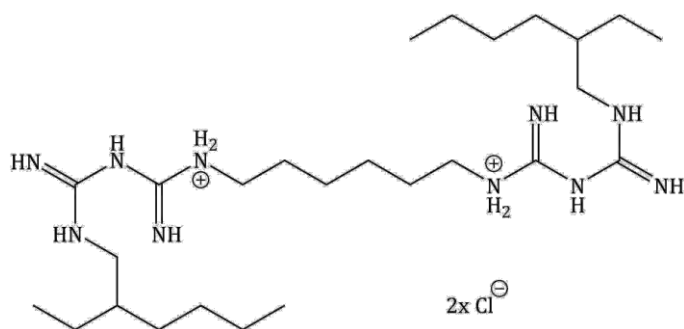
Rysunek 103. Syntony supramolekularne pomiędzy grupą guanidynową, a grupami karboksylowymi i anionami karboksylanowymi.

4.3.1 Struktura krystaliczna CPA5 z aleksydyną (CPA5_ALX)

Poniżej opisałam szczegóły procesu krystalizacji i udokładniania oraz przedstawiłam dokładną analizę struktury kompleksu CPA5_ALX.

Protokół krystalizacji

3 mg CPA5 rozpuściłam w 1 ml mieszaniny rozpuszczalników H₂O/EtOH (stosunek objętościowy 1:1). 1,5 mg chlorku aleksydyny (Rysunek 104) rozpuściłam w 0,4 ml etanolu. Następnie do roztworu CPA5 powoli doleżałam roztwór gościa. Otrzymany układ zmętniał. Po 5 dniach pojawiły się bezbarwne kryształy pokroju igły o wymiarach odpowiednich do przeprowadzenia pomiaru dyfrakcyjnego (Rysunek 105).



Rysunek 104. Wzór strukturalny chlorku aleksydyny.



Rysunek 105. Zdjęcie kryształów kompleksu CPA5_ALX.

Szczegóły procesu udokładniania struktury CPA5_ALX

Zastosowany model złożony z sumarycznie połowy cząsteczki CPA5, połowy cząsteczki ALX i 5 cząsteczek wody, zawiera jedną nieuporządkowaną grupę karboksylową, dwa nieuporządkowane łańcuchy alifatyczne i grupę metylową aleksydyny oraz 6 cząsteczek wody. Obsadzenia nieuporządkowanych grup karboksylowych, cząsteczek wody i etanolu zebrałam w tabeli A7. W przypadku cząsteczki gościa: łańcuch alifatyczny C1X–C4X oraz grupę metylową C7X udokładniłam z obsadzeniem 0.51 dla pozycji X oraz 0.49 dla pozycji Y, natomiast łańcuch C11X–C16X z obsadzeniem 0.5 (ze względu na obecność środka symetrii).

W przypadku nieuporządkowanego, środkowego łańcucha alifatycznego aleksydyny zastosowałam ograniczenie DFIX na odległości C–C między atomami węgla fragmentu C14X–C16X w celu zachowania odpowiedniej długości 1.524 Å.⁸⁸ Obie pozycje cząsteczek etanolu udokładniałam z izotropowymi czynnikami temperaturowymi. Podstawowe dane krystalograficzne omawianej struktury znajdują się w Tabeli 11.

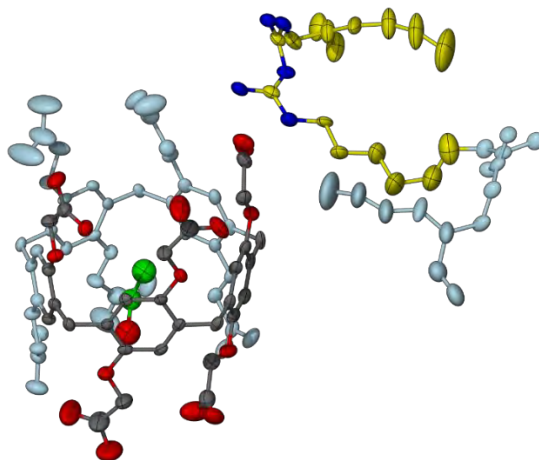
Tabela 11. Dane krystalograficzne i parametry udokładniania struktury CPA5_ALX.

0.5(C₅₅H₄₈O₃₀·C₂₆H₅₈N₁₀·C₂H₆O)·5H₂O		
Układ krystalograficzny	tetragonalny	
Grupa przestrzenna	<i>P</i> 4 ₂ / <i>nbc</i>	
<i>a</i> / Å	30.6870(5)	
<i>b</i> / Å	30.6870(5)	
<i>c</i> / Å	23.4392(6)	
<i>α</i> / °	90	
<i>β</i> / °	90	
<i>γ</i> / °	90	
<i>V</i> / Å ³	22072.5(9)	
<i>Z</i>	16	
<i>T</i> / K	100	
<i>ρ</i> / cm ⁻³	1.159	
<i>μ</i> (CuKα) / mm ⁻¹	0.788	
<i>θ</i> _{max} / °	63.7	
Refleksy zmierzone	39152	
Refleksy niezależne	9080	
Liczba parametrów	722	
<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	<i>R</i>	0.1431
	<i>wR</i>	0.3479
Wszystkie refleksy	<i>R</i>	0.2213
	<i>wR</i>	0.3943
<i>GooF</i>	1.035	
<i>Gęstość resztkowa</i>	0.807; -0.472	

Analiza struktury kompleksu CPA5_ALX

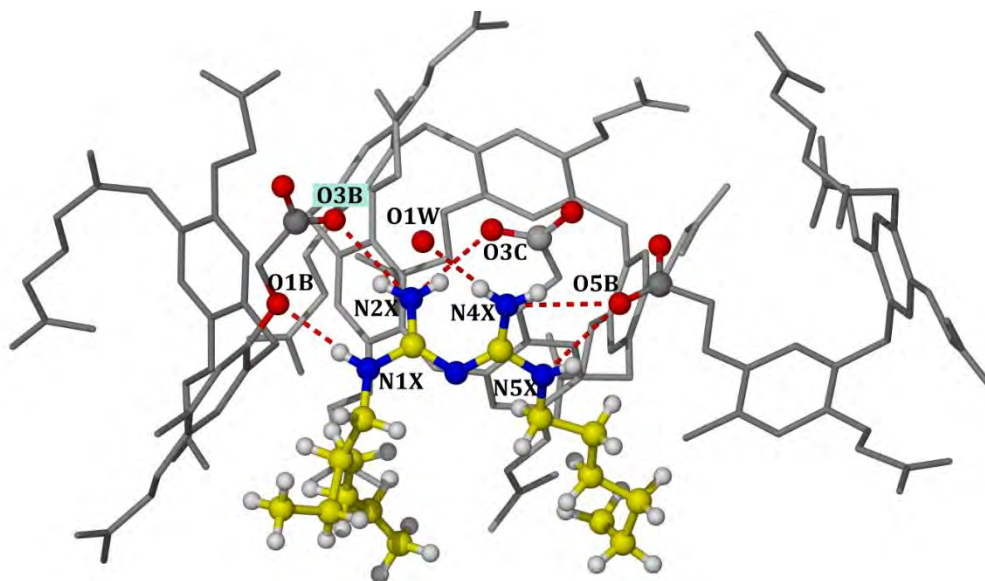
W wyniku przeprowadzonej krystalizacji otrzymałam kompleks o wzorze 0.5(C₅₅H₄₈O₃₀·C₂₆H₅₈N₁₀·C₂H₆O)·5H₂O (CPA5_ALX). Pomiar dyfrakcyjny na monokryształach pokazał, że kompleks ten krystalizuje w układzie krystalograficznym tetragonalnym, w grupie przestrzennej *P*4₂/*nbc*. Część asymetryczna składa się z połowy dwuanionu karboksylowanego pillar[5]arenu, połowy dwukationu aleksydyny (ALX), połowy cząsteczki etanolu oraz 5 cząsteczek wody (Rysunek 106). Wnętrze luki makrocyclicznej CPA5 zajmuje etanol

oraz cząsteczki wody O4W i O4WV. Aleksydyna, znajdująca się poza luką, przyjmuje zwiniętą konformację, przypominającą literę S. Oba końce cząsteczki są do siebie przeciwległe.



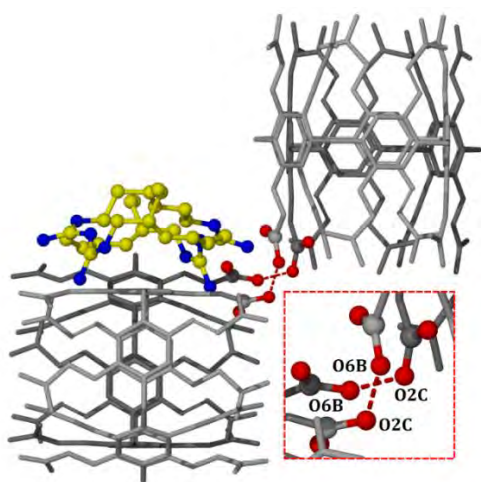
Rysunek 106. Część asymetryczna kompleksu CPA5_ALX z uwzględnieniem czynników temperaturowych z prawdopodobieństwem 50%. Pominięto atomy wodoru oraz cząsteczki wody dla przejrzystości rysunku. Kolorem błękitnym zaznaczono części CPA5 i ALX uzyskane w wyniku działania dwukrotnej osi symetrii.

Jedna grupa bis-guanidynowa ALX zaangażowana jest w tworzenie sześciu wiązań wodorowych typu N–H···O z trzema cząsteczkami CPA5 i jedną cząsteczką wody (Rysunek 107). Atomy N1X i N2X zaangażowane są w tworzenie wiązań wodorowych typu d_{2a_2} z atomami tlenu O1B i O3B, ponadto atom N2X oraz atom N4X tworzą wiązania typu d_{1a_1} odpowiednio z atomem tlenu O3C oraz cząsteczką wody O1W. Atomy N4X i N5X oddziałują z atomem tlenu O5B wiązaniem typu d_{2a_1} . Długości omawianych wiązań mieszczą się w zakresie 2.835(9) - 2.982(8) Å (Tabela I27).

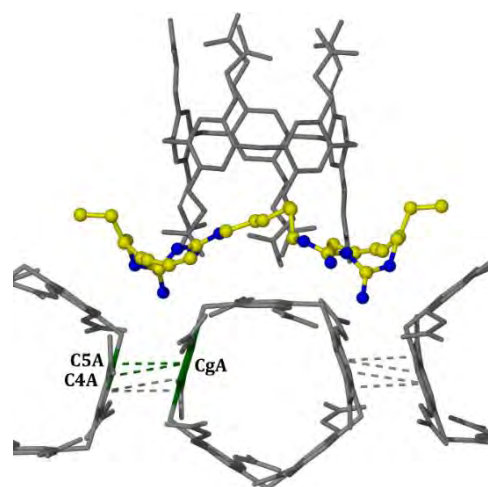


Rysunek 107. Przedstawienie wiązań typu N–H···O tworzonych przez grupę bis-guanidynową cząsteczki ALX z grupami karboksylowymi 3 cząsteczek CPA5 i jedną cząsteczką wody, O1W.

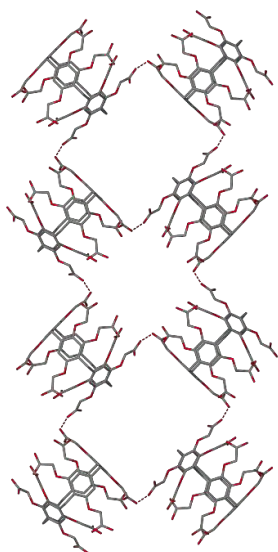
Obecność dużej cząsteczki gościa poza luką makrocykliczną, która jest zaangażowana w tworzenie wiązań wodorowych typu N–H···O z cząsteczkami gospodarza wymusza na CPA5 specyficzne ułożenie. Cząsteczki CPA5 sąsiadujące ze sobą grupami karboksylowymi są obrócone wobec siebie o 90° i połączone silnym wiązaniem wodorowym typu O–H···O o długości 2.486(9) Å (Rysunek 108), pomiędzy atomami tlenu O2C i O6C grup karboksylowych wyniku czego tworzą sieć wiązań (Rysunek 110). Jest to jedyne wiązanie wodorowe między grupami karboksylowymi obecne w strukturze kompleksu. Co więcej, jego długość zgodnie z Tabelą 2 wskazuje na synton COOH–COO⁻. Dodatkowo CPA5 sąsiadujące ze sobą ścianami tworzą oddziaływania typu $\pi\cdots\pi$ pomiędzy centroidem CgA a pojedynczymi atomami pierścienia sąsiedniej cząsteczki pillar[5]arenu (Rysunek 109). Długości tych wiązań wynoszą 3.604 i 3.846 Å (Tabela I28). W wyniku opisanego wzajemnego ułożenia cząsteczek zarówno gościa jak i gospodarza, w strukturze przestrzennej kryształu powstają kanały wypełnione rozpuszczalnikiem. Kanały rozpuszczalnikowe, ograniczone grupami karboksylowymi CPA5, połączone są mniejszymi kanałami przechodzącymi przez wnętrze luki makrocyklicznej cząsteczek gospodarza, a ich objętość zajmuje aż 25,5% całej objętości kryształu. Upakowanie cząsteczek kompleksu CPA5_ALX przedstawiłam na Rysunku 111.



Rysunek 108. Przedstawienie wiązania wodorowego typu O–H···O tworzonego przez sąsiednie cząsteczki pillar[5]arenu.



Rysunek 109. Oddziaływania $\pi\cdots\pi$ (kolor zielony) między sąsiednimi cząsteczkami CPA5. Kolorem szarym zaznaczono oddziaływania powtórzone na skutek działania elementów symetrii.

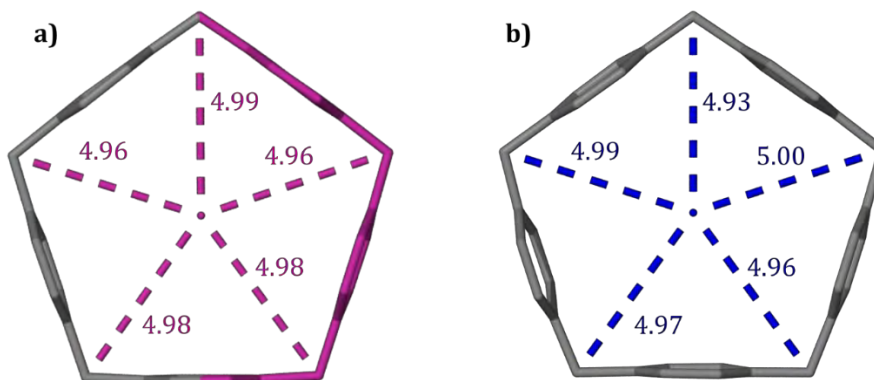


Rysunek 110. Sieć wiązań wodorowych typu $O-H\cdots O$ tworzonych przez cząsteczki CPA5.



Rysunek 111. Upakowanie kompleksu CPA5_ALX w sieci krystalicznej. Rzut wzdłuż osi krystalograficznej c . Kolorem zielonym zaznaczyłam kanały rozpuszczalnika.

Porównanie konformacji cząsteczki CPA5 kompleksu CPA5_ALX (Rysunek 112) w odniesieniu do opisanego w literaturze kompleksu pillar[5]arenu z etanolem⁴⁵ pokazało, że pięciokątna luka makrocykliczna zachowuje kształt zbliżony do kształtu pięciokąta foremnego.



Rysunek 113. Porównanie konformacji cząsteczek CPA5 kompleksów a) CPA5_ALX i b) CPA5_EtOH. Odległości między atomami węgla mostków metylenowych CPA5 a centroidem wyznaczonym po tych samych atomach zostały podane w Å.

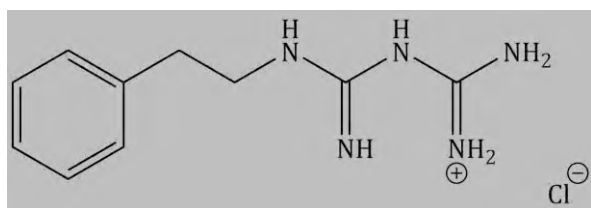
4.3.2 Struktura krystaliczna CPA5 z fenforminą (CPA5_PHN)

Poniżej opisałam szczegóły procesu krystalizacji i udokładniania oraz przedstawiłam dokładną analizę struktury kompleksu CPA5_PHN.

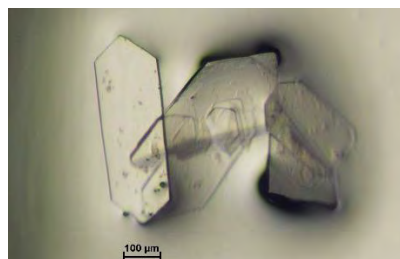
Protokół krystalizacji

0,5 mg CPA5 rozpuściłam w 1 ml mieszaniny rozpuszczalników $H_2O/EtOH$ (stosunek objętościowy 1:1). 0,95 mg chlorku fenforminy (Rysunek 113) rozpuściłam w 0,3 ml mieszaniny rozpuszczalników. Następnie do roztworu CPA5 powoli dolałam roztwór gościa.

Po miesiącu pojawiły się bezbarwne kryształy o pokroju sześciokątnej płytki o wymiarach odpowiednich do przeprowadzenia pomiaru dyfrakcyjnego (Rysunek 114).



Rysunek 113. Wzór strukturalny chlorku fenforminy.



Rysunek 114. Zdjęcie kryształów kompleksu CPA5_PHN.

Szczegóły procesu udokładniania struktury CPA5_PHN

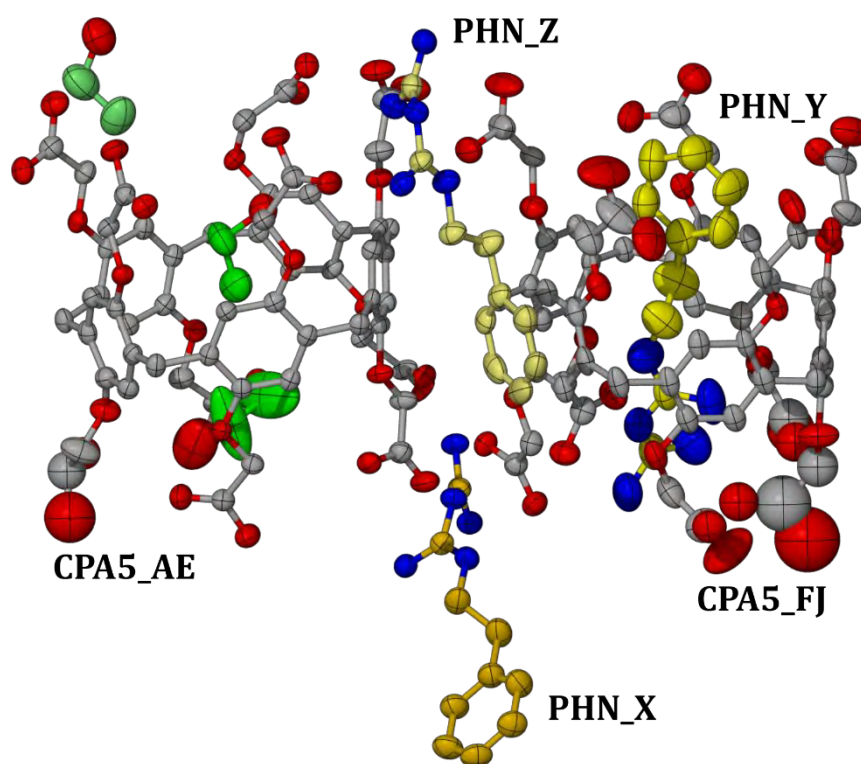
Zastosowany model złożony sumarycznie z dwóch cząsteczek CPA5, trzech cząsteczek PHN (X, Y i Z), trzech cząsteczek etanolu i 19 cząsteczek wody, zawiera pięć nieuporządkowanych grup karboksylowych oraz 16 cząsteczek wody. Ich obsadzenia zebrałam w tabeli A8. Podstawowe dane krystalograficzne omawianej struktury znajdują się w Tabeli 12.

Tabela 12. Dane krystalograficzne i parametry udokładniania struktury CPA5_PHN.

C₅₅H₄₈O₃₀·C₅₅H₄₉O₃₀·3C₉H₁₆N₅·3C₂H₆O·19H₂O		
Układ krystalograficzny	jednoskośny	
Grupa przestrzenna	P 2₁/c	
<i>a</i> / Å	24.3097(6)	
<i>b</i> / Å	21.6088(3)	
<i>c</i> / Å	33.9491(9)	
<i>α</i> / °	90	
<i>β</i> / °	104.849(3)	
<i>γ</i> / °	90	
<i>V</i> / Å³	17238.0(7)	
<i>Z</i>	4	
<i>T</i> / K	100	
<i>ρ</i> / cm⁻³	1.323	
<i>μ</i>(CuKα) / mm⁻¹	0.939	
<i>θ</i>_{max} / °	66.8	
Refleksy zmierzone	110435	
Refleksy niezależne	30225	
Liczba parametrów	2146	
<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	<i>R</i>	0.1221
	<i>wR</i>	0.3121
Wszystkie refleksy	<i>R</i>	0.1973
	<i>wR</i>	0.3607
<i>GooF</i>	0.998	
Gęstość reszkowa	1.003; -0.588	

Analiza struktury kompleksu CPA5_PHN

W wyniku przeprowadzonej krystalizacji otrzymałam kompleks o wzorze $C_{55}H_{48}O_{30} \cdot C_{55}H_{49}O_{30} \cdot 3C_9H_{16}N_5 \cdot 3C_2H_6O \cdot 19H_2O$ (CPA5_PHN). Pomiar dyfrakcyjny na monokryształu pokazał, że kompleks ten krystalizuje w układzie krystalograficznym jednoskośnym, w grupie przestrzennej $P2_1/c$. Część asymetryczna składa się z jednego dwuanionu i jednego monoanionu karboksylowanego pillar[5]arenu, trzech kationów fenforminy (PHN), trzech cząsteczek etanolu oraz 19 cząsteczek wody (Rysunek 115). Wnętrze luki makrocyklicznej CPA5_AE zajmują dwie cząsteczki etanolu, natomiast luka CPA5_EJ zajmowana jest przez cząsteczkę fenforminy PHN_Y. Pozostałe dwie cząsteczki gościa (PHN_X i Z) oraz trzecia cząsteczka etanolu znajdują się poza lukami makrocyklicznymi.



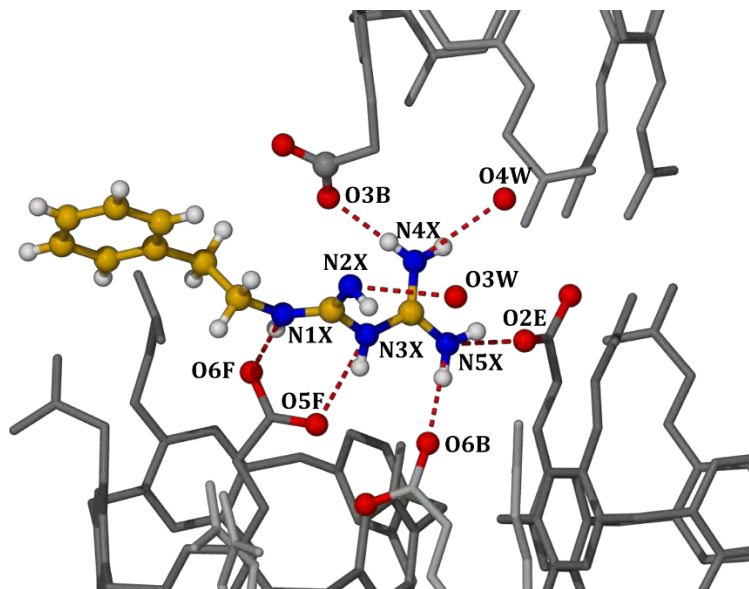
Rysunek 115. Część asymetryczna kompleksu CPA5_PHN z uwzględnieniem czynników temperaturowych z prawdopodobieństwem 50%. Pominięto atomy wodoru oraz cząsteczki wody dla przejrzystości rysunku.

Cząsteczki fenforminy zaangażowane są w tworzenie wiązań wodorowych typu $N-H \cdots O$ zarówno z sąsiednimi cząsteczkami CPA5, jak i z otaczającymi je cząsteczkami wody. Szczegóły wiązań wodorowych tworzonych przez cząsteczki PHN_X, PHN_Y i PHN_Z opisałam poniżej.

Wiązania wodorowe tworzone przez cząsteczkę PHN_X

Cząsteczka PHN_X tworzy wiązania wodorowe z czterema cząsteczkami CPA5 i 2 cząsteczkami wody, O3W i O4W (Rysunek 116). Atomy N1X i N3X zaangażowane są

w wiązanie wodorowe typu d_{2a_2} z atomami tlenu grupy C11F–O5F(O6F), podczas gdy pozostałe atomy azotu tworzą wiązania typu d_{1a_1} : N2X z cząsteczką wody O3W, N4X z atomem O3B i cząsteczką wody O4W, a N5X z atomami tlenu O2E i O6B. Długości tych wiązań mieszczą się w zakresie 2.70(2) – 2.94(6) Å (Tabela I29).

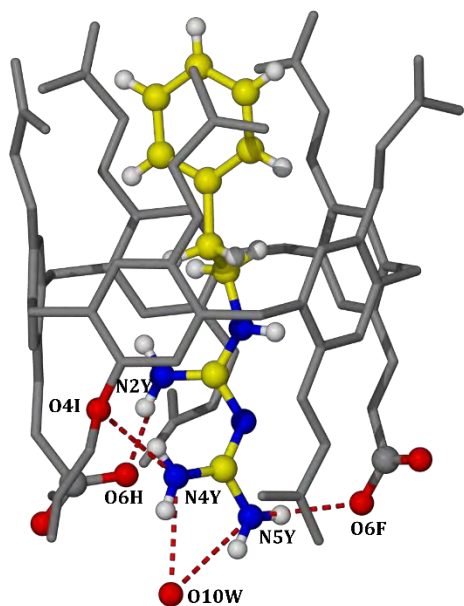


Rysunek 116. Przedstawienie wiązań typu $N-H\cdots O$ tworzonych przez cząsteczkę PHN_X z grupami karboksylowymi 4 cząsteczek CPA5 i dwiema cząsteczkami wody, O3W i O4W.

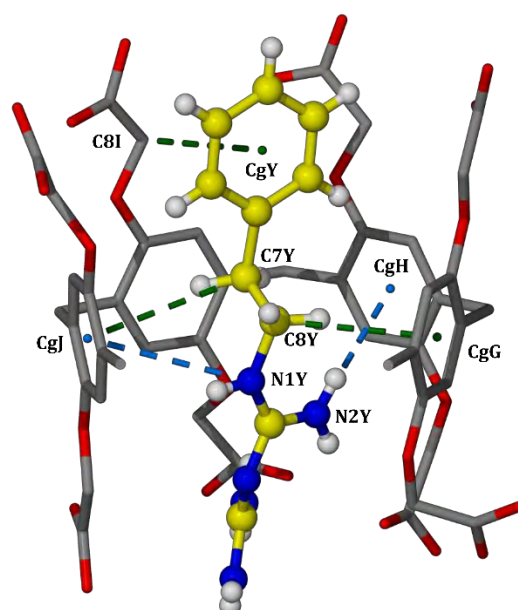
Wiązania wodorowe tworzone przez cząsteczkę PHN_Y

Cząsteczka PHN_Y tworzy wiązania wodorowe z jednym CPA5, w luce którego jest zainkludowana, oraz z 1 cząsteczką wody (Rysunek 117). Atomy azotu N2Y, N4Y oraz N5Y są donorami wiązań wodorowych typu d_{1a_1} dla atomów tlenu O6H, O4I oraz O6F. Ponadto atomy N4Y i N5Y tworzą wiązanie typu d_{2a_1} z cząsteczką wody O10W. Odległości wiązań wodorowych mieszczą się w zakresie 2.86(2) – 3.13(1) Å (Tabela I30).

Zainkludowana cząsteczka PHN_Y stabilizowana jest oddziaływaniami $N-H\cdots\pi$ i $C-H\cdots\pi$ (Rysunek 118). Oddziaływania typu $N-H\cdots\pi$ powstają między atomami azotu grupy guanidynowej (N1Y i N2Y) a ścianami macierzystego pillar[5]arenu. Odległości między tymi atomami, a centroidami CgJ i CgH wynoszą 3.745 Å i 3.675 Å. Natomiast oddziaływania $C-H\cdots\pi$ powstają między atomami C7Y i C8Y łańcucha alifatycznego PHN_Y a najbliższymi ścianami macierzystego CPA5 (ich długości mieszczą się w zakresie 3.505-3.835 Å) oraz między grupą metylenową pillar[5]arenu a pierścieniem aromatycznym PHN_Y (odległość wyznaczona między atomem węgla C8I a centroidem fenforminy wynosi 3.887 Å). Parametry opisanych oddziaływań są zebrane w Tabeli I31.



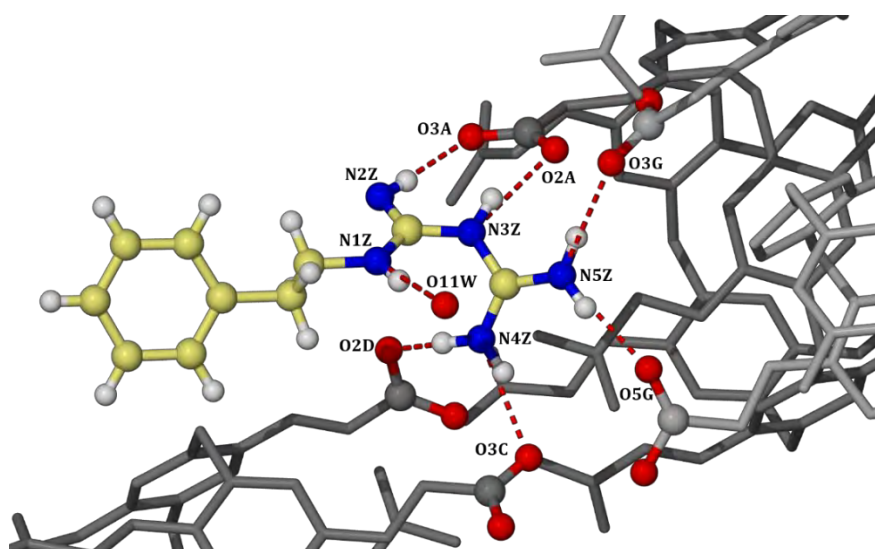
Rysunek 117. Przedstawienie wiązań typu $N-H\cdots O$ tworzonych przez cząsteczkę PHN_Y z atomami tlenu cząsteczki CPA5 i jedną cząsteczką wody, O10W.



Rysunek 118. Oddziaływania $C-H\cdots\pi$ (kolor zielony) oraz $N-H\cdots\pi$ (kolor niebieski), pomiędzy cząsteczką PHN_Y a macierzystym CPA5.

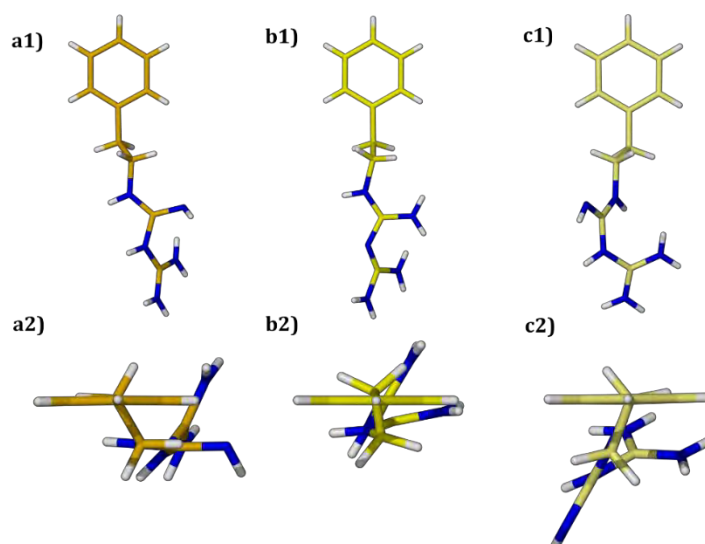
Wiązania wodorowe tworzone przez cząsteczkę PHN_Z

Cząsteczka PHN_Z tworzy wiązania wodorowe z czterema sąsiednimi cząsteczkami CPA5 i 1 cząsteczką wody (Rysunek 119). Atomy N2Z i N3Z zaangażowane są w wiązanie typu d_2a_2 z atomami tlenu grupy karboksylowej C9A–O2A(O3A), natomiast pozostałe atomy azotu w 5 wiązań wodorowych o geometrii d_1a_1 z atomami tlenu O2D, O3C, O3G i O5G oraz cząsteczką wody O11W. Długości tych wiązań mieszczą się w zakresie 2.75(8) – 2.861(7) Å (Tabela I32).



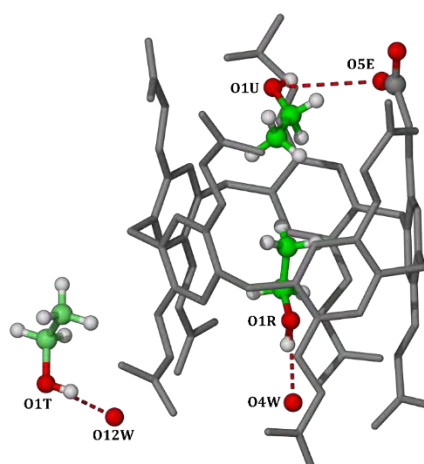
Rysunek 119. Przedstawienie wiązań $N-H\cdots O$ tworzonych przez cząsteczkę PHN_Z z grupami karboksylowymi 4 cząsteczek CPA5 i jedną cząsteczką wody, O11W.

Ze względu na położenie cząsteczek fenforminy w strukturze przyjmują one różne konformacje. Zainkludowana cząsteczka PHN_Y przyjmuje kształt liniowy, dostosowując go do wnętrza luki makrocyklicznej (Rysunek 120b). Natomiast grupy amidynowe cząsteczek PHN_X i PHN_Z (Rysunek 120a i 120c), zachowujących również liniową konformację, wyginają się poza płaszczyznę pierścienia aromatycznego umożliwiając tym samym tworzenie licznych wiązań wodorowych z cząsteczkami wody i grupami karboksylowymi CPA5.



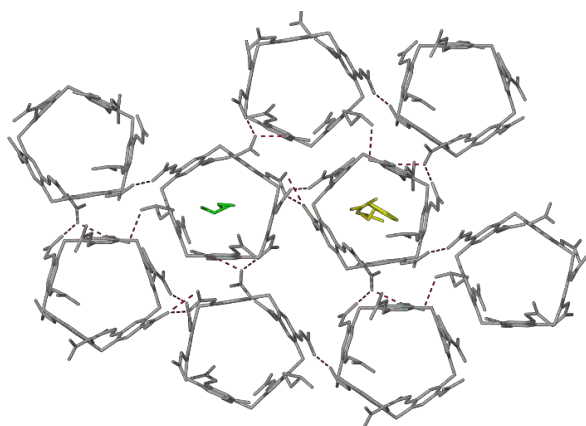
Rysunek 120. Konformacje cząsteczek fenforminy kompleksu CPA5_PHN: a) PHN_X, b) PHN_Y i c) PHN_Z. Cząsteczki przedstawiono w dwóch rzutach: 1) w płaszczyźnie pierścienia aromatycznego i 2) wzdłuż płaszczyzny pierścienia aromatycznego.

Obecne w strukturze cząsteczki etanolu tworzą trzy wiązania wodorowe typu O–H...O, które mieszczą się w zakresie 2.55(6) – 2.741(9) Å (Tabela I33). Wiązania te powstają między atomami tlenu cząsteczek etanolu a atomem O5D grupy karboksylowej oraz cząsteczkami wody O4W i O12W (Rysunek 121).

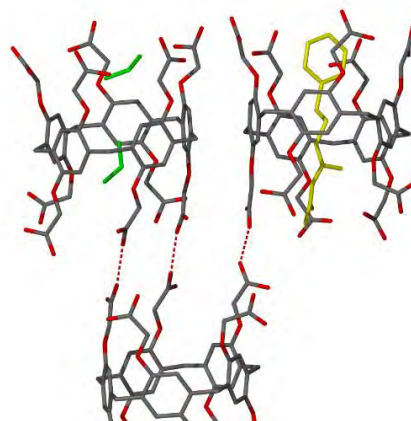


Rysunek 121. Przedstawienie wiązań wodorowych typu O–H...O tworzonych przez cząsteczki etanolu.

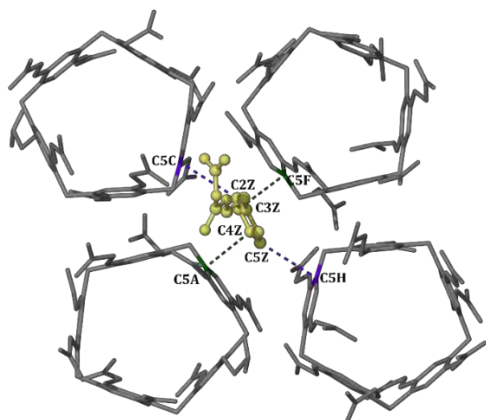
Bilans ładunku oparty na obecności trzech monokationów PHN sugeruje deprotonację sumarycznie trzech grup karboksylowych przypadających na obie cząsteczki CPA5. Cząsteczki pillar[5]arenu oddziałują ze sobą za pomocą wiązań wodorowych typu O–H \cdots O (Tabela I34). Większość z nich odpowiada za ułożenie cząsteczek gospodarza w orientacji *bok do boku* (Rysunek 122). Natomiast dwa najkrótsze wiązania wodorowe odpowiadają za oddziaływanie sąsiednich cząsteczek CPA5 w orientacji *obrzeże do obrzeża* (Rysunek 123). Zgodnie z Tabelą 2 ich długości 2.506(7) Å oraz 2.515(7) Å odpowiadają syntonom COOH–COO $^-$. Wiązania wodorowe, których długości mieszczą się w zakresie 2.590(6) – 3.02(2) Å to syntony COOH–COOH. Ponadto sąsiadujące ze sobą cząsteczki CPA5 tworzą oddziaływania typu $\pi\cdots\pi$ oraz C–H $\cdots\pi$. Długości tych oddziaływań zebrałam w Tabeli I35. Dodatkowo między cząsteczkami CPA5 znajdują się cząsteczki PHN_Z, które biorą udział w powstawaniu oddziaływań $\pi\cdots\pi$ (3.33(1) – 3.56(1) Å) i C–H $\cdots\pi$ (3.654() – 3.691() Å), Tabela I36, co przedstawiłam na Rysunku 124. Sąsiadujące ze sobą cząsteczki CPA5 i PHN_Y tworzą hydrofobowe warstwy w płaszczyźnie *a-b*.



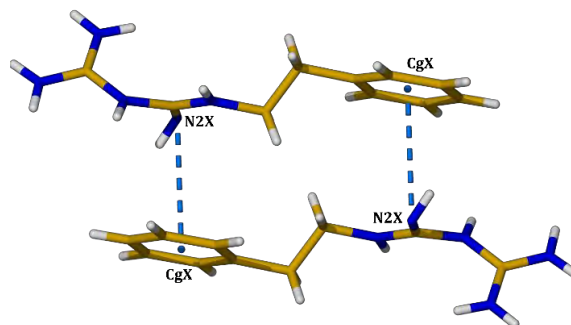
Rysunek 122. Wiązania wodorowe typu O–H \cdots O odpowiedzialne za ułożenie pillar[5]arenów w orientacji bok do boku.



Rysunek 123. Wiązania wodorowe typu O–H \cdots O odpowiedzialne za ułożenie pillar[5]arenów w orientacji obrzeże do obrzeża.

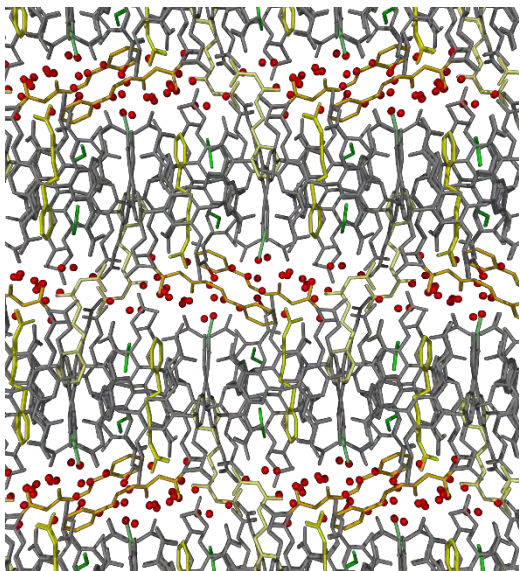


Rysunek 124. Oddziaływania $\pi\cdots\pi$ (kolor zielony) oraz $C-H\cdots\pi$ (kolor fioletowy), pomiędzy pierścieniem aromatycznym cząsteczki PHN_Z a sąsiednimi cząsteczkami CPA5. Część oddziaływań pominięto dla przejrzystości rysunku.

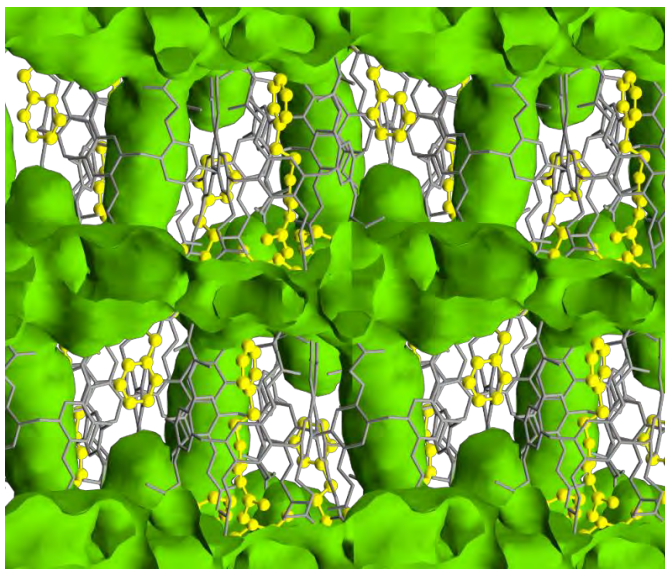


Rysunek 125. Oddziaływanie typu $N-H\cdots\pi$ między cząsteczkami PHN_X, na które działa środek symetrii.

Hydrofobowe warstwy są ułożone na przemian z warstwami hydrofilowymi (Rysunek 126). W warstwach hydrofilowych znajdują się cząsteczki rozpuszczalnika, grupy guanidynowe PHN_Y oraz cząsteczki PHN_X, które tworzą oddziaływanie $N-H\cdots\pi$ (Rysunek 125). Odległość między atomem N2X, a centroidem CgX wynosi 3.503 Å. Warstwy połączone są ze sobą kanałami rozpuszczalnikowymi przechodzącymi przez luki makrocykliczne połowy cząsteczek CPA5, co obrazuje Rysunek 127. Rozpuszczalnik obecny w strukturze zajmuje aż 23.7 % objętości kryształu.

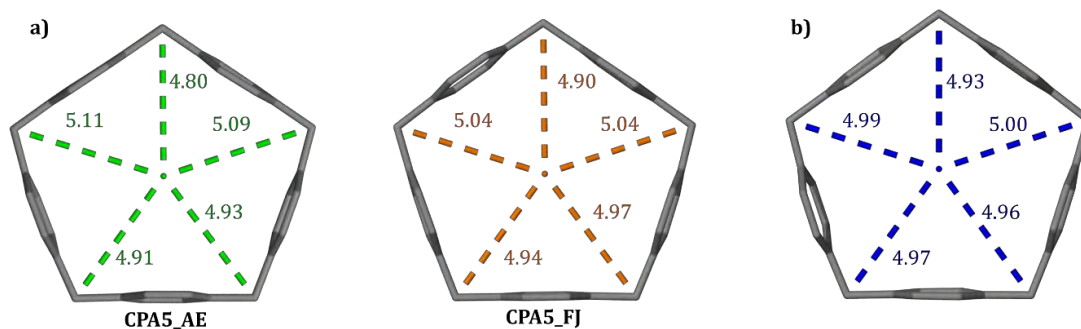


Rysunek 126. Upakowanie kompleksu CPA5_PHN w sieci krystalicznej. Rzut wzdłuż osi krystalograficznej a.



Rysunek 127. Przedstawienie kanałów rozpuszczalnika w strukturze kompleksu CPA5_PHN.

Analiza odległości między węglami mostków metylenowych CPA5 a centroidem wyznaczonym po tych samych atomach węgla wykazała, że jedynie cząsteczka CPA5_AE uległa spłaszczeniu, natomiast w przypadku CPA5_FJ odległości te zostały zachowane (Rysunek 128).

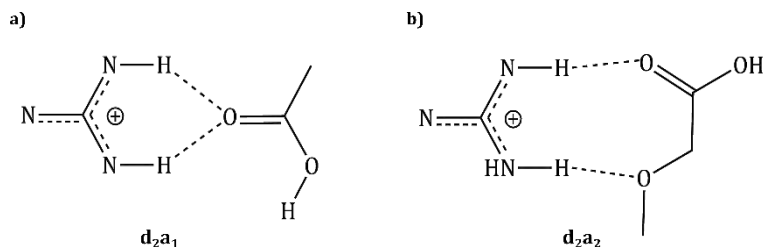


Rysunek 128. Porównanie konformacji cząsteczek CPA5 kompleksów a) CPA5_PHN, gdzie CPA5_AE to cząsteczka, w której zainkludowany jest etanol, a CPA5_FJ to cząsteczka, w luce której zainkludowana jest PHN_Y i b) CPA5_EtOH. Odległości między atomami węgla mostków metylenowych CPA5 a centroidem wyznaczonym po tych samych atomach węgla zostały podane w Å.

4.3.3 Kompleksy CPA5 z pochodnymi guanidyny – dyskusja wyników

W wyniku kompleksowania CPA5 pochodnymi guanidyny otrzymałam dwie struktury krystaliczne: z aleksydyną (CPA5_ALX) oraz z fenforminą (CPA5_PHN). Analiza wiązań wodorowych między grupami guanidynowymi a karboksylowymi wykazała pojawienie się nie tylko przewidywanych, ale również dwóch dodatkowych syntonów. Pierwszy z nich

to wiązanie wodorowe w geometrii d_{2a_1} , gdzie atom tlenu grupy karboksylowej jest akceptorem tego wiązania (Rysunek 129a). Drugie zaś to oddziaływanie w geometrii d_{2a_2} , gdzie akceptorami wiązania wodorowego są atom tlenu grupy COOH oraz atom tlenu przyłączony do pierścienia aromatycznego (Rysunek 129b).



Rysunek 129. Syntony supramolekularne pomiędzy grupą guanidynową a a) grupą karboksylową CPA5 lub b) atomem tlenu grupy COOH oraz atomem tlenu przyłączonym do pierścienia aromatycznego.

Kompleks CPA5_ALX okazał się nie być kompleksem inkluzyjnym. Cząsteczka aleksydyny jest za duża, aby wejść do luki makrocyklicznej. Co ciekawe, przyjmuje ona kształt litery S, której oba końce skierowane są w przeciwnych kierunkach. Na dzień pisania rozprawy jest to pierwsza struktura krystaliczna cząsteczki ALX. Świadczy o tym brak wyników wyszukiwania zarówno w bazie CSD jak i PBD. Lokalizacja cząsteczki gościa oraz tworzenie przez nią wielu wiązań wodorowych z cząsteczkami CPA5 wymusza wyjątkowo specyficzny układ cząsteczek samego pillar[5]arenu, niespotykanego w innych jego układach. Cząsteczki CPA5 sąsiadujące ze sobą grupami karboksylowymi są obrócone wobec siebie o 90° i połączone wiązaniem wodorowym typu $O-H\cdots O$. Jest to jedyne wiązanie pomiędzy grupami karboksylowymi, a jego długość (2.49 Å) świadczy o obecności syntonu $COOH-COO^-$. Takie ułożenie cząsteczek CPA5 skutkuje ograniczeniem możliwości powstawania wiązań wodorowych typu $O-H\cdots O$ między grupami karboksylowymi.

Użycie znacznie mniejszej cząsteczki fenforminy jako gościa doprowadziło do uzyskania równie ciekawego układu. Kompleks CPA5_PHN jest przykładem kompleksu mieszanego: luka makrocykliczna jednego CPA5 zajmowana jest przez cząsteczkę PHN, natomiast drugiego przez dwie cząsteczki etanolu. Pozostałe dwie fenforminy znajdują się poza luką makrocykliczną. Wszystkie trzy cząsteczki gościa przyjmują konformację liniową, z grupą guanidynową mniej lub bardziej wygiętą poza płaszczyznę pierścienia aromatycznego. Dla porównania, w kompleksie PHN z *p*-sulfonatokaliks[4]arenem (C4S)¹¹⁵ znajdują się dwie cząsteczki PHN o dwóch różnych konformacjach – w kształcie litery U, znajdująca się w luce makrocyklicznej gospodarza, oraz liniowa poza luką (Rysunek 130). Wspomniana struktura jest jedyną strukturą krystaliczną kompleksu fenforminy typu gość-gospodarz dostępną w bazie CSD. Poza nią jest również struktura krystaliczna PHN w formie soli chlorkowej¹¹⁶

oraz kompleks z $ZnCl_4^{2-}$.¹¹⁷ Wyszukiwanie w bazie PDB owocuje jednym wynikiem, kompleksem PHN z reduktazą dihydrofolianową *E. Coli*,¹¹⁸ w którym fenformina przyjmuje konformację pośrednią pomiędzy liniową, a tą o kształcie litery U. Porównanie konformacji cząsteczki PHN_X kompleksu CPA5_PHN z wymienionymi powyżej przedstawiłam na Rysunku 131.

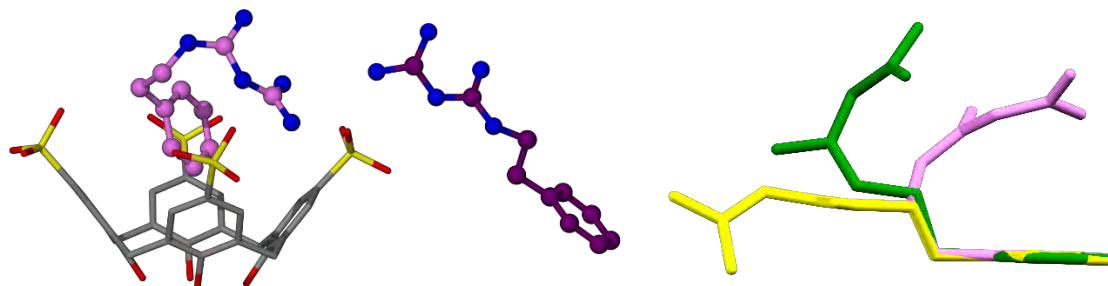


Figure 130. Kompleks *p*-sulfonatokaliks[4]arenu z fenforminą (VAPQUA).

Rysunek 131. Porównanie konformacji fenforminy w kompleksach: CPA5_PHN (cząsteczka PHN_X, kolor żółty), kompleks z reduktazą (kolor zielony, kod PDB:5uih) i kompleks inkluzyjny z C4S (różowy, VAPQUA).

4.4 Kompleksy CPA5 z 1,10-fenantroliną i kationem strontu

Niespodziewane wbudowanie kationu magnezu w strukturę CPA5_MV stało się wskazówką do zbadania potencjalnych możliwości wykorzystania CPA5 jako liganda w kompleksach koordynacyjnych. Dla porównania, udowodniono, że analogi karboksylatokaliks[*n*]arenu są bardzo skuteczne w konstruowaniu polimerów koordynacyjnych o różnych wymiarach i topologiach, dzięki funkcjonalizacji zarówno górnego,¹¹⁹ jak i dolnego obrzeża.¹²⁰

Podczas wyboru kationu metalu zwróciłam uwagę na kation strontu, który potencjalnie może koordynować grupy karboksylowe pillar[5]arenu. Stront jest odpowiednio dużym kationem, aby móc tworzyć wiele wiązań koordynacyjnych^{121,122} i charakteryzuje się liczbą koordynacyjną w zakresie 6 – 12. W związku z tym oczekiwałam otrzymania polimeru koordynacyjnego między CPA5 a Sr^{2+} .

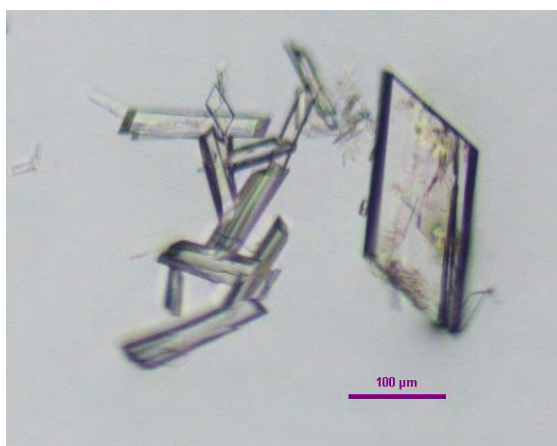
Następnie postanowiłam wybrać taką cząsteczkę gościa, która mogłaby zaburzyć powstawanie ewentualnego polimeru koordynacyjnego. Mój wybór padł na 1,10-fenantrolinę, ponieważ cząsteczka ta jest zbyt duża, aby zostać zainkludowana w luce makrocyklicznej, ale może oddziaływać ze ścianami zewnętrznymi CPA5 przez oddziaływania typu $\pi \cdots \pi$, jak to opisałam w rozdziale 2.5.1.4.

4.4.1 Struktura krystaliczna CPA5 z kationem strontu (CPA5_Sr)

Poniżej opisałam szczegóły procesu krystalizacji i udokładniania oraz przedstawiłam dokładną analizę struktury kompleksu CPA5_Sr.

Protokół krystalizacji

2 mg CPA5 rozpuściłam w 1 ml mieszaniny rozpuszczalników H₂O/EtOH (stosunek objętościowy 1:1). 1.4 mg chlorku strontu rozpuściłam w 0,5 ml wody. Następnie do roztworu CPA5 powoli dolałam roztwór soli. Po tygodniu pojawiły się bezbarwne kryształy o pokroju płytek o wymiarach odpowiednich do przeprowadzenia pomiaru dyfrakcyjnego (Rysunek 132).



Rysunek 132. Zdjęcie kryształów kompleksu CPA5_Sr.

Szczegóły procesu udokładniania struktury CPA5_Sr

Zastosowany model złożony sumarycznie z jednej cząsteczki CPA5, jednego kationu strontu, trzech cząsteczek etanolu i 6,75 cząsteczek wody, zawiera dwie nieuporządkowane grupy karboksylowe, trzy cząsteczki etanolu oraz 9 cząsteczek wody. Parametry obsadzenia nieuporządkowanych fragmentów struktury zebrałam w Tabeli A9. Podstawowe dane krystalograficzne omawianej struktury znajdują się w Tabeli 13.

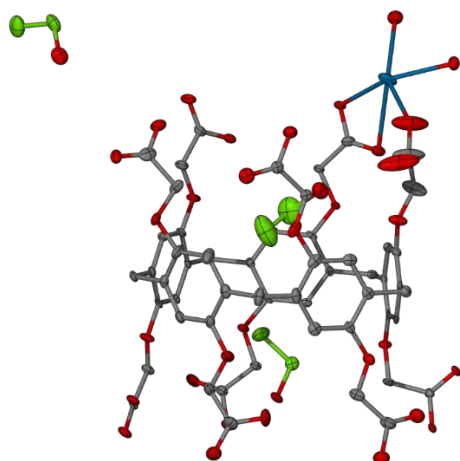
Tabela 13. Dane krystalograficzne i parametry udokładniania struktury CPA_Sr.

C₅₅H₄₈O₃₀Sr·3C₂H₆O·6.75H₂O	
Układ krystalograficzny	trójskośny
Grupa przestrzenna	$P\bar{1}$
$a / \text{Å}$	12.8565(4)
$b / \text{Å}$	13.5028(5)
$c / \text{Å}$	20.6644(6)
$\alpha / ^\circ$	72.641(3)
$\beta / ^\circ$	75.515(2)
$\gamma / ^\circ$	84.414(2)
$V / \text{Å}^3$	3314.1(2)

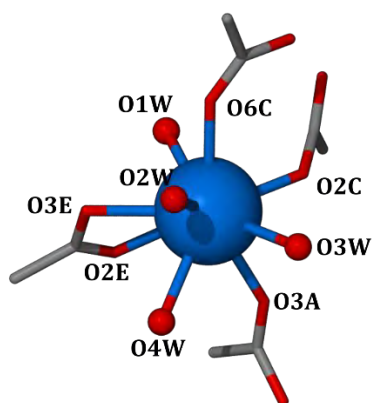
Z	2	
T / K	100	
ρ / cm⁻³	1.540	
$\mu(\text{CuK}\alpha)$ / mm⁻¹	2.059	
$\theta_{\text{max}} / ^\circ$	65.1	
Refleksy zmierzone	20340	
Refleksy niezależne	11238	
Liczba parametrów	1010	
$[I > 2\sigma(I)]$	R	0.0795
	wR	0.1855
Wszystkie refleksy	R	0.0939
	wR	0.1907
GooF	1.078	
Gęstość resztkowa	1.752; -2.496	

Analiza struktury kompleksu CPA5_Sr

W wyniku przeprowadzonej krystalizacji otrzymałam kompleks o wzorze $\text{C}_{55}\text{H}_{48}\text{O}_{30}\text{Sr}\cdot 3\text{C}_2\text{H}_6\text{O}\cdot 6.75\text{H}_2\text{O}$ (CPA5_Sr). Pomiar dyfrakcyjny na monokryształu pokazał, że kompleks ten krystalizuje w układzie krystalograficznym trójskośnym, w grupie przestrzennej $P\bar{1}$. Część asymetryczna składa się z jednego dwuanionu karboksylowego pillar[5]arenu, jednego dwukationu strontu, trzech cząsteczek etanolu oraz 6.75 cząsteczki wody (Rysunek 133). Wnętrze luki makrocyklicznej CPA5 zajmują dwie cząsteczki etanolu, natomiast trzecia znajduje się poza luką. Kation strontu o liczbie koordynacyjnej 9, tworzy wiązania koordynacyjne z pięcioma atomami tlenu grup karboksylowych trzech cząsteczek CPA5 (jeden ligand dwukleszczowy, pochodzący od grupy C9E–O2E(O3E) oraz trzy pojedyncze, O3A, O2C i O6C). Otoczkę koordynacyjną dopełniają cztery cząsteczki wody (Rysunek 134). Długości wiązań koordynacyjnych zebrano w Tabeli I37.



Rysunek 133. Część asymetryczna kompleksu CPA5_Sr z uwzględnieniem czynników temperaturowych z prawdopodobieństwem 50%. Pominięto atomy wodoru oraz cząsteczki wody dla przejrzystości rysunku.

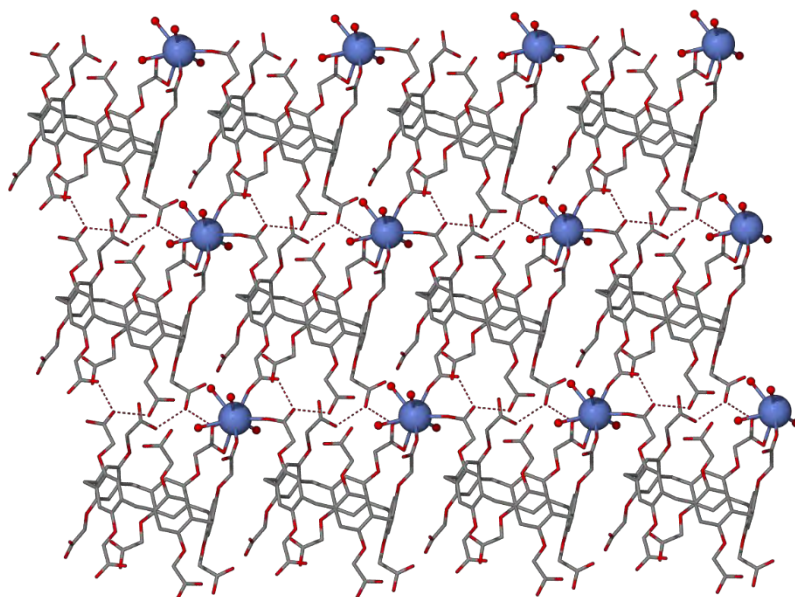


Rysunek 134. Prezentacja otoczki koordynacyjnej kationu strontu.

Dwie grupy karboksylowe: C9E–O2E(O3E) oraz C11C–O5C(O6C) określiłam jako deprotonowane. Pierwsza z nich jest skoordynowana z kationem strontu jako ligand dwukleszczowy, natomiast atom tlenu O2C również należy do otoczki koordynacyjnej Sr1, a drugi atom, O3C jest jedynie akceptorem wiązania wodorowego.

Cząsteczka pillar[5]arenu tworzy pięć wiązań wodorowych typu O–H···O o geometrii d_{1a_1} z czterema sąsiednimi cząsteczkami CPA5. Trzy z nich, mieszczące się w zakresie 2.470(5) – 2.554(5), to syntony COOH–COO[−], natomiast dwa pozostałe o długości 2.640(9) i 2.675(5) odpowiadają syntonom COOH–COOH. Pozostałe grupy karboksylowe zaangażowane są w tworzenie wiązań wodorowych z cząsteczkami wody oraz z cząsteczkami etanolu. Parametry wiązań wodorowych typu O–H···O tworzonych przez grupy karboksylowe oraz cząsteczki etanolu zebrałam w Tabelach I38 i I39.

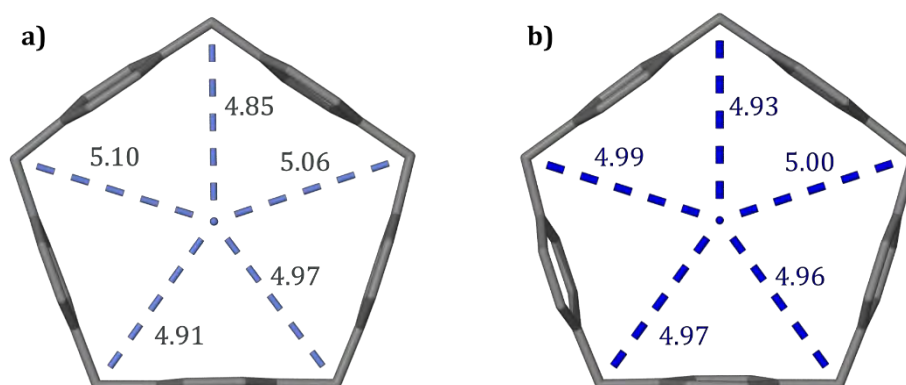
Cząsteczki CPA5 ułożone są w geometrii *obrzeże do obrzeża*. Koordynacja trzech cząsteczek CPA5 przez kation strontu w połączeniu z wiązaniami wodorowymi powoduje tworzenie się dwuwymiarowego polimeru koordynacyjnego w płaszczyźnie *a-b*, co przedstawia Rysunek 135.



Rysunek 135. Polimer koordynacyjny kompleksu CPA5_Sr w płaszczyźnie a-b. Kation strontu przedstawiłam za pomocą opcji spacefill, natomiast wiązania wodorowe przerywaną czerwoną linią. Pominięto cząsteczki rozpuszczalników oraz atomy wodoru dla przejrzystości rysunku.

Dodatkowo, sąsiadujące ze sobą cząsteczki CPA5 tworzą oddziaływania typu C–H \cdots π oraz $\pi\cdots\pi$, ich parametry zebrałam w Tabeli I40.

Pięciokątna cząsteczka CPA5 kompleksu CPA5_Sr w jednym wymiarze uległa niewielkiemu spłaszczeniu (Rysunek 136). Deformacja prawdopodobnie została spowodowana tym, że obecny w strukturze kation strontu tworzy wiązania koordynacyjne z dwiema grupami karboksylowymi sąsiednich ścian tej samej cząsteczki CPA5.



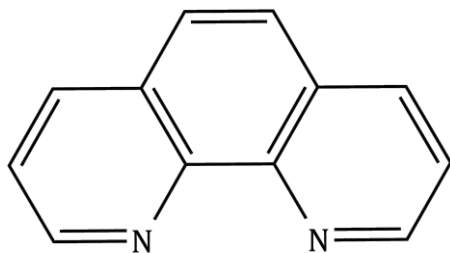
Rysunek 136. Porównanie konformacji cząsteczek CPA5 kompleksów a) CPA5_Sr i b) CPA5_EtOH. Odległości między atomami węgla mostków metylenowych CPA5 a centroidem wyznaczonym po tych samych atomach węgla zostały podane w Å.

4.4.2 Struktura krystaliczna CPA5 z 1,10-fenantroliną i kationem strontu (CPA5_Phen_Sr)

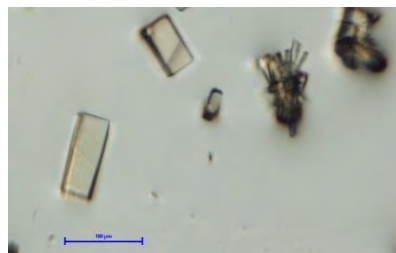
Poniżej opisałam szczegóły procesu krystalizacji i udokładniania oraz przedstawiłam dokładną analizę struktury kompleksu CPA5_Phen_Sr.

Protokół krystalizacji

1 mg CPA5 rozpuściłam w 1 ml mieszaniny rozpuszczalników H₂O/EtOH (stosunek objętościowy 1:1). 0,6 mg 1,10-fenantroliny (Rysunek 137) wraz z 0,7 mg chlorku strontu rozpuściłam w 1 ml tej samej mieszaniny rozpuszczalników. Następnie do roztworu CPA5 powoli dolałam roztwór gościa. Po ponad tygodniu pojawiły się żółtawe kryształy o pokroju bloku o wymiarach odpowiednich do przeprowadzenia pomiaru dyfrakcyjnego (Rysunek 138).



Rysunek 137. Wzór strukturalny 1,10-fenantroliny.



Rysunek 138. Kryształy kompleksu CPA5_Phen_Sr.

Szczegóły procesu udokładniania struktury CPA5_Phen_Sr

Zastosowany model złożony sumarycznie z dwóch cząsteczek CPA5, czterech kationów Sr²⁺, jednej cząsteczki 1,10-fenantroliny (Phen), dwóch cząsteczek etanolu i 18,5 cząsteczek wody, zawiera nieuporządkowane dwie ściany pillar[5]arenu (H i I) 9 grup karboksylowych, jeden kation strontu, dwie cząsteczki etanolu oraz 16 cząsteczek wody. Ich parametry obsadzenia zebrałam w tabeli A10. Podstawowe dane krystalograficzne omawianej struktury znajdują się w Tabeli 14.

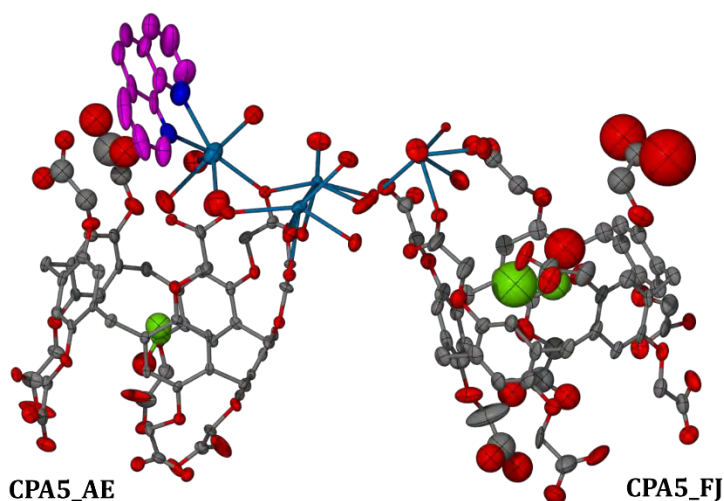
Tabela 14. Dane krystalograficzne i parametry udokładniania struktury CPA5_Phen_Sr.

2C₅₅H₄₆O₃₀Sr₄·C₁₂H₈N₂·2C₂H₆O·18.5H₂O	
Układ krystalograficzny	jednoskośny
Grupa przestrzenna	P 2₁/c
<i>a</i> / Å	22.5830(11)
<i>b</i> / Å	23.6561(6)
<i>c</i> / Å	26.7360(11)
<i>α</i> / °	90
<i>β</i> / °	95.186(5)
<i>γ</i> / °	90
<i>V</i> / Å³	14224.6(10)
<i>Z</i>	4
<i>T</i> / K	100
<i>ρ</i> / cm⁻³	1.555
<i>μ</i>(CuKα) / mm⁻¹	2.875

$\theta_{\max}/^{\circ}$		65.1
Refleksy zmierzone		48739
Refleksy niezależne		24152
Liczba parametrów		2129
$[I > 2\sigma(I)]$	<i>R</i>	0.1160
	<i>wR</i>	0.2943
Wszystkie refleksy	<i>R</i>	0.1966
	<i>wR</i>	0.3729
GooF		1.012
Gęstość reszkowa		1.786; -2.291

Analiza struktury kompleksu CPA5_Phen_Sr

W wyniku przeprowadzonej krystalizacji otrzymałam kompleks o wzorze $2C_{55}H_{46}O_{30}Sr_4 \cdot C_{12}H_8N_2 \cdot 2C_2H_6O \cdot 18.5H_2O$ (CPA5_Phen_Sr). Pomiar dyfrakcyjny na monokryształu pokazał, że kompleks ten krystalizuje w układzie krystalograficznym jednoskośnym, w grupie przestrzennej $P2_1/c$. Część asymetryczna składa się z dwóch tetraanionów karboksylowanego pillar[5]arenu, czterech kationów strontu, jednej cząsteczki 1,10-fenantroliny (Phen), dwóch cząsteczek etanolu oraz 18.5 cząsteczek wody (Rysunek 139). Wnętrze luk makrocyklicznych CPA5 zajmują cząsteczki etanolu. Obecność 4 kationów strontu w części asymetrycznej na dwie cząsteczki pillar[5]arenu sugeruje, że każda z nich posiada cztery zdeprotonowane grupy karboksylowe, co pozwala na zrównoważenie ładunku w kryształu.



Rysunek 139. Część asymetryczna kompleksu CPA5_Phen_Sr z uwzględnieniem czynników temperaturowych z prawdopodobieństwem 50%. Pominięto atomy wodoru oraz cząsteczki wody dla przejrzystości rysunku.

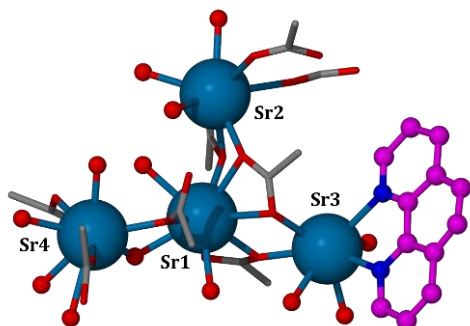
Cząsteczki pillar[5]arenu zaangażowane są w tworzenie wiązań wodorowych typu $O-H \cdots O$ w geometrii d_{1a_1} z jedenastoma sąsiednimi cząsteczkami CPA5. Ich długość mieści

się w zakresie 2.51(1) – 3.05(5) Å. Na podstawie danych w Tabeli 2 można stwierdzić, że najkrótsze z nich odpowiada syntonowi COOH–COO⁻. Jednak ze względu na duże nieuporządkowanie omawianej struktury oraz koordynację grup karboksylowych do kationów metalu szczegółowa analiza utworzonych syntonów oraz określenie, które grupy uległy deprotonacji jest bardzo utrudnione. Część grup karboksylowych tworzy również wiązania wodorowe typu O–H···O z cząsteczkami wody. Parametry odległości między atomami tlenu odpowiadające długościom wiązań wodorowym zebrałam w Tabeli I41.

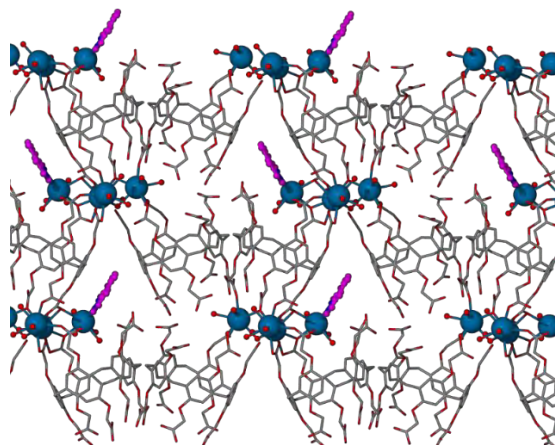
Pierwszą zauważalną różnicą między strukturą kompleksów CPA5_Sr i CPA5_Phen_Sr jest wzrost liczby kationów strontu z jednego do czterech. Dodatkowo wyróżnia się obecność cząsteczki Phen, skoordynowanej do jednego z kationów. A więc powtarzającą się jednostką budulcową w omawianym kompleksie jest układ koordynacyjny, zbudowany z 4 kationów strontu, 4 cząsteczek CPA5 oraz jednej cząsteczki Phen jako ligand.

Kationy strontu znajdują się w trójkątnym rozmieszczeniu, gdzie kation Sr1 jest w jego centrum, a kationy Sr2, Sr3 i Sr4 w jego wierzchołkach (Rysunek 140). Odległości między kationem centralnym a wierzchołkowymi wynoszą kolejno 4.12, 4.27 i 4.10 Å. Otoczka koordynacyjna Sr1 składa się z 6 atomów tlenu pochodzących od grup karboksylowych (dwa ligandy dwukleszczowe i 2 atomy pojedyncze) oraz 3 cząsteczek wody. Sr2 koordynuje 5 atomów tlenu grup karboksylowych (jeden ligand dwukleszczowy i 4 atomy pojedyncze) oraz 3 cząsteczki wody. Otoczkę koordynacyjną Sr3 tworzą dwa pojedyncze atomy grup karboksylowych, dwa atomy azotu cząsteczki Phen oraz 4 cząsteczki wody, a Sr4 3 atomy grup COOH oraz 5 cząsteczek wody. Szczegóły tych wiązań koordynacyjnych zebrałam w Tabeli I42.

Cząsteczki pillar[5]arenu połączone wiązaniami koordynacyjnymi z kationami strontu oraz wiązaniami wodorowymi tworzą dwuwymiarowy polimer koordynacyjny w płaszczyźnie *b-c*, w którym cząsteczki CPA5 ułożone są w geometrii *obrzeże do obrzeża*, jednak nie są względem siebie równoległe, jak w przypadku kompleksu CPA5_Sr a przechylone, co przedstawia Rysunek 141.



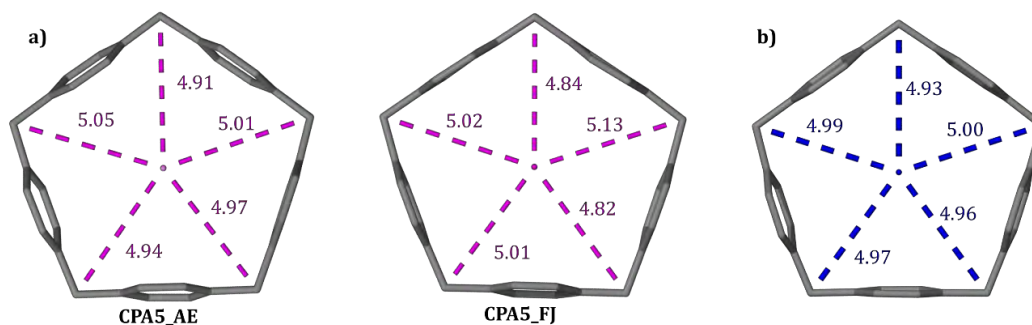
Rysunek 140. Prezentacja otoczenia koordynacyjnego czterech niezależnych kationów strontu.



Rysunek 141. Dwuwymiarowy polimer koordynacyjny kompleksu CPA5_Sr przedstawiony w płaszczyźnie b-c. Kation strontu przedstawiono za pomocą opcji spacefill. Pominięto cząsteczki rozpuszczalników oraz atomy wodoru dla przejrzystości rysunku.

Poza wymienionymi oddziaływaniami, sąsiednie cząsteczki CPA5 oraz cząsteczka Phen tworzą ze sobą oddziaływania C–H \cdots π oraz $\pi\cdots\pi$, a ich parametry znajdują się w Tabeli I43. Natomiast cząsteczki etanolu obecne w strukturze tworzą wiązanie wodorowe z jedną grupą karboksylową i jedną cząsteczką wody. Parametry tych oddziaływań znajdują się w Tabeli I44.

Porównanie konformacji cząsteczek CPA5 kompleksu CPA5_Phen_Sr (Rysunek 142) w odniesieniu do opisanego w literaturze kompleksu pillar[5]arenu z etanolem⁴⁵ pokazało, że pięciokątne luki makrocykliczne zachowują kształt zbliżony do kształtu pięciokąta foremnego.



Rysunek 142. Porównanie konformacji cząsteczek CPA5 kompleksów a) CPA5_Phen_Sr i b) CPA5_EtOH. Odległości między atomami węgla mostków metylenowych CPA5 a centroidem wyznaczonym po tych samych atomach węgla zostały podane w Å.

4.4.3. Kompleksy CPA5 z Phen i Sr – dyskusja wyników

Struktury CPA5_Sr i CPA5_Phen_Sr potwierdzają możliwość otrzymania kompleksu koordynacyjnego CPA5 z kationem strontu w ciele stałym oraz zmiany tego układu przez dodatek 1,10-fenantroliny jako koliganda.

W przypadku kompleksu CPA5_Sr kation strontu ma liczbę koordynacyjną 9, a w skład jego otoczki koordynacyjnej wchodzi cztery grupy karboksylowe trzech CPA5 (1 ligand dwukleszczowy i trzy jednokleszczowe) oraz 4 cząsteczek wody. Układ ten wspomagany wiązaniami wodorowymi tworzy dwuwymiarowy polimer koordynacyjny w płaszczyźnie *a-b*.

Natomiast wbudowanie się 1,10-fenantroliny w strukturę spowodowało zmianę kompleksu z jednordzeniowego na czterordzeniowy. Kationy strontu w kompleksie CPA5_Phen_Sr znajdują się blisko siebie w trójkątnym ułożeniu tworząc szereg wiązań koordynacyjnych z grupami karboksylowymi czterech CPA5, zarówno jednokleszczowych jak i dwukleszczowych. Ciekawą różnicą jest również wzajemne ułożenie cząsteczek. W przypadku kompleksów CPA5_Sr i CPA5_Phen są one ułożone względem siebie równolegle, natomiast w przypadku CPA5_Phen_Sr ulegają wychyleniu. Taki układ zmniejsza możliwość tworzenia wiązań wodorowych między grupami karboksylowymi sąsiednich cząsteczek pillar[5]arenu, jednak pozwala na tworzenie licznych wiązań koordynacyjnych z kationami strontu.

Mimo znacznych różnic w upakowaniu omawianych kompleksów jedna cecha jest niezmienna. Jest to występowanie krótkich wiązań wodorowych, krótszych niż 2.50 Å. Potwierdza to, że są one cechą charakterystyczną układów CPA5 w ciele stałym. Co więcej, łatwość w tworzeniu wiązań koordynacyjnych przez cząsteczki CPA5 daje możliwość tworzenia i modyfikowania metaloorganicznych układów opartych na pillar[5]arenach.

4.5 Kompleksy CPA6

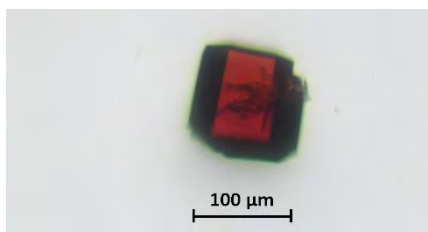
Jednocześnie z badaniami nad kompleksowaniem CPA5 prowadziłam badania nad kompleksowaniem pillar[6]arenu modyfikowanego grupami karboksylowymi. W tym rozdziale zostaną omówione dwa kompleksy: z DMV i z PTM, które na dzień pisania tezy są pierwszymi strukturami krystalicznymi tego związku. Na podstawie wiedzy o budowie innych przedstawicieli rodziny pillar[6]arenów, omówionych przeze mnie w rozdziale 2.5.2 spodziewałam się otrzymania równie symetrycznej, zbliżonej do sześciokąta foremnej konformacji cząsteczki CPA6. W przypadku kompleksu CPA6_dMV oczekiwałam sieci wiązań wodorowych między grupami karboksylowymi i anionami karboksylanowymi podobnej do tej obecnej w układach CPA5 z pochodnymi wiologenu. Natomiast w przypadku użycia PTM jako gościa spodziewałam się wystąpienia syntonów między grupami karboksylanowymi i karboksylowymi a grupami amidynowymi oraz łańcuchowego motywu w sieci krystalicznej, podobnie jak w przypadku struktur CPA5_PTMs.

4.5.1 Struktura krystaliczna CPA6 z dimetylowiologenem (CPA6_dMV)

Poniżej opisałam szczegóły procesu krystalizacji i udokładniania oraz przedstawiłam dokładną analizę struktury kompleksu CPA6_dMV.

Protokół krystalizacji

0,8 mg dichloroku 1,1'-dimetylo-4,4'-bipirydyniowego (wiologen, dMV) rozpuściłam w 0,2 ml wody. 0,6 mg CPA6 wraz z 3,8 mg MgCl₂ rozpuściłam w 1 ml mieszaniny H₂O/EtOH (w stosunku objętościowym 1:1). Roztwór gościa umieściłam na dnie 4 ml fiolki, następnie dodałam dyfuzyjną warstwę mieszaniny rozpuszczalników (1,5 ml). Na warstwę dyfuzyjną powoli wprowadziłam roztwór pillar[6]arenu. Po ok. dwóch tygodniach pojawiły się czerwone kryształy o pokroju bloku o wymiarach odpowiednich do przeprowadzenia pomiaru dyfrakcyjnego (Rysunek 143).



Rysunek 143. Zdjęcie kryształu kompleksu CPA6_dMV.

Szczegóły procesu udokładniania struktury CPA6_dMV

Zastosowany model złożony z sumarycznie połowy cząsteczki CPA6, połowy cząsteczki parakwatu i 3.25 cząsteczek wody, zawiera nieuporządkowaną ścianę CPA6 (pierścień aromatyczny wraz z łańcuchami bocznymi i dwoma mostkami metylenowymi), jedną grupę karboksylową (ich parametry obsadzenia zebrano w Tabeli A11) oraz cząsteczkę dMV, którą udokładniłam z s.o.f. 0.25 dla obu pozycji X i Y (ze względu na obecność elementu symetrii). Dla zachowania odpowiedniej długości wiązań N2X–C12X, N1X–C1X i C1Y–N1Y (1.510 Å)⁸⁸ oraz wiązania C4Y–C7Y (1.600 Å)⁸⁸ w cząsteczce gościa zastosowałam ograniczenie DFIX. Nieuporządkowany mostek metylenowy C1A udokładniłam z izotropowymi parametrami termicznymi. Podstawowe dane krystalograficzne omawianej struktury znajdują się w Tabeli 15.

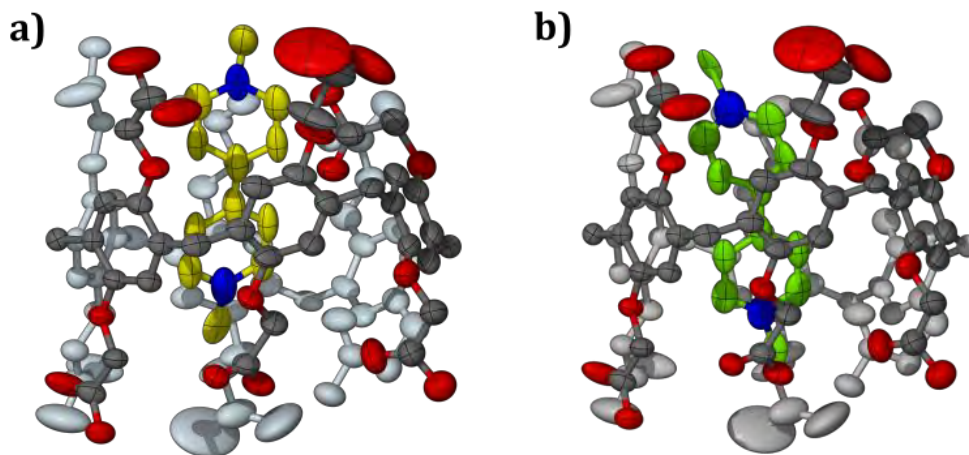
Tabela 15. Dane krystalograficzne i parametry udokładniania struktury CPA6_dMV.

0.5(C₆₆H₅₉O₃₆·C₁₂H₁₄N₂)·3.25H₂O	
Układ krystalograficzny	rombowy
Grupa przestrzenna	<i>Pbcn</i>
<i>a</i> / Å	13.2412(4)
<i>b</i> / Å	24.806(1)

$c / \text{\AA}$	24.1666(9)	
$a / ^\circ$	90	
$\beta / ^\circ$	90	
$\gamma / ^\circ$	90	
$V / \text{\AA}^3$	7937.8(6)	
Z	1	
T / K	100	
ρ / cm^{-3}	2.217	
$\mu(\text{CuK}\alpha) / \text{mm}^{-1}$	1.583	
$\theta_{\text{max}} / ^\circ$	68.3	
Refleksy zmierzone	24395	
Refleksy niezależne	7077	
Liczba parametrów	848	
$[I > 2\sigma(I)]$	R	0.1370
	wR	0.3417
Wszystkie refleksy	R	0.2147
	wR	0.3914
Goof	1.089	
Gęstość resztkowa	0.716; -0.357	

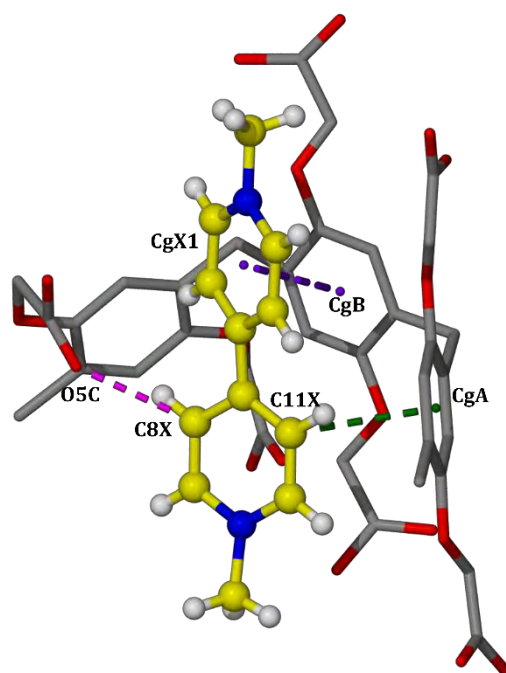
Analiza struktury kompleksu CPA6_dMV

W wyniku przeprowadzonej krystalizacji otrzymałam kompleks o wzorze $0.5(\text{C}_{66}\text{H}_{58}\text{O}_{36}\cdot\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2)\cdot 3.25\text{H}_2\text{O}$ (CPA6_dMV). Pomiar dyfrakcyjny na monokryształach pokazał, że kompleks ten krystalizuje w układzie krystalograficznym rombowym, w grupie przestrzennej *Pbcn*. Część asymetryczna składa się z połowy dwuanionu karboksylowanego pillar[6]arenu, połowy dwukationu parakwatu (dMV) oraz 3.25 cząsteczek wody. Wnętrze luki makrocyklicznej CPA6 zajmuje cząsteczka dMV przyjmująca sumarycznie cztery pozycje: X i Y oraz dwie kolejne uzyskane w wyniku działania dwukrotnej osi symetrii. W przypadku pozycji X, jeden pierścień aromatyczny gościa znajduje się na wysokości pierścieni aromatycznych pillar[6]arenu, a drugi w otoczeniu łańcuchów bocznych CPA6 (Rysunek 144a). Natomiast pozycja Y zainkludowana jest głębiej w luce makrocyklicznej, a wiązanie C–C łączące pierścienie pirydynowe znajduje się na wysokości pierścieni aromatycznych pillar[6]arenu (Rysunek 144b).



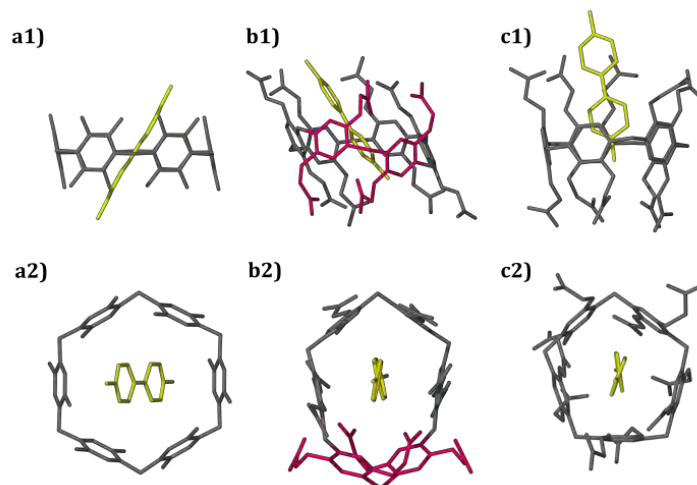
Rysunek 144. Część asymetryczna kompleksu CPA6_dMV z uwzględnieniem czynników temperaturowych z prawdopodobieństwem 50%: a) pozycja X gościa, b) pozycja Y gościa. Pominięto pozycje dMV powstające w wyniku działania 2-krotnej osi symetrii, atomy wodoru oraz cząsteczki wody dla przejrzystości rysunku. Kolorem jasnym szarym przedstawiono połowę pillar[6]arenu dobudowaną przez działanie dwukrotnej osi symetrii.

Cząsteczka dMV jest stabilizowana w luce makrocyklicznej oddziaływaniami typu $\pi\cdots\pi$, C–H $\cdots\pi$ i C–H \cdots O. Ze względu na podobieństwa między rodzajami i ilością wiązań obu pozycji dMV a wnętrzem luki makrocyklicznej macierzystego pillar[6]arenu, w niniejszej pracy skupiłam się na oddziaływaniach tworzonych przez pozycję X gościa. Oddziaływanie typu $\pi\cdots\pi$ określone jako odległość pomiędzy centroidami wynosi 4.005(11) Å. Oddziaływania typu C–H $\cdots\pi$ wyznaczone jako odległości między atomami pierścieni aromatycznych dMV lub grup metylenowych CPA6 a centroidami pierścieni aromatycznych wynoszą 3.17(3) – 3.854 Å. Trzecim typem oddziaływań są wiązania typu C–H \cdots O pomiędzy atomami pierścieni aromatycznych dMV a atomami tlenu cząsteczki gospodarza, które mieszczą się w zakresie 2.794 – 3.873 Å. Parametry omawianych wiązań zebrałam w Tabeli I45, a część z nich przedstawiłam na Rysunku 145.



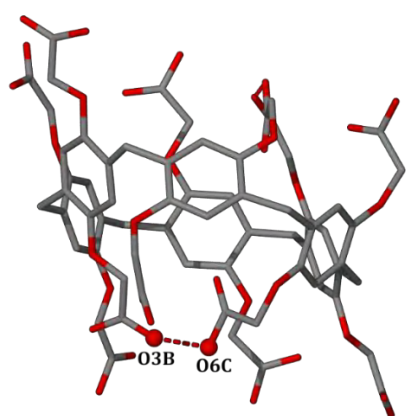
Rysunek 145. Przedstawienie oddziaływań między cząsteczką dMV a macierzystym CPA6: C–H...O (kolor różowy), C–H... π (kolor zielony) i π ... π (kolor fioletowy).

Cząsteczka CPA6 w kompleksie CPA6_dMV przyjmuje konformację niespotykaną w przypadku innych pillar[6]arenów. Dwie ściany uległy skręceniu względem pozostałych czterech ścian w kierunku najbliższych mostków metylenowych tworząc pseudo-ścianę, widoczną w rzucie z góry (Rysunek 146b). Tym samym sześciokątna cząsteczka uległa deformacji dostosowując swój kształt do cząsteczki gościa i przyjęła kształt *kwazi*-pięciokątnej. Mimo przewidywań dotyczących sześciokątnej symetrii cząsteczki CPA6, podobnej jak w układzie PA6_dMV z rozdziału 2.5.2.1 (Rysunek 146a), otrzymany kompleks w wyniku deformacji bardziej przypomina układ CPA5_dMV omówiony w rozdziale 2.5.1.3 (Rysunek 147c). Wskutek skręcenia obie ściany zbliżyły się do zainkludowanej cząsteczki wiologenu umożliwiając tworzenie z nią oddziaływań międzycząsteczkowych. Pozostałe cztery ściany pillar[6]arenu również uległy pewnemu przechyleniu, w wyniku czego cała cząsteczka straciła kolumnowy kształt, co widać w porównaniu Rysunków 146b1 i 146c1.

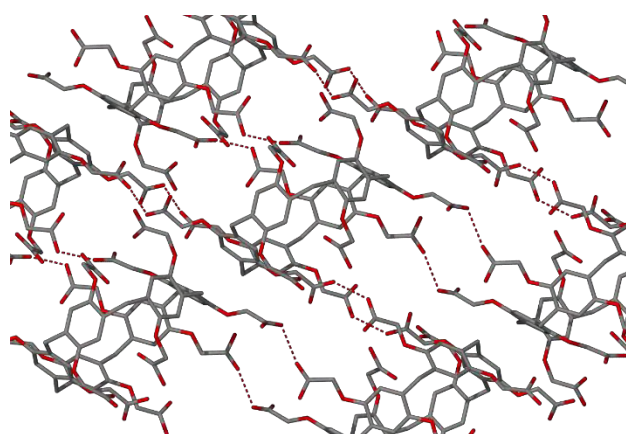


Rysunek 146. Przedstawienie kompleksów cząsteczek pillar[5,6]arenów z wiologenem: a) pillar[6]arenu (MAMWOO), b) karboksylowanego pillar[6]arenu oraz c) karboksylowanego pillar[5]arenu (IKOBOC). Numerem 1 zaznaczono rzut z boku, 2 – rzut z góry. Kolorem różowym zaznaczono dwie ściany CPA6, które uległy skręceniu.

Dwie grupy funkcyjne skręconych ścian skierowane są do wnętrza luki makrocyklicznej i tworzą wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe typu $O-H\cdots O$. Występuje ono pomiędzy atomami tlenu O3B i O6C grup karboksylowych, a jego długość wynosi $2.57(2)$ Å (Rysunek 147). Poza wiązaniem wewnątrzcząsteczkowym, grupy karboksylowe tworzą również dwa międzycząsteczkowe wiązania wodorowe typu $O-H\cdots O$ z sąsiednimi cząsteczkami CPA6, oba w geometrii d_{1a_1} . Pierwsze z nich występuje między atomami tlenu O3A i O3B i wynosi $2.490(7)$ Å, drugie zaś między atomami O6A i O6B, a jego długość jest równa $2.60(4)$ Å. Zgonie z Tabelą 2 długości omawianych wiązań wodorowych to odpowiednio syntony $COOH-COO^-$ i $COOH-COOH$. Wiązania te są odpowiedzialne za ułożenie pillar[6]arenów w orientacji *obrzeże do obrzeża* (Rysunek 148).



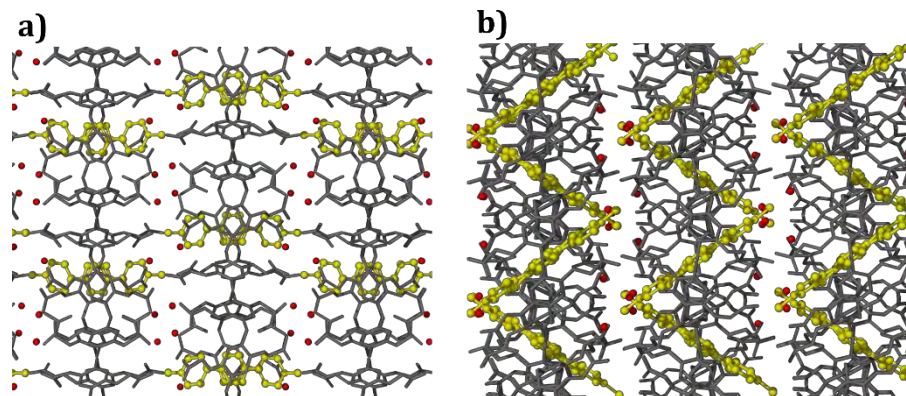
Rysunek 147. Przedstawienie wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego typu $O-H\cdots O$.



Rysunek 148. Sieć wiązań wodorowych typu $O-H\cdots O$ tworzonych przez sąsiadujące cząsteczki CPA6.

Poza wiązaniami wodorowymi sąsiadujące ścianami cząsteczki pillar[6]arenu tworzą oddziaływania typu $\pi\cdots\pi$ oraz $C-H\cdots\pi$, których parametry zebrałam w Tabeli I46. W przestrzeni

cząsteczki CPA6 układają się w tym samym kierunku w orientacji *obrzeże do obrzeża*, jednak w *bok do boku* leżą naprzemiennie, co obrazuje Rysunek 149b. Cząsteczki wody natomiast zlokalizowane są w otoczeniu grup karboksylowych CPA6. Na Rysunku 149 przedstawiłam upakowanie kompleksu CPA6_dMV.



Rysunek 149. Upakowanie cząsteczek kompleksu CPA6_dMV w sieci krystalicznej: a) rzut wzdłuż osi krystalograficznej a i b) wzdłuż osi krystalograficznej b.

4.5.2 Struktura krystaliczna CPA6 z pentamidyną (CPA6_PTM)

Poniżej opisałam szczegóły procesu krystalizacji i udokładniania oraz przedstawiłam dokładną analizę struktury kompleksu CPA6_PTM.

Protokół krystalizacji

0,5 mg CPA6 rozpuściłam w 0,5 ml mieszaniny H₂O/EtOH (w stosunku objętościowym 1:1). 1 mg izetionatu pentamidyny rozpuściłam w 0,5 ml tej samej mieszaniny rozpuszczalników. Roztwór gospodarza umieściłam na dnie probówki NMR, następnie dodałam dyfuzyjną warstwę *n*-butanolu. Na warstwę dyfuzyjną powoli wprowadziłam roztwór gospodarza. Po ok. dwóch miesiącach pojawiły się bezbarwne kryształy o pokroju płytek o wymiarach odpowiednich do przeprowadzenia pomiaru dyfrakcyjnego (Rysunek 150).



Rysunek 150. Zdjęcie kryształów kompleksu CPA6_PTM.

Szczegóły procesu udokładniania struktury CPA6_PTМ

Zastosowany model złożony sumarycznie z jednej cząsteczki CPA6, dwóch cząsteczek PTM, cząsteczki etanolu i 9.75 cząsteczek wody, zawiera cztery nieuporządkowane grupy karboksylowe, cząsteczkę alkoholu oraz 17 cząsteczek wody. Parametr s.o.f. nieuporządkowanych atomów i grup atomów zebrałam w tabeli A12. Podstawowe dane krystalograficzne omawianej struktury znajdują się w Tabeli 16.

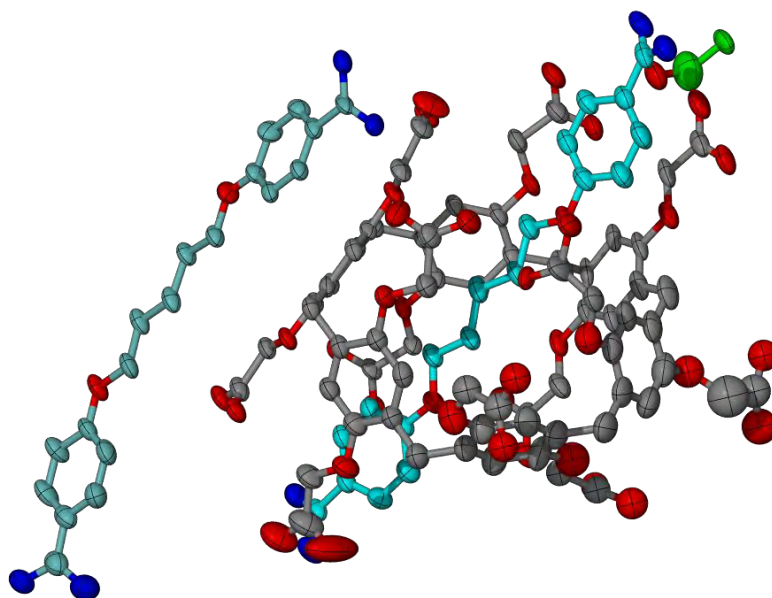
Tabela 16. Dane krystalograficzne i parametry udokładniania struktury CPA6_PTМ.

C₆₆H₅₆O₃₆·2C₁₉H₂₆N₄O₂·C₂H₆O·9.75H₂O		
Układ krystalograficzny	trójskośny	
Grupa przestrzenna	$P\bar{1}$	
$a / \text{Å}$	14.9786(6)	
$b / \text{Å}$	17.5913(6)	
$c / \text{Å}$	22.690(1)	
$\alpha / ^\circ$	88.572(4)	
$\beta / ^\circ$	82.538(4)	
$\gamma / ^\circ$	76.769(3)	
$V / \text{Å}^3$	5770.6(4)	
Z	2	
T / K	100	
ρ / cm^{-3}	1.205	
$\mu(\text{CuK}\alpha) / \text{mm}^{-1}$	0.818	
$\theta_{\text{max}} / ^\circ$	61.0	
Refleksy zmierzone	33191	
Refleksy niezależne	17226	
Liczba parametrów	1547	
$[I > 2\sigma(I)]$	R	0.1039
	wR	0.2592
Wszystkie refleksy	R	0.1733
	wR	0.3150
Goof		1.115
Gęstość resztkowa		0.684; -0.502

Analiza struktury kompleksu CPA6_PTМ

W wyniku przeprowadzonej krystalizacji otrzymałam kompleks o wzorze C₆₆H₅₆O₃₆·2C₁₉H₂₆N₄O₂·C₂H₆O·9.75H₂O (CPA6_PTМ). Pomiar dyfrakcyjny na monokryształach pokazał, że kompleks ten krystalizuje w układzie krystalograficznym trójskośnym, w grupie przestrzennej $P\bar{1}$. Część asymetryczna składa się z tetraanionu karboksylovanego pillar[6]arenu, dwóch dwukationów pentamidyny (PTM), cząsteczki

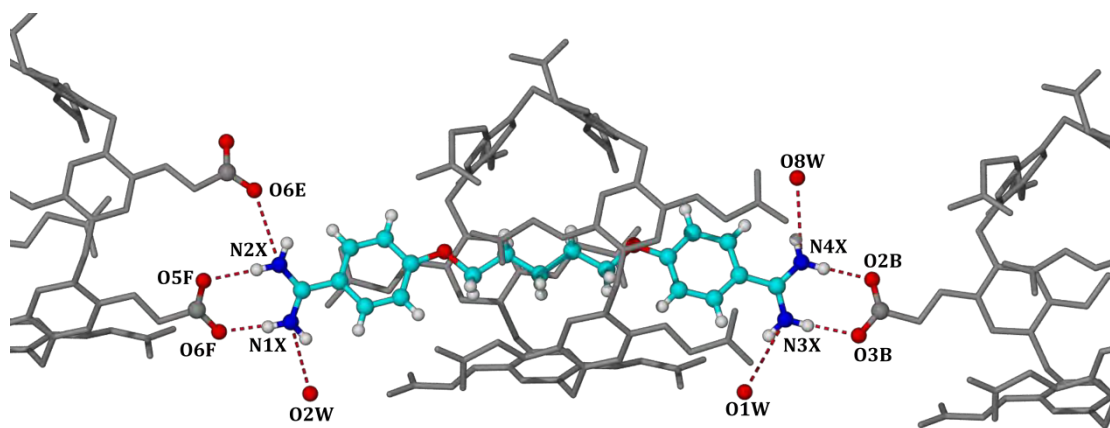
etanolu oraz 9.75 cząsteczek wody (Rysunek 151). Wnętrze luki makrocyklicznej CPA6 zajmuje cząsteczka PTM_X, której łańcuch alifatyczny znajduje się na wysokości pierścieni aromatycznych pillar[6]arenu, a oba pierścienie benzamidynowe są na wysokości grup karboksylowych gospodarza. Druga cząsteczka gościa, PTM_Y, znajduje się poza luką makrocykliczną.



Rysunek 151. Część asymetryczna kompleksu CPA6_ z uwzględnieniem czynników temperaturowych z prawdopodobieństwem 50%. Pominięto atomy wodoru oraz cząsteczki wody dla przejrzystości rysunku.

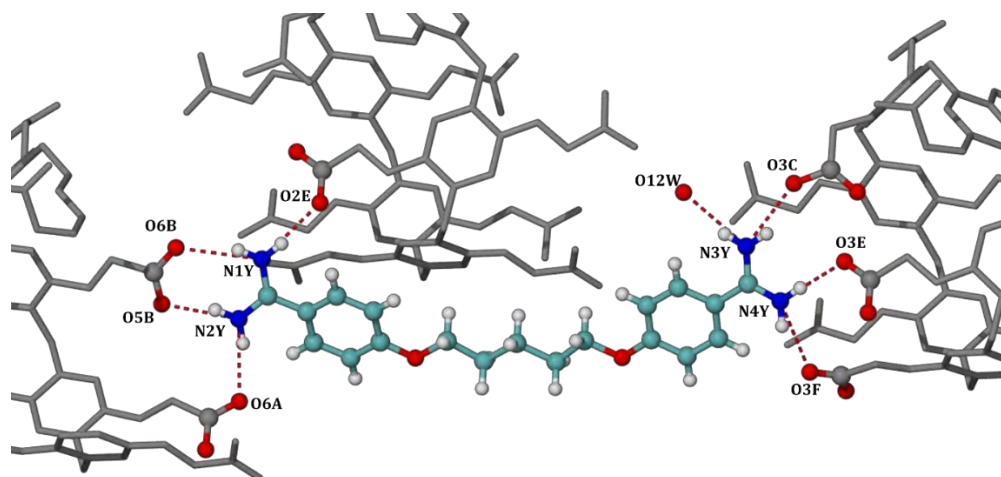
Cząsteczka PTM_X stabilizowana jest w luce makrocyklicznej oddziaływaniami C–H \cdots π oraz C–H \cdots O. Długość wiązania C–H \cdots π określona jako odległość między atomem węgla grupy metylenowej lub pierścienia aromatycznego a centroidem sąsiedniego pierścienia mieści się w zakresie 3.588 – 3.885 Å. Natomiast długość wiązania C–H \cdots O wynosi 3.53(1) Å. Parametry omawianych oddziaływań zebrałam w Tabeli I47.

Grupy amidynowe cząsteczki PTM_X zaangażowane są w tworzenie wiązań wodorowych typu N–H \cdots O z dwoma sąsiednimi cząsteczkami CPA6 (Rysunek 152). Dwa z nich to cykliczne wiązania wodorowe typu d_{2a2}, których długość wynosi 2.736(7) – 2.975(7) Å. Jest to jedyna pośród wszystkich cząsteczek PTM, obecnych w otrzymanych przeze mnie kompleksach, która tworzy nie jedno, a aż dwa cykliczne wiązania wodorowe. Reszta wiązań odpowiada motywowi d_{1a1}, z czego jedno występuje między azotem grupy amidynowej, N2X, a tlenem grupy karboksylowej O6E, a pozostałe z cząsteczkami wody, O1W, O2W i O8W. Długość wiązań wodorowych o geometrii d_{1a1} mieści się w zakresie 3.053(9) - 3.30(2) Å (Tabela I48).



Rysunek 152. Przedstawienie wiązań typu $N-H\cdots O$ tworzonych przez cząsteczkę PTM_X z grupami karboksylowymi 2 cząsteczek $CPA6$ i trzema cząsteczkami wody.

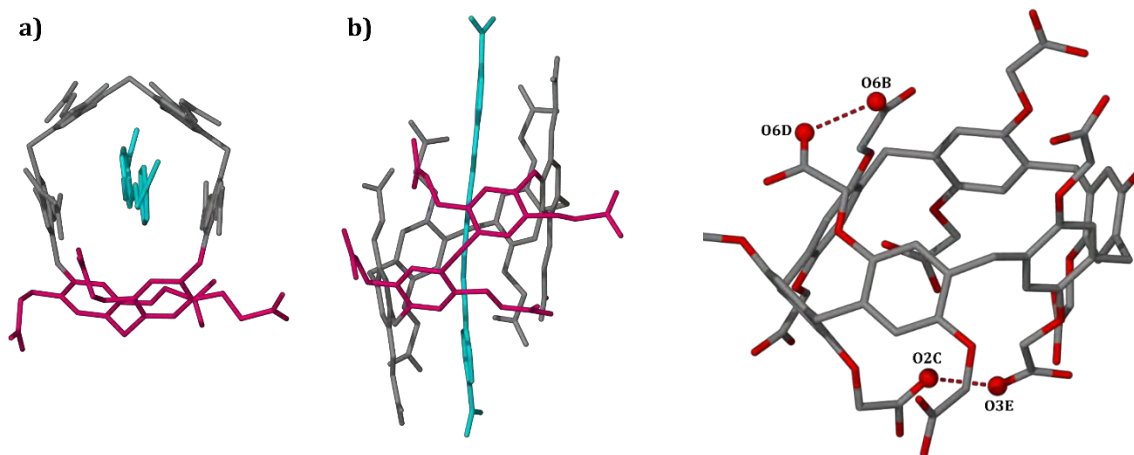
PTM_Y otoczona jest pięcioma cząsteczkami $CPA6$ i tworzy wiązania typu $N-H\cdots O$ z trzema z nich (Rysunek 153). Grupa amidynowa $C1Y-N1Y(N2Y)$ jest zaangażowana w cykliczne wiązanie wodorowe typu d_{2a_2} z anionem karboksylanowym (o długości 2.804(7) i 3.024(7) Å). Dodatkowo tworzy dwa wiązania pojedyncze z atomami tlenu $O2E$ i $O6A$ dwóch sąsiednich $CPA6$. Natomiast grupa amidynowa $C19Y-N3Y(N4Y)$ tworzy cztery wiązania w geometrii d_{1a_1} z trzema atomami tlenu grup karboksylowych, $O3C$, $O3E$ i $O3F$ oraz z jedną cząsteczką wody, $O12W$. Wszystkie wiązania d_{1a_1} mieszczą się w zakresie 2.79(1) - 3.03(1) Å (Tabela I49). Choć rozkład tworzonych wiązań jest taki, jak w przypadku cząsteczki PTM_X kompleksu $CPA5_PTM_Faza3$ (jedno wiązanie w geometrii d_{2a_2} i 6 w geometrii d_{1a_1}), to oba układy różnią się rodzajem akceptorów tych wiązań (cząsteczka PTM_Y tworzy wiązania wodorowe z jedną cząsteczką wody, podczas gdy PTM_X kompleksu z $CPA5$ aż z trzema).



Rysunek 153. Przedstawienie wiązań typu $N-H\cdots O$ tworzonych przez cząsteczkę PTM_Y z grupami karboksylowymi 3 cząsteczek $CPA6$ i jedną cząsteczką wody, $O12W$.

Cząsteczka $CPA6$ w kompleksie $CPA6_PTM$, przyjmuje konformację podobną jak w przypadku kompleksu $CPA6_dMV$. Ściany C i D uległy skręceniu względem pozostałych

czterech ścian w kierunku najbliższych mostków metylenowych tworząc pseudo-ścianę, widoczną w rzucie z góry (Rysunek 154a). Sześciokątna cząsteczka przyjęła kształt *kwazi*-pięciokątny dostosowując swój kształt do cząsteczki PTM. Pozostałe cztery ściany pillar[6]arenu również uległy pewnemu przesunięciu w pionie, w wyniku czego cała cząsteczka straciła kolumnowy kształt, co przedstawiono na Rysunku 154b.



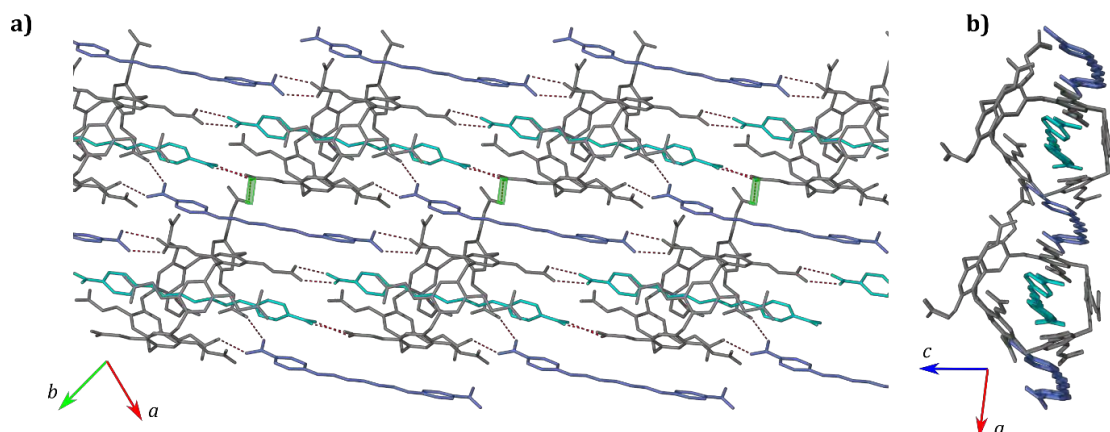
Rysunek 154. Prezentacja deformacji kształtu cząsteczki CPA6 kompleksu CPA6_PTМ w rzucie a) z góry i b) z boku. Kolorem różowym zaznaczono ściany, które uległy skręceniu.

Rysunek 155. Przedstawienie wewnętrznych wiązań wodorowych typu O–H...O.

Grupy karboksylowe skręconych ścian C i D tworzą wodorowe wiązania wewnątrzcząsteczkowe typu O–H...O z grupami ścian odpowiednio E i B (Rysunek 155). Odległość między atomami tlenu O2C i O3E wynosi 2.49(1) Å, natomiast między atomami O6D i O6B wynosi 2.60(1) Å. Dodatkowo cząsteczka CPA6 jest zaangażowana w dwa wiązania wodorowe z dwiema sąsiednimi cząsteczkami pillar[6]arenu, których długości wynoszą 2.55(2) między atomami O5C i O2D oraz 2.74(2) Å między O5C i O5F. Zgodnie z Tabelą 2 oddziaływania o długości 2.74(2) i 2.60(1) Å odpowiadają syntonom COOH–COOH, natomiast pozostałe dwa syntonowi COOH–COO⁻. Tak połączone cząsteczki CPA6 tworzą sieć wiązań wodorowych w płaszczyźnie *b-c*. Pozostałe grupy karboksylowe zaangażowane są w omawiane wcześniej oddziaływania typu N–H...O z grupami amidynowymi cząsteczek pentamidyny oraz O–H...O z cząsteczkami wody oraz etanolem. Cząsteczka alkoholu tworzy dwa wiązania wodorowe z grupami karboksylowymi: O1S...O3B o długości 2.600(9) Å oraz O1S...O2A o długości 2.529(7) Å.

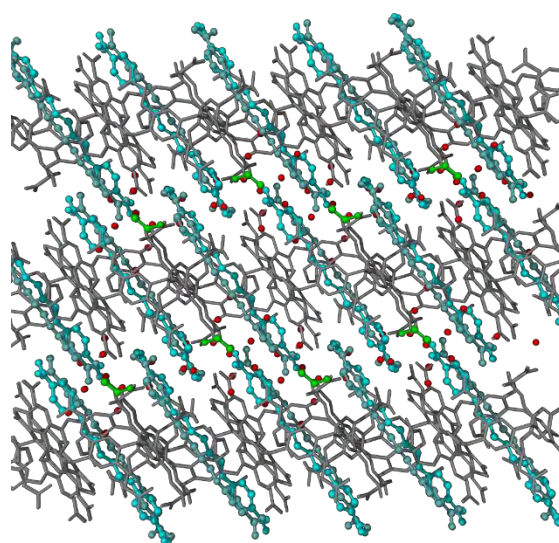
Podobnie jak w przypadku kompleksów CPA5 z pentamidyną, w sieci krystalicznej CPA6_PTМ również tworzą się łańcuchy sąsiadujących ze sobą jednostek PTМ@CPA6 (Rysunek 156a). Jednak cząsteczki CPA6 leżą idealnie jedna za drugą (Rysunek 156b) i układają się wzdłuż osi krystalograficznej [110]. Łańcuchy są między sobą połączone

nie tylko wiązaniami wodorowymi typu $O-H\cdots O$ omówionymi wcześniej, ale również poprzez niezainkludowaną cząsteczkę PTM_Y .



Rysunek 156. a) Łańcuchy tworzone przez jednostki $PTM_X@CPA6$, oddziałujących za pomocą wiązań wodorowych typu $N-H\cdots O$ (czerwone, przerywane linie) i wiązaniem $O-H\cdots O$ (kolor zielony) b) Rzut na ułożenie cząsteczek $CPA5$ i PTM w łańcuchach wzdłuż osi krystalograficznej b .

Dodatkowo sąsiednie cząsteczki $CPA6$ zaangażowane są w oddziaływania typu $C-H\cdots\pi$, których parametry zebrałam w Tabeli I50. Pomędzy cząsteczkami pillar[6]arenu w sieci krystalicznej znajdują się również cząsteczki PTM_Y , które tworzą z nimi oddziaływania typu $C-H\cdots\pi$ oraz $C-H\cdots O$. Wymusza to na cząsteczce pentamidyny konformację wydłużoną. Długości wiązań typu $C-H\cdots\pi$ mieszczą się w zakresie 3.474 – 3.872 Å, natomiast typu $C-H\cdots O$ w zakresie 3.395 – 3.786 Å. Parametry oddziaływań zebrałam w Tabeli I51. Na Rysunku 157 przedstawiłam upakowanie kompleksu $CPA6_PTM$ w sieci krystalicznej, gdzie cząsteczki wody i etanolu znajdują się w okolicy grup karboksylowych pillar[6]arenów i grup amidynowych PTM .

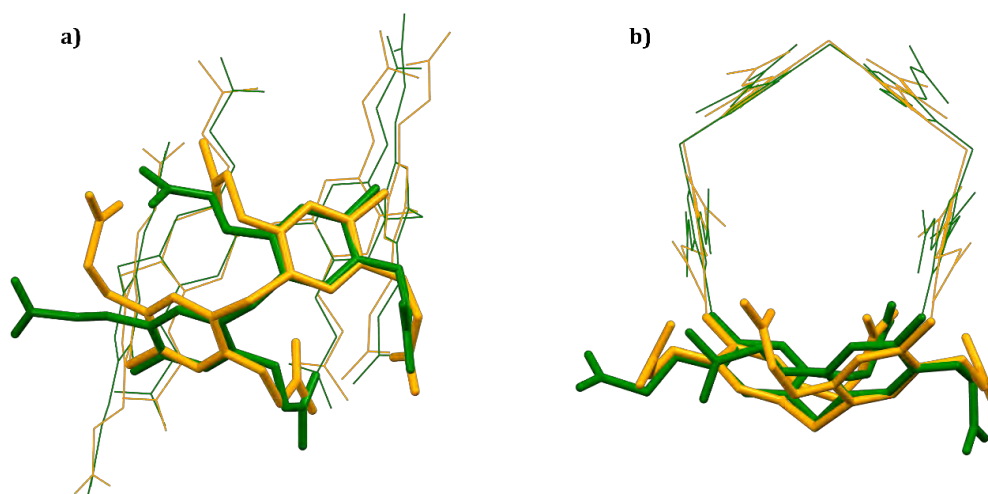


Rysunek 157. Upakowanie kompleksu $CPA6_PTM$ w sieci krystalicznej. Rzut wzdłuż osi krystalograficznej c .

4.5.3 Kompleksy CPA6 – dyskusja wyników

W wyniku kompleksowania CPA6 z dimetylowiologenem oraz z pentamidyną otrzymałam dwie struktury krystaliczne. W skład pierwszej wchodzi cząsteczka pillar[6]arenu, dMV i woda, a drugiej CPA6, dwie cząsteczki PTM, etanol oraz woda.

Najbardziej interesującą częścią obu struktur jest konformacja cząsteczki pillar[6]arenu, w której dwie ściany ulegają znacznemu przechyleniu, przez co w rzucie z góry CPA6 przypomina pięciokąt. Konformacja ta w obu przypadkach jest stabilizowana przez wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe. Choć kompleksy te wykazują zasadnicze różnice, tj. symetria (układ krystalograficzny rombowy dla CPA6_dMV i trójskośny dla CPA6_PTМ) czy ilość deprotonowanych grup karboksylowych (dwie dla pierwszego kompleksu i cztery dla drugiego), a ich luki makrocykliczne zajmowane są przez zupełnie różne pod względem budowy cząsteczki gościa, to deformacja ta w obu przypadkach jest niemalże identyczna (Rysunek 158). Po nałożeniu na siebie obu cząsteczek można zauważyć, że zarówno ich pierścienie aromatyczne jak i mostki metylenowe pokrywają się. Jediną różnicę stanowią wygięte w różne strony łańcuchy boczne z grupami karboksylowymi, co spowodowane jest tworzeniem różnych sieci wiązań wodorowych.



Rysunek 158. Porównanie cząsteczek CPA6 z kompleksów: CPA6_dMV (kolor żółty) i CPA6_PTМ (kolor zielony) w rzucie: a) z boku i b) z góry.

Cząsteczki CPA6 obu kompleksów zaangażowane są w tworzenie wiązań wodorowych typu O–H...O między grupami karboksylowymi. W przypadku układu z dMV są to dwa syntony COOH–COO⁻, z czego jeden z nich charakteryzuje się długością 2.49 Å (wiązanie wodorowe międzycząsteczkowe). Natomiast w układzie z PTМ występują trzy takie syntony (w tym jeden o długości 2.49 Å i jest to wiązanie wewnątrzcząsteczkowe) oraz jeden COOH–COOH. Dane te sugerują, że podobnie jak w przypadku kompleksów CPA5 możemy

mieć do czynienia z charakterystycznymi, silnymi wiązaniami wodorowymi między grupami karboksylowymi CPA6, jednak potwierdzenie tego wymaga dalszych badań.

5. WNIOSKI

Przeprowadzone przeze mnie badania strukturalne potwierdziły tworzenie kompleksów pillar[5]arenu i pillar[6]arenu modyfikowanych grupami karboksylowymi typu gość-gospodarz z szeregiem związków organicznych i koordynacyjnych z kationami metali. Ich struktury krystaliczne określiłam za pomocą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego na monokryształach. W ramach pracy doktorskiej scharakteryzowałam 11 kompleksów pillar[5]arenu (CPA5) oraz dwa kompleksy pillar[6]arenu (CPA6) modyfikowanych grupami karboksylowymi.

Głównym motywem supramolekularnym odpowiadającym za samoorganizację cząsteczek kompleksów krystalicznych CPA5 są syntony oparte na wiązaniach wodorowych między grupami karboksylowymi i karboksylanowymi sąsiednich cząsteczek pillar[5]arenu. W przypadku kompleksów pillar[5]arenów w formie kwasowej (CPA5_EtOH opisany w części literaturowej) syntonami występującymi w strukturze są dimery cykliczne i pojedyncze wiązania wodorowe między grupami COOH. Jednak w badaniach użyłam pillar[5]arenu, który ulegał częściowej deprotonacji podczas tworzenia kompleksu. Spowodowało to zmniejszenie liczby lub niepowstanie dimerów cyklicznych, ale pojawienie się bardzo krótkich i silnych wiązań wodorowych odpowiadających syntonom COOH-COO⁻. Długości tych wiązań, krótsze niż 2.50 Å okazały się być typowe dla kompleksów CPA5. Występują zarówno w kompleksach CPA5, w których motyw dimerów grup karboksylowych jest dominujący, ale również w układach, w których wykorzystałam cząsteczki gościa posiadające grupy funkcyjne stanowiące konkurencję dla tych syntonów.

Sieć wiązań wodorowych utworzonych przez grupy karboksylowe może zostać rozbita przez wprowadzenie do układu dodatkowych konkurencyjnych grup funkcyjnych. Kompleksowanie pillar[5]arenów związkami gościa posiadających grupy amidynowe i guanidynowe spowodowało, że dominującymi oddziaływaniami stały się wiązania wodorowe typu N-H...O wspomagane ładunkiem. Na przykład, w strukturach kompleksów CPA5 z pentamidyną (PTM) wszystkich trzech faz motorem napędzającym upakowanie cząsteczek są syntony grup amidynowych z grupami COOH/COO⁻, podczas gdy wiązania typu O-H...O to pojedyncze przypadki. Na modyfikację sieci wiązań wodorowych miało również wpływ pojawienie się dodatkowej grupy akceptorowej w formie niepodstawionego atomu azotu w pierścieniu pirydynowym cząsteczki metyloviologenu (MV). Spowodował on zaangażowanie grup COOH cząsteczek pillar[5]arenów w tworzenie wiązania wodorowego typu O-H...N. Zaskakująca okazała się być konkurencyjność syntonu N-H...π w stosunku

do tworzenia wiązań wodorowych między grupami amidynowymi a grupami COOH/COO⁻ w kompleksie z benzamidyną (CPA5_BNZ).

Sieć wiązań wodorowych między cząsteczkami CPA5 może również ulec pewnej zmianie w wyniku dodatku jonów metali i koordynację grup karboksylowych. Sytuacja taka miała miejsce w przypadku kompleksów z metylowiologenenem (CPA5_MV) i koordynacyjnego z kationem strontu (CPA5_Sr). W obu kompleksach doszło do wbudowania w strukturę odpowiednio dwukationu magnezu lub strontu i utworzenia jedno- lub dwuwymiarowego polimeru koordynacyjnego. Natomiast wykorzystanie dodatkowego liganda (1,10-fenantroliny (Phen) w kompleksie CPA5_Phen_Sr spowodowało zmianę jednostki koordynacyjnej z jedno- na czterordzeniową, w budowę której zaangażowane są aż cztery kationy strontu, cztery cząsteczki CPA5 i Phen jako koligand. Choć koordynacja kationów magnezu czy strontu nie wpłynęła znacząco na samo upakowanie cząsteczek CPA5, które układają się względem siebie równoległe i w orientacji *obrzeże do obrzeża*, to dodatkowy ligand i zmiana rdzeniowości spowodowała, że cząsteczki CPA5 pozostając w orientacji *obrzeże do obrzeża* wychylają się względem siebie.

Samoorganizacja cząsteczek CPA5 w większości otrzymanych kompleksów jest dość podobna. Cząsteczki CPA5 układają się w motywie *obrzeże do obrzeża* równoległe lub jak w przypadku CPA5_Phen_Sr z pewnym wychyleniem. Jednak na upakowanie CPA5 można wpłynąć wykorzystując dużą cząsteczkę gościa posiadającą grupy donorowe licznych wiązań wodorowych, jak w przypadku kompleksu z aleksydyną (CPA5_ALX). Konformacja cząsteczki i obecność dwóch grup *bis*-guanidynowych tworzących oddziaływania ze ścianami zewnętrznymi i grupami karboksylowymi CPA5 wymusiły na pillar[5]arenach całkiem nowe i nietypowe ułożenie. Cząsteczki obrócone są względem siebie o 90°, w wyniku czego w strukturze występują również obszerne kanały wypełnione rozpuszczalnikiem.

Dodatkowo zauważyłam, że sztywna luka makrocykliczna CPA5 może ulec niewielkiej deformacji w celu dostosowania swojego kształtu do kształtu cząsteczki gościa. Największa deformacja nastąpiła w przypadku kompleksów z benzamidyną i metylowiologenenem. Jednak zmiana kształtu jest możliwa tylko do pewnego stopnia, ponieważ w przypadku kompleksów z bardziej rozbudowanymi, większymi cząsteczkami (dibutylowiologenenem, 1,10-fenantroliną) nie zachodzi inkluzja gościa do luki makrocyklicznej.

Za jedno z większych osiągnięć mojej pracy doktorskiej uważam otrzymanie i scharakteryzowanie pierwszych dwóch struktur krystalicznych CPA6 w jego kompleksach z dimetylowiologenenem i pentamidyną. Niezmiernie interesująca okazała się konformacja

cząsteczki CPA6, która kształtem przypomina pięciokątną cząsteczkę CPA5. Co więcej, stabilizowana jest krótkimi wewnątrzcząsteczkowymi wiązaniami wodorowymi między grupami karboksylowymi skręconych i nieskręconych ścian. Mimo że cząsteczka CPA6 jest większa od CPA5 tylko o jedną jednostkę budulcową, to zachodząca deformacja jest zdecydowanie bardziej zauważalna.

Podobnie jak w przypadku kompleksów CPA5, konkurencyjność grup funkcyjnych w tworzeniu syntonów w kompleksach CPA6 wpłynęła na upakowanie cząsteczek. W kompleksie CPA6_dMV jedna cząsteczka pillar[6]arenu tworzy osiem wiązań wodorowych w geometrii d_{1a_1} z sąsiednimi cząsteczkami CPA6, podczas gdy w CPA6_PTM tylko cztery. Obecność bardzo krótkich, silnych wiązań wodorowych (w obu strukturach jest to 2.49 Å) nasuwa spostrzeżenie, że podobnie jak w przypadku kompleksów CPA5 może to być charakterystyczna cecha tych układów. Jednak potwierdzenie tej tezy wymaga przeprowadzenia badań na większej liczbie kompleksów opartych na pillar[6]arenie modyfikowanym grupami karboksylowymi.

Podsumowując, choć wykonane przeze mnie badania zostały przeprowadzone na niewielkiej grupie kompleksów, to jednak dostarczają one całkiem nowej wiedzy dotyczącej samoorganizacji cząsteczek w strukturach krystalicznych opartych na pillar[5]- i pillar[6]arenach modyfikowanych grupami karboksylowymi. Co więcej, stanowią źródło wiedzy na temat syntonów supramolekularnych odpowiedzialnych za upakowanie cząsteczek oraz możliwości jego modyfikacji przez wpływanie na zmianę liczby deprotonowanych grup karboksylowych oraz wprowadzanie konkurencyjnych grup funkcyjnych, cząsteczek gościa o różnej wielkości czy jonów metali i koligandów. Zrozumienie oddziaływań, które odpowiadają za samoorganizację cząsteczek CPA5 i CPA6 w kryształach może zostać wykorzystane do projektowania i opracowywania opartych na nich nowych układów o konkretnych zastosowaniach w budowie maszyn molekularnych, MOFów i HOFów, celowanym transporcie leków czy materiałach porowatych do wychwytywania i magazynowania gazów. Mam nadzieję, że moje wyniki staną się natchnieniem do dalszego badania i zgłębiania wiedzy dotyczącej kompleksów krystalicznych pillar[5] i pillar[6]arenów modyfikowanych grupami karboksylowymi, nie tylko dla mnie, ale również dla innych grup badawczych.

6. BIBLIOGRAFIA

1. J.-M. Lehn; Supramolecular chemistry. *Science* **260**, 1762–1763 (1993).
2. E. Fischer; Einfluss der Configuration auf die Wirkung der Enzyme. *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft* **27**, 2985–2993 (1894).
3. R. Z. Pavlović, R. F. Lalis, A. L. Hansen, C. A. Waudby, Z. Lei, M. Guney, X. Wang, C. M. Hadad, J. D. Badjić; From Selection to Instruction and Back: Competing Conformational Selection and Induced Fit Pathways in Abiotic Hosts. *Angew. Chemie* **133**, 20095–20101 (2021).
4. L-P Yang; L. Zhang, M. Quan, J. S. Ward, Y-L. Ma, H. Zhou, K. Rissanen, W. Jiang; A supramolecular system that strictly follows the binding mechanism of conformational selection. *Nat. Commun.* **11**, 1–9 (2020).
5. T. Sawada, H. Hisada, M. Fujita; Mutual induced fit in a synthetic host-guest system. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 4449–4451 (2014).
6. D. J. Cram; Preorganization—From Solvents to Spherands. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **25**, 1039–1057 (1986).
7. J. W. Steed, J. L. Atwood; *Supramolecular Chemistry*. Vol. 3, John Wiley & Sons Ltd, Chichester 2009.
8. C. A. Hunter, J. K. M. Sanders; The Nature of π - π Interactions. *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 5525–5534 (1990).
9. K. Molčanov, V. Milašinović, B. Kojić-Prodić; Contribution of Different Crystal Packing Forces in π -Stacking: From Noncovalent to Covalent Multicentric Bonding. *Cryst. Growth Des.* **19**, 5967–5980 (2019).
10. C. R. Martinez, B. L. Iverson; Rethinking the term ‘pi-stacking’. *Chem. Sci.* **3**, 2191–2201 (2012).
11. C. Janiak; A critical account on n- π stacking in metal complexes with aromatic nitrogen-containing ligands. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* 3885–3896 (2000).
12. E. Arunan, G. R. Desiraju, R. A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D. C. Clary, R. H. Crabtree, J. J. Dannenberg, P. Hobza, H. G. Kjaergaard, A. C. Legon, B. Mennucci, D. J. Nesbitt; Definition of the hydrogen bond (IUPAC Recommendations 2011). *Pure Appl. Chem.* **83**, 1637–1641 (2011).
13. S. Thomas; The Hydrogen Bond in the Solid State. *Angew. Chemie Int. Ed.* **41**, 48–76 (2002).
14. S. Ghosh, S. Wategaonkar; C–H \cdots Y (Y=N, O, π) Hydrogen Bond: A Unique Unconventional Hydrogen Bond. *J. Indian Inst. Sci.* **100**, 101–125 (2020).
15. Y. Fang, P. Nguyen, O. Ivasenko, M. P. Aviles, E. Kebede, M. S. Askari, X. Ottenwaelder, U. Ziener, O. Siri, L. A. Cuccia; Charge-assisted hydrogen bond-directed self-assembly of an amphiphilic zwitterionic quinonemonoimine at the liquid-solid interface. *Chem. Commun.* **47**, 11255–11257 (2011).
16. G. R. Desiraju; Crystal engineering: From molecule to crystal. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 9952–9967 (2013).

17. G. R. Desiraju; Crystal engineering: A holistic view. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **46**, 8342–8356 (2007).
18. Ö. Almarsson, M. J. Zaworotko; Crystal engineering of the composition of pharmaceutical phases. Do pharmaceutical co-crystals represent a new path to improved medicines? *Chem. Commun.* 1889–1896 (2004).
19. M. Thomas, T. A. Lagones, M. Judd, M. Morshedi, M. L. O'Mara, N. G. White; Hydrogen bond-Driven Self-Assembly between Amidinium Cations and Carboxylate Anions: A Combined Molecular Dynamics, NMR Spectroscopy, and Single Crystal X-ray Diffraction Study. *Chem. - An Asian J.* **12**, 1587–1597 (2017).
20. M. Raja; Diverse gating in K⁺ channels: Differential role of the pore-helix glutamate in stabilizing the channel pore. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **413**, 1–4 (2011).
21. K. Ostrowska, I. Kowalczyk, M. Kaźmierczak, A. Katrusiak, M. Szafran, A. Komasa, Z. Dega-Szafran; Rare stoichiometry of carboxyl-carboxylate benzbetaine complexes: In vitro versus in silico. *CrystEngComm* **17**, 4143–4149 (2015).
22. S. S. Kumar, A. A. Nangia; solubility comparison of neutral and zwitterionic polymorphs. *Cryst. Growth Des.* **14**, 1865–1881 (2014).
23. B. N. Bhadra, L. Ahmed, H. J. Lee, S. H. Jung; Metal-organic frameworks bearing free carboxylic acids : Preparation , modification , and applications. *Coord. Chem. Rev.* **450**, 214237 (2022).
24. P. Wied, F. Carraro, J. M. Bolivar, C. J. Doonan, P. Falcaro; Combining a Genetically Engineered Oxidase with Hydrogen-Bonded Organic Frameworks (HOFs) for Highly Efficient Biocomposites **60**, e202117345, (2022).
25. G. Ortega, J. Hernández, T. González, R. Dorta, A. Briceño; A. 1,2,4,5-Benzenetetracarboxylic acid: a versatile hydrogen bonding template for controlling the regioselective topochemical synthesis of head-to-tail photodimers from stilbazole derivatives. *Photochem. Photobiol. Sci.* **17**, 670–680 (2018).
26. L. D'Ascenzo, P. Auffinger; A comprehensive classification and nomenclature of carboxyl-carboxyl(ate) supramolecular motifs and related catemers: Implications for biomolecular systems. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **71**, 164–175 (2015).
27. N. G. White; Recent advances in self-assembled amidinium and guanidinium frameworks. *Dalt. Trans.* **48**, 7062–7068 (2019).
28. *Pillararenes*. Praca zbiorowa pod redakcją T. Ogoshi, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2016.
29. A. Villiers; Sur la fermentation de la fécule par l'action du ferment butyrique, *Compt. Rend. Acad. Sci* **112**, 435–438 (1891).
30. T. Loftsson, D. Duchêne; Cyclodextrins and their pharmaceutical applications. *Int. J. Pharm.* **329**, 1–11 (2007).
31. C. J. Pedersen; Cyclic polyethers and their complexes with metal salts. *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 7017–7036 (1967).
32. C. D. Gutsche, R. Muthukrishnan; Calixarenes. 1. Analysis of the product mixtures

- produced by the base-catalyzed condensation of formaldehyde with para-substituted phenols. *J. Org. Chem.* **43**, 4905–4906 (1978).
33. A. Von Baeyer; Ueber die Verbindungen der Aldehyde mit den Phenolen und aromatischen Kohlenwasserstoffen, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **5**, 25–26 (1872).
 34. R. Behrend, E. Meyer, F. I. Rusche; Ueber Condensationsproducte aus Glycoluril und Formaldehyd. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **339**, 1–37 (1905).
 35. W. A. Freeman, W. L. Mock, N. Y. Shih; Cucurbituril. *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 7367–7368 (1981).
 36. T. Ogoshi, S. Kanai, S. Fujinami, T.-A. Yamagishi, Y. Nakamoto; Y. para-bridged symmetrical pillar[5]arenes: Their Lewis acid catalyzed synthesis and host-guest property. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 5022–5023 (2008).
 37. K. Yang, Y. Pei, J. Wen, Z. Pei; Recent advances in pillar[n]arenes: Synthesis and applications based on host-guest interactions. *Chem. Commun.* **52**, 9316–9326 (2016).
 38. H. Li, D.-X. Chen, Y.-L. Sun, Y. B. Zheng, L.-L. Tan, P. S. Weiss, Y.-W. Yang; Viologen-mediated assembly of and sensing with carboxylatopillar[5]arene- modified gold nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 1570–1576 (2013).
 39. Y. Ma, X. Chi, X. Yan, J. Liu, Y. Yao, W. Chen; per -Hydroxylated Pillar [6] arene : Synthesis , X-ray Crystal Structure , and Host À Guest Complexation. *Org. Lett.* **14**, 1532–1535 (2012).
 40. S. Fa, T. Kakuta, T. Yamagishi, T. Ogoshi; Conformation and Planar Chirality of Pillar[n]arenes. *Chem. Lett.* **48**, 1278–1287 (2019).
 41. T. Ogoshi, T. Aoki, K. Kitajima, S. Fujinami, T. Yamagishi, Y. Nakamoto; Facile, rapid, and high-yield synthesis of pillar[5]arene from commercially available reagents and its X-ray crystal structure. *J. Org. Chem.* **76**, 328–331 (2011).
 42. G. Yu, C. Han, Z. Zhang, J. Chen, X. Yan, B. Zheng, S. Liu, F. Huang; Pillar[6]arene-Based Photoresponsive Host–Guest Complexation. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 8711–8717 (2012).
 43. T. Ogoshi, M. Hashizume, T.-A. Yamagishi, Y. Nakamoto; Synthesis, conformational and host-guest properties of water-soluble pillar[5]arene. *Chem. Commun.* **46**, 3708–3710 (2010).
 44. G. Yu, M. Xue, Z. Zhang, J. Li, C. Han, F. Huang; A Water-Soluble Pillar[6]arene: Synthesis, Host–Guest Chemistry, and Its Application in Dispersion of Multiwalled Carbon Nanotubes in Water. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 13248–13251 (2012).
 45. O. Danylyuk, V. Sashuk; Solid-state assembly of carboxylic acid substituted pillar[5]arene and its host-guest complex with tetracaine. *CrystEngComm* **17**, 719–722 (2015).
 46. S. Suzuki, A. Koköfer, P. Gerner; Local Anesthetics. W: H. C. Hemmings, D. E. Talmage (red.), *Pharmacology and Physiology for Anesthesia*.s. 291–308, Philadelphia, PA: Elsevier Saunders, 2013.
 47. H. Butkiewicz, S. Kosiorek, V. Sashuk, O. Danylyuk; Unveiling the structural features of the host–guest complexes of carboxylated pillar[5]arene with viologen derivatives.

- CrystEngComm* **23**, 1075–1082 (2021).
48. H. Butkiewicz; *Badania strukturalne pillar[5]arenu modyfikowanego grupami karboksylowymi*. Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej (2016).
 49. H. Butkiewicz, V. Sashuk, O. Danylyuk; Incorporation of carboxylated pillar[5]arene and strontium(ii) into supramolecular coordination complexes of different nuclearities. *CrystEngComm* **23**, 3265–3269 (2021).
 50. M. Li, B. Hua, H. Liang, J. Liu, L. Shao, F. Huang; Supramolecular Tessellations via Pillar[n]arenes-Based Exo-Wall Interactions. *J. Am. Chem. Soc.* **142**, 20892–20901 (2020).
 51. C. Han, D. Zhao, S. Dong; Host-Guest Complexations Between Pillar[6]arenes and Neutral Pentaerythritol Derivatives. *Chem. - An Asian J.* **15**, 2642–2645 (2020).
 52. G. Yu, X. Zhou, Z. Zhang, C. Han, Z. Mao, C. Gao, F. Huang; Pillar[6]arene/paraquat molecular recognition in water: High binding strength, pH-responsiveness, and application in controllable self-assembly, controlled release, and treatment of paraquat poisoning. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 19489–19497 (2012).
 53. X. Wang, J. Yang, X. Sun, H. Yu, F. Yan, K. Meguellati, Z. Cheng, H. Zhang, Y.-W. Yang; Facile surface functionalization of upconversion nanoparticles with phosphoryl pillar[5]arenes for controlled cargo release and cell imaging. *Chem. Commun.* **54**, 12990–12993 (2018).
 54. H. Zhang, J.-R. Wu, X. Wang, X.-S. Li, M.-X. Wu, F. Liang, Y.-W. Yang; One-pot solvothermal synthesis of Carboxylatopillar[5]arene-modified Fe₃O₄ magnetic nanoparticles for ultrafast separation of cationic dyes. *Dye. Pigment.* **162**, 512–516 (2019).
 55. X. Li, J. Han, X. Wang, Y. Zhang, C. Jia, J. Qin, C. Wang, J.-R. Wu, W. Fang, Y.-W. Yang; A triple-stimuli responsive hormone delivery system equipped with pillararene magnetic nanovalves. *Mater. Chem. Front.* **3**, 103–110 (2019).
 56. Y. H. Cui, R. Deng, Z. Li, X.-S. Du, Q. Jia, X.-H. Wang, C.-Y. Wang, K. Meguellati, Y.-W. Yang; Pillar[5]arene pseudo[1]rotaxane-based redox-responsive supramolecular vesicles for controlled drug release. *Mater. Chem. Front.* **3**, 1427–1432 (2019).
 57. H. Zhang, X. Ma, K. T. Nguyen, Y. Zhao; Biocompatible pillararene-assembly-based carriers for dual bioimaging. *ACS Nano* **7**, 7853–7863 (2013).
 58. J. Zhou, M. Chen, G. Diao; Magnetic-responsive supramolecular vesicles from self-organization of amphiphilic pillar[5]arene and application in controlled release. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 18538–18542 (2014).
 59. Y. Li, Y. Chen, H. Dong, C. Dong; Supramolecular, prodrug-based micelles with enzyme-regulated release behavior for controlled drug delivery. *Medchemcomm* **6**, 1874–1881 (2015).
 60. S. Yan, S. Chen, X. Guo, J. Yang, J. An, X. Jin, Y.-W. Yang, L. Chen, H. Gao; Biodegradable Supramolecular Materials Based on Cationic Polyaspartamides and Pillar[5]arene for Targeting Gram-Positive Bacteria and Mitigating Antimicrobial Resistance. *Adv. Funct. Mater.* **29**, 1904683 (2019).
 61. M.-X. Wu, J. Gao, F. Wang, J. Yang, N. Song, X. Jin, P. Mi, J. Tian, J. Luo, F. Liang,

- Y.-W. Yang; Multistimuli Responsive Core–Shell Nanoplatform Constructed from Fe₃O₄@MOF Equipped with Pillar[6]arene Nanovalves. *Small* **14**, 1–6 (2018).
62. G.-L. Li, Y. Sun, L. Ren, X. Wang, C. Wang, L. Li, Y.-W. Yang, X. Yu, J. Yu; Supramolecular Nanosystem Based on Pillararene-Capped CuS Nanoparticles for Targeted Chemo-Photothermal Therapy. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 29314–29324 (2018).
 63. M.-X. Wu, H.-J. Yan, J. Gao, Y. Cheng, J. Yang, J.-R. Wu, B.-J. Gong, H.-Y. Zhang, Y.-W. Yang; Multifunctional Supramolecular Materials Constructed from Polypyrrole@UiO-66 Nanohybrids and Pillararene Nanovalves for Targeted Chemophotothermal Therapy. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 34655–34663 (2018).
 64. H. Zhang, Z. Liu, F. Xin, Y. Zhao; Metal-ligated pillararene materials: From chemosensors to multidimensional self-assembled architectures. *Coord. Chem. Rev.* **420**, 213425 (2020).
 65. N. L. Strutt, D. Fairen-Jimenez, J. Iehl, M. B. Lalonde, R. Q. Snurr, O. K. Farha, J. T. Hupp, J. F. Stoddart; Incorporation of an A1/A2-difunctionalized pillar[5]arene into a metal-organic framework. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 17436–17439 (2012).
 66. E. Lee, H. Ju, I.-H. Park, J. H. Jung, M. Ikeda, S. Kuwahara, Y. Habata, S. S. Lee; Pseudo[1]Catenane-Type Pillar[5]thiacrown Whose Planar Chiral Inversion is Triggered by Metal Cation and Controlled by Anion. *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 9669–9677 (2018).
 67. E. Lee, I.-H. Park, H. Ju, S. Kim, J. H. Jung, Y. Habata, S. S. Lee; Formation of a Pillar[5]arene-Based Two-Dimensional Poly-Pseudo-Rotaxane: Threading and Crosslinking by the Same Guest Molecules. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **58**, 11296–11300 (2019).
 68. K. Jie, Y. Zhou, B. Shi, Y. Yao; A Cu²⁺ specific metallohydrogel: Preparation, multi-responsiveness and pillar[5]arene-induced morphology transformation. *Chem. Commun.* **51**, 8461–8464 (2015).
 69. A. Yao, B. Lü, C. Ji, Y. Cai, M. Yin; Supramolecular Host-Guest System as Ratiometric Fe³⁺ Ion Sensor Based on Water-Soluble Pillar[5]arene. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 36320–36326 (2017).
 70. Y. Cao, X.-Y. Hu, Y. Li, X. Zou, S. Xiong, C. Lin, Y.-Z. Shen, L. Wang; Multistimuli-responsive supramolecular vesicles based on water-soluble pillar[6]arene and SAINT complexation for controllable drug release. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 10762–10769 (2014).
 71. L. Jiang, X. Huang, D. Chen, H. Yan, X. Li, X. Du; Supramolecular Vesicles Coassembled from Disulfide-Linked Benzimidazolium Amphiphiles and Carboxylate-Substituted Pillar[6]arenes that Are Responsive to Five Stimuli. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **56**, 2655–2659 (2017).
 72. A. Swartjes, P. B. White, M. Lammertink, J. A. A. Elemans, R. J. M. Nolte; Host–Guest Exchange of Viologen Guests in Porphyrin Cage Compounds as Studied by Selective Exchange Spectroscopy (1D EXSY) NMR. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **60**, 1254–1262 (2021).
 73. N. K. Beyeh, H. H. Jo, I. Kolesnichenko, F. Pan, E. Kalenius, E. V. Anslyn, R. H. A. Ras, K. Rissanen; Recognition of Viologen Derivatives in Water by N-Alkyl Ammonium Resorcinarene Chlorides. *J. Org. Chem.* **82**, 5198–5203 (2017).

74. M. E. G. Rubiño, E. Carrillo, G. R. Alcalá, A. Dominguez-Martin, J. A. Marchal, H. Boulaiz; Phenformin as an anticancer agent: Challenges and prospects. *Int. J. Mol. Sci.* **20**, 1–17 (2019).
75. R. Barrios, C. Ferrer-Luque, M. T. Arias-Moliz, M. Ruiz-Linares, M. Bravo, P. Baca; Antimicrobial substantivity of alexidine and chlorhexidine in dentin. *J. Endod.* **39**, 1413–1415 (2013).
76. J. M. Stokes, C. R. MacNair, B. Ilyas, S. French, J.-P. Côté, C. Bouwman, M. A. Farha, A. O. Sieron, C. Whitfield, B. K. Coombes, E. D. Brown; Pentamidine sensitizes Gram-negative pathogens to antibiotics and overcomes acquired colistin resistance. *Nat. Microbiol.* **2**, 17028 (2017).
77. R. Mogaki, K. Okuro, T. Aida; Molecular glues for manipulating enzymes: Trypsin inhibition by benzamidine-conjugated molecular glues. *Chem. Sci.* **6**, 2802–2805 (2015).
78. M.-G. Alexandru, D. Visinescu, N. Marino, G. De Munno, F. Lloret, M. Julve, M. Andruh; Heterometallic supramolecular architectures constructed from cyanido-based [Co^{III}(AA)(CN)₄]- building-blocks (AA = 1,10-phenantroline and 2,2'-bipyridine). *Rev. Roum. Chim.* **66**, 243–254 (2021).
79. R. Maouche, S. Belaid, B. Benmerad, S. Bouacida, C. Daiguebonne, Y. Suffren, O. Guillou; A new praseodymium-based coordination polymers with 1,10-phenantroline and glutarate ligands: Synthesis, crystal structure and luminescent properties. *J. Mol. Struct.* **1225**, 129164 (2021).
80. Agilent. CrysAlis PRO. (2014).
81. H. Berger, H. A. Bradaczek, H. Bradaczek; Omega-Scan: An X-ray tool for the characterization of crystal properties. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **19**, 1–7 (2008).
82. O. Danylyuk, H. Butkiewicz, A. W. Coleman, K. Suwinska; Solvent control in the formation of supramolecular host-guest complexes of isoniazid with p-sulfonatocalix[4]arene. *CrystEngComm* **17**, 1745-1749 (2015).
83. P. Luger, J. Karolak-Wojciechowska; *Rentgenografia strukturalna monokryształów*. PWN, Warszawa 1989.
84. Z. Bojarski, M. Gigla, K. Stróż, M. Surowiec; *Krystalografia*. PWN, Warszawa 2007.
85. G. M. Sheldrick; Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* **71**, 3–8 (2015).
86. L. J. Farrugia; WinGX and ORTEP for Windows : an update. *J. Appl. Crystallogr.* **45**, 849–854 (2012).
87. P. Müller, R. Herbst-Irmer, A. L. Spek, T. R. Schneider, M. R. Sawaya; *Crystal Structure Refinement: A Crystallographer's Guide to SHELXL*, Oxford University Press, 2006.
88. F. Hermann; International Tables for Crystallography (2006). **C**, 763–795 (2006).
89. L. J. Barbour; X-seed - A software tool for supramolecular crystallography. *J. Supramol. Chem.* **1**, 189–191 (2001).
90. C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van de Streek; Mercury : visualization and analysis of crystal structures. *J. Appl. Crystallogr.* **39**, 453–457 (2006).

91. M. Nardelli; PARST 95 – an update to PARST: a system of Fortran routines for calculating molecular structure parameters from the results of crystal structure analyses. *J. Appl. Crystallogr.* **28**, 659–659 (1995).
92. A. L. Spek; Structure validation in chemical crystallography. *Acta Crystallogr. Sect. D Biol. Crystallogr.* **65**, 148–155 (2009).
93. L. D. Field, S. Sternhell, J. R. Kalman; *Organic structures from spectra* 4th ed., John Wiley and Sons Ltd, Chichester, 2008.
94. M. R. Willcott; MestRe Nova. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 13180–13180 (2009).
95. K. Moon, A. E. Kaifer; Modes of Binding Interaction between Viologen Guests and the Cucurbit[7]uril Host. *Org. Lett.* **6**, 185–188 (2004).
96. T. R. Shattock, K. K. Arora, P. Vishweshwar, M. J. Zaworotko; Hierarchy of supramolecular synthons: Persistent carboxylic acid···pyridine hydrogen bonds in cocrystals that also contain a hydroxyl moiety. *Cryst. Growth Des.* **8**, 4533–4545 (2008).
97. L. H. R. Dos Santos, B. L. Rodrigues, Y. M. Idemori, N. G. Fernandes; Short hydrogen bonds in a new salt of pyromellitic acid: An experimental charge density investigation. *J. Mol. Struct.* **1014**, 102–109 (2012).
98. L. Sobczyk, S. J. Grabowski, T. M. Krygowski; Interrelation between H-Bond and Pi-Electron Delocalization. *Chem. Rev.* **105**, 3513–3560 (2005).
99. V. Ferretti, V. Bertolasi, L. Pretto; Supramolecular aggregation by means of charge-assisted hydrogen bonds in acid-base adducts containing amidinium cations. *New J. Chem.* **28**, 646 (2004).
100. C. Frassinetti, S. Ghelli, P. Gans, A. Sabatini, M. S. Moruzzi, A. Vacca; NMR as a tool for determining protonation constants of neutral polyprotic bases in solution. *Analytical Biochemistry* **231**, 374–382 (1995).
101. M. W. Hosseini, R. Ruppert, P. Schaeffer, A. De Cian, N. Kyritsakas, J. Fischer; A molecular approach to solid-state synthesis: prediction and synthesis of self-assembled infinite rods. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2135–2136 (1994).
102. Y. Tanaka, H. Katagiri, Y. Furusho, E. Yashima; A modular strategy to artificial double helices. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **44**, 3867–3870 (2005).
103. N. Kamali, M. Aljohani, P. McArdle, A. Erxleben; Hydrogen Bonding Networks and Solid-State Conversions in Benzamidinium Salts. *Cryst. Growth Des.* **15**, 3905–3916 (2015).
104. C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward; The Cambridge Structural Database. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **72**, 171–179 (2016).
105. P. R. Lowe, C. E. Sansom, C. H. Schwalbe, M. F. G. Stevens; Crystal structure and molecular modelling of the antimicrobial drug pentamidine. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **2150**, 1164–1165 (1989).
106. T. Srikrishnan, N. C. De, A. S. Alam, J. Kapoor; Crystal and molecular structure of pentamidine diisethionate: An anti-protozoal drug used in AIDS related pneumonia. *J. Chem. Crystallogr.* **34**, 813–818 (2004).
107. H. M. Berman, J. Westbrook, Z. Feng, G. Gilliland, T. N. Bhat, H. Weissig, I. N.

- Shindyalov, P. E. Bourne; The Protein Data Bank. *Nucleic Acids Res.* **28**, 235–242 (2000).
108. C. S. Perilo, M. T. Pereira, M. M. Santoro, R. A. P. Nagem; Structural binding evidence of the trypanocidal drugs Berenil® and Pentacarinate® active principles to a serine protease model. *Int. J. Biol. Macromol.* **46**, 502–511 (2010).
109. T. Moreno, J. Pous, J. A. Subirana, J. L. Campos; Coiled-coil conformation of a pentamidine-DNA complex. *Acta Crystallogr. Sect. D Biol. Crystallogr.* **66**, 251–257 (2010).
110. O. Danylyuk, M. Worzakowska, J. Osypiuk-Tomasik, V. Sashuk, K. Kedra-Krolik; Solution-mediated and single-crystal to single-crystal transformations of cucurbit[6]uril host-guest complexes with dopamine. *CrystEngComm* **22**, 634–638 (2020).
111. G. Portalone; Supramolecular association in proton-transfer adducts containing benzamidinium cations. III. Three molecular salts of 3-methoxy-, 4-methoxy- and 3,4,5-trimethoxybenzoates with benzamidine. *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* **70**, 225–229 (2014).
112. T. Kolev, B. B. Koleva, R. W. Seidel, M. Spiteller, W. S. Sheldrick; Benzamidinium acetylsalicylate: Crystal structure of the first salt with acetylsalicylate anion. *Struct. Chem.* **20**, 533–536 (2009).
113. M. R. Tyan, N. A. Bokach, M. J. Wang, M. Haukka, M. L. Kuznetsov, V. Y. Kukushkin; Facile cyanamide-ammonia coupling mediated by cis- and trans-[Pt ^{II}L₂] centers and giving metal-bound guanidines. *Dalt. Trans.* **2**, 5178–5188 (2008).
114. J. Guo, W. K. Wong, W. Y. Wong; Syntheses and Crystal Structures of Tetrakis(arylamidine)nickel(II) Chloride and Bis[2,4-dipyridyl-1,3,5-triazapentadienato]nickel(II). *Eur. J. Inorg. Chem.* 267–275 (2004).
115. D. S. Guo, H. Q. Zhang, F. Ding, Y. Liu; Thermodynamic origins of selective binding affinity between p-sulfonatocalix[4,5]arenes with biguanidiniums. *Org. Biomol. Chem.* **10**, 1527–1536 (2012).
116. C. Herrstadt, D. Mootz, H. Wunderlich, H. Möhrle; Protonation sites of organic bases with several nitrogen functions: crystal structures of salts of chlordiazepoxide, dihydralazine, and phenformin. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* 735–740 (1979)
117. M. Zhu, P. Yang, L. Lu; N-Phenethylbiguanidium tetrachlorozincate(II). *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online* **59**, 91–94 (2003).
118. S. A. Gabel, M. R. Duff, L. C. Pedersen, E. F. DeRose, J. M. Krahn, E. E. Howell, R. E. London; A Structural Basis for Biguanide Activity. *Biochemistry* **56**, 4786–4798 (2017).
119. P. P. Cholewa, C. M. Beavers, S. J. Teat, S. J. Dalgarno; Molecular paneling in the rational design of calixarene coordination polymers. *Cryst. Growth Des.* **13**, 2703–2706 (2013).
120. F. T. Martins, C. M. da Silva, G. A. Vasconcelos, B. G. Vaz, T. S. Vieira, L. H. K. Queiroz Junior, A. Fatima; Lower rim dimerization of a calixarene through the encapsulation of sodium ions. *CrystEngComm* **18**, 6987–6991 (2016).
121. T. Kundu, S. Chandra Sahoo, R. Banerjee; Alkali earth metal (Ca, Sr, Ba) based thermostable metal–organic frameworks (MOFs) for proton conduction. *Chem.*

Commun. **48**, 4998–5000 (2012).

122. S. A. Diamantis, A. Hatzidimitriou, A. K. Plessas, A. Pournara, M. J. Manos, G. S. Papaefstathiou, T. Lazarides; Alkaline earth-organic frameworks with amino derivatives of 2,6-naphthalene dicarboxylates: Structural studies and fluorescence properties. *Dalt. Trans.* **49**, 16736–16744 (2020).

7. Aneks I – parametry obsadzenia

Tabela A 1. Parametry obsadzenia nieuporządkowanych fragmentów struktury CPA5_dEV.

Atom/grupa atomów	s.o.f.	Atom/grupa atomów	s.o.f.
O6C	0.63	O6C2	0.37
O6D	0.53	O6D2	0.47
O4W, O6W, O7W	0.54	O4W2, O6W2, O7W2	0.46
O5W	0.5		

Tabela A 2. Parametry obsadzenia nieuporządkowanych fragmentów struktury CPA5_MV.

Atom/grupa atomów	s.o.f.	Atom/grupa atomów	s.o.f.
C10D–C11D–O5D(O6D)	0.58	C10K–C11K–O5DK(O6DK)	0.42
O9W		O9WK	
C9B–O2B(O3B)	0.78	C9BK–O2BK(O3BK)	0.22
O8W		O8WK	
O2C, O3C	0.81	O2CK, O3CK	0.19
O4W, O4WK, O4WL, O4WM, O7W, O7WK, O7WL	0.5	O6W	0.75

Tabela A 3. Parametry obsadzenia nieuporządkowanych fragmentów struktury CPA5_dBV.

Atom/grupa atomów	s.o.f.	Atom/grupa atomów	s.o.f.
C9B–O2B(O3B)	0.44	C9BK–O2BK(O3BK)	0.56
C9D–O2D(O3D)		C9DL–O2DL(O3DL)	
C9A–O2A(O3A)	0.31	C9AK–O2AK(O3AK)	0.69
C11E–O5E(O6E)		C11K–O5EK(O6EK)	
O2E, O3E	0.58	O2EK, O3EK	0.42
C11A–O5A(O6A)	0.46	C11M–O5AM(O6AM)	0.54
C11D–O5D(O6D)	0.62	C11L–O5DL(O6DL)	0.38
O5B(O6B)	0.86	O5BS(O6BS)	0.14
O1H–C1H–C2H	0.58	O1G–C1G–C2G	0.42
O1I–C1I–C2I		O1J–C1J–C2J	
O2W	0.69	O2WK	0.31
O1W, O1WK	0.5	O3W, O4W	0.5

Tabela A 4. Parametry obsadzenia nieuporządkowanych fragmentów struktury CPA5_PTM_Faza1.

Atom/grupa atomów	s.o.f.	Atom/grupa atomów	s.o.f.
O5C	0.52	O5CK	0.48
O5A, O6A	0.77	O5AK, O6AK	0.23
O2A, O3A	0.88	O2BK, O3BK	0.12
O5D	0.84	O5DK	0.16
O4W, O4WV, O4V, O9W, O9WV, O9V, O12W, O14W	0.33	O8W, O8WV, O10W, O10V, O11W, O11V, O13W, O13V	0.5

Tabela A 5. Parametry obsadzenia nieuporządkowanych fragmentów struktury CPA5_PTМ_Faza3.

Atom/grupa atomów	s.o.f.	Atom/grupa atomów	s.o.f.
C10E–C11E–O5E(O6E)	0.46	C10K–C11K–O5EK(O6EK), O7WV	0.54
O5I	0.64	O5IK	0.36
C11B–O5B(O6B)	0.45	C11L–O5BL(O6BL)	0.55
O3D	0.7	O3DK	0.3
O2B	0.5	O2BK	0.5
O6C	0.43	O6CK	0.57
O5D, O6D	0.5	O5DK, O6DK	0.5
O14W	0.75	O14V, O13W, O13V	0.25
O2W, O5W, O8W, O9W, O10W, O15W	0.5	O5WV, O8WV, O12W, O15V, O16V	0.5

Tabela A 6. Parametry obsadzenia nieuporządkowanych fragmentów struktury CPA5_BNZ.

Atom/grupa atomów	s.o.f.	Atom/grupa atomów	s.o.f.
C9E–O2E(O3E)	0.64	C9EK–O2EK(O3EK)	0.36
C9A–O2A(O3A)		C9AK–O2AK(O3AK)	
O1F–C1F–C2F		O1G–C1G–C2G	
C11C–O5C(O6C)	0.79	C11K–O5CK(O6CK)	0.21
O2W		O2WV	
C9C–O2C(O3C)	0.75	C9CK–O2CK(O3CK)	0.25
O3W, O5W, O7W, O8W, O9W, O12V, O13W, O14V	0.5	O5WV, O6W, O6WV, O6V, O6VV, O10W, O11W, O11V, O12W	0.25

Tabela A 7. Parametry obsadzenia nieuporządkowanych fragmentów struktury CPA5_ALX.

Atomy/ grupy atomów	s.o.f.		
C8A–C9A–O2A(O3A)	0.70	O1W, O5W, O6W, O6WV, O7W	0.5
C8AK–C9AK–O2AK(O3AK)	0.30	O4W	0.25
O1F–C1F–C2F	0.25	O1E–C1E–C2E	0.25

Tabela A 8. Parametry obsadzenia nieuporządkowanych fragmentów struktury CPA5_PHN.

Atom/grupa atomów	s.o.f.	Atom/grupa atomów	s.o.f.
C8J–C9J–O2J(O3J)	0.52	C8JK–C9JK–O2JK(O3JK)	0.48
O6B	0.58	O6BK	0.44
C10I–C11I–O5I(O6I)	0.7	C10M–C11M–O5IM(O6IM)	0.3
C10H–C11H–O5H(O6H)	0.5	C10K–C11K–O5HK(O6HK)	0.5
O5E, O6E	0.41	O5EN, O6EN	0.59
O6W, O17W, O19W, O20W	0.52	O6WV, O17V, O19V, O20V	0.48
O8W, O8WV, O15W, O15V	0.5	O10W, O10V, O13W, O16W	0.5

Tabela A 9. Parametry obsadzenia nieuporządkowanych fragmentów struktury CPA5_Sr.

Atomy/Grupy atomów	s.o.f.	Atomy/Grupy atomów	s.o.f.
O1C–C8C–C9C–O2C(O3C)	0.68	O1CK–C8CK–C9CK–O2CK(O3CK)	0.32
C8B–C9B–O2B(O3B)	0.63	C8BK–C9BK–O2BK(O3BK)	0.37

O1S–C1S–C2S	0.77	O1R–C1R–C2R	0.23
O1X–C1X–C2X	0.72	O1Y–C1Y–C2Y	0.32
O1F–C1F–C2F	0.53	O1H–C1H–C2H	0.47
O8W	0.48	O8WV	0.52
O3W, O4W	0.68	O3WV, O4WV	0.32
O6W	0.55	O6WV	0.45
O5W	0.5		

Tabela A 10. Parametry obsadzenia nieuporządkowanych fragmentów struktury CPA5_Phen_Sr.

Atomy/Grupy atomów	s.o.f.	Atomy/Grupy atomów	s.o.f.
C2I–C7I, O4I–C10I–C11I–O5I(O6I) C8I–C9I–O2I(O3I)	0.6	C2IL–C7IL, O4IL–C10L–C11L–O5IL(O6IL)	0.4
C2H–C7H, O1H–C8H–C9H–O2H(O3H), O4H–C10H, O6H	0.6	C2HP–C7HP, O1HP–C8HP–C9HP–O2HP(O3HP), O4HP, C10HP, O5HP(O6HP)	0.4
C11H–O5H	0.5	C11P	0.5
C8D–C9D–O2D(O3D)	0.5	C8DK–C9DK–O2DK(O3DK)	0.5
C8E–C9E–O2E(O3E)	0.5		
C10F–C11F–O5F(O6F)	0.6	C10M–C11M–O5FM(O6FM)	0.4
C8G–C9G–O2G(O3G)	0.56	C8GK–C9GK–O2GK(O3GK)	0.44
O3A, O3AK	0.5	O3B, O3BK	0.5
O6E	0.77	O6EK	0.23
O5A	0.71	O5AK	0.29
C11G–O5G(O6G)	0.56		
O3F	0.56	O3FK	0.44
Sr4	0.56	Sr4K	0.44
C1I, C1J	0.6	C1IL, C1JK	0.4
O1N–C1N–C2N, O1S–C1S–C2S	0.5	O1Q–C1Q–C2Q, O1SB–C1SB–C2SB	0.5
O10W	0.55	O9W, O12W, O15W, O16W, O19W, O20W, O22W, O26W	0.5
O13W, O27W	0.41		
O17W, O23W	0.75	O24W, O25W	0.25
O21W	0.333		

Tabela A 11. Parametry obsadzenia nieuporządkowanych fragmentów struktury CPA6_dMV.

Grupa atomów	s.o.f.	Cząsteczka wody	s.o.f.
Ściana C CPA6	0.59	O2W	0.58
Ściana L CPA6	0.41	O2WV	0.42
C11B–O5B(O6B)	0.58	O4W	0.25
C11K–O5BK(O6BK)	0.42	O1W, O1WK	0.5

Tabela A 12. Parametry obsadzenia nieuporządkowanych fragmentów struktury CPA6_PTM.

Atom / grupa atomów	s.o.f.	Atom / grupa atomów	s.o.f.
---------------------	--------	---------------------	--------

C8D–C9D–O2D(O3D)		C2S	0.63
C8DK–C9DK–O2DK(O3DK)		C2S2	0.37
O4D–C10D–C11D–O5D(O6D)		O10W	0.73
O4DK–C10K–C11K–O5DK(O6DK)	0.5	O10V	0.27
C8C–C9C–O2C(O3C)		O9W, O9WV	0.33
C8CK–C9CK–O2CK(O3CK)		O9V	0.34
O4C–C10C–C11C–O5C(O6C)		O3W, O5W, O7W, O12W, O14W	0.5
O4CL–C10L–C11L–O5CL(O6CL)		O4W, O5WV, O5V, O11W, O13W	0.25

8. Aneks II – parametry oddziaływań międzycząsteczkowych

Parametry oddziaływań w strukturze CPA5_dEV

Tabela 11. Oddziaływania typu C–H...O oraz C–H... π pomiędzy cząsteczką dEV a macierzystą cząsteczką CPA5 oraz między dEV a sąsiednimi cząsteczkami związku makrocyklicznego. Odległości podano w Å, kąty w °.

D–H	d(D–H)	d(D...A)	d(H...A)	D–H...A	A
<i>Oddziaływania pomiędzy dEV a macierzystą cząsteczką CPA5</i>					
C4P–H4P	0.930	3.290(6)	2.694	122.71	C3B
C5P–H5P	0.930	3.310(5)	2.496	146.26	CgB
C4P–H4P	0.930	3.368(6)	2.753	124.45	C4B
C1P–H1P	0.929	3.463(8)	2.776	131.64	C4D
C8A–H8A2	0.969	3.476(6)	2.650	143.35	C10P
C14P–H14A	0.959	3.510(8)	2.781	133.24	C7A
C8A–H8A2	0.969	3.528(7)	2.864	126.60	C6P
C13P–H13A	0.971	3.589(7)	2.815	137.36	CgD
C1P–H1P	0.929	3.694	3.018	130.82	CgE
C10P–H10P	0.930(4)	3.066(6)	2.373(3)	131.1(3)	O2B
C4P–H4P	0.930(4)	3.202(6)	2.469(3)	135.8(3)	O1B
C4P–H4P	0.930(4)	3.304(5)	2.566(3)	136.59(2)	O2C
<i>Oddziaływania pomiędzy dEV a sąsiednimi cząsteczkami CPA5</i>					
C8P–H8P ¹	0.930(6)	3.096(7)	2.305(3)	142.6(4)	O6E
C11P–H11C ³	0.970(6)	3.360(7)	2.407(4)	167.1(4)	O6A
C11P–H11D ²	0.970(9)	3.499(9)	2.786(4)	131.0(5)	O2A

Operacje symetrii: ¹(x^{-1/2}, -y^{+1/2}+1, z^{-1/2}), ²(-x^{-1/2}, y^{-1/2}, -z^{+1/2}), ³(x^{-1/2}, -y^{+1/2}, z^{-1/2})

Tabela 12. Wiązania typu O–H...O między grupami karboksylowymi sąsiednich CPA5 oraz między pillar[5]arenami a cząsteczkami wody. Odległości podano w Å, kąty w °.

D – H	d(D – H)	d(D...A)	d(H...A)	D – H...A	A
O2C–H2C ¹	0.820(3)	2.475(5)	1.692(4)	159.0(2)	O2E
O5A–H5A ²	0.820(3)	2.572(4)	1.771(3)	165.0(2)	O3E
O5B–H5B ³	0.820(4)	2.649(4)	1.949(3)	142.8(3)	O3C
O3B–H3B ⁴	0.820(3)	2.669(4)	1.852(3)	173.8(3)	O5E
O3A–H3A	0.820(3)	2.542(4)	1.758(3)	159.4(2)	O1W
O5D–H5D	0.820(3)	2.625(5)	1.868(4)	152.8(3)	O3W
O3D–H3D ⁵	0.820(4)	2.685(5)	1.913(4)	156.5(3)	O3W
O6E–H6E	0.820(3)	2.773(5)	2.135(4)	134.6(2)	O2W

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

Tabela 13. Oddziaływania typu $\pi\cdots\pi$ i $C-H\cdots\pi$ pomiędzy sąsiednimi cząsteczkami CPA5. Odległości podano w Å, kąty w °.

Cg1		d(Cg1...Cg2)		Cg2	
CgC ²		3.587(2)		CgD	
CgA ¹		4.030(2)		CgA	
D – H	d(D – H)	d(D...A)	d(H...A)	D – H...A	A
C8B–H8B1	0.970	3.639(4)	2.714	159.54	CgE

Operacje symetrii: ¹(-x, -y, -z), ²(½-x, ½+y, ½-z)

Parametry oddziaływań w strukturze CPA5_MV

Tabela 14. Oddziaływania typu $C-H\cdots O$ oraz $C-H\cdots\pi$ pomiędzy cząsteczką MV a macierzystą cząsteczką CPA5 oraz między MV a sąsiednią cząsteczką związku makrocyclicznego. Odległości podano w Å, kąty w °.

D – H	d(D – H)	d(D...A)	d(H...A)	D – H...A	A
<i>Oddziaływania pomiędzy MV a macierzystą cząsteczką CPA5</i>					
C8P–H8P	0.950	3.249(4)	2.327	163.88	CgB
C9P–H9P	0.950	3.552(6)	2.736	144.32	C2E
C9P–H9P	0.950	3.590(5)	2.781	143.64	C5D
C11P–H11B	0.980(5)	3.179(6)	2.438(3)	132.1(3)	O6A
C4P–H4P	0.950(6)	3.473(7)	2.636(3)	147.2(4)	O2E
C10P–H10P	0.950(4)	3.490(5)	2.701(3)	140.9(3)	O1E
C5P–H5P	0.950(6)	3.512(8)	2.860(3)	126.8(4)	O3E
C2P–H2P	0.950(6)	3.517(7)	2.867(4)	126.5(4)	O2B
C7P–H7P	0.950(5)	3.519(5)	2.849(4)	128.4(3)	O1B
<i>Oddziaływania pomiędzy MV a sąsiednią cząsteczką CPA5</i>					
C1P–H1P ¹	0.950(6)	3.288(8)	2.665(4)	123.6(4)	O2D
C1P–H1P ¹	0.950(6)	3.38(2)	2.75(2)	124.9(5)	O3C
O3D–H3D ¹	0.840(5)	2.591(7)	1.766(5)	166.6(3)	N1P

Operacje symetrii: ¹(-x+½, y, -z)

Tabela 15. Oddziaływania typu $O-H\cdots O$ pomiędzy grupami karboksylowymi sąsiednich CPA5 oraz między CPA5 a cząsteczkami wody. Odległości podano w Å, kąty w °.

D – H	d(D – H)	d(D...A)	d(H...A)	D – H...A	A
O5A–H5A ²	0.840(3)	2.480(7)	1.667(6)	162.1(3)	O5D
O6E–H6E ³	0.840(3)	2.508(4)	1.713(3)	157.3(2)	O5B
O3C–H3C ¹	0.84(2)	2.72(2)	1.88(1)	178(1)	O2C
O3A–H3A	0.840(3)	2.469(9)	1.646(8)	165.4(4)	O6W
O5C–H5C	0.840(4)	2.551(6)	1.777(5)	152.3(3)	O5W
O3B–H3B ⁴	0.840(4)	2.655(6)	1.899(3)	149.1(3)	O2W

Operacje symetrii: ¹(-x+½, y, -z), ²(x, -y+½+1, z+½), ³(-x, y+½, -z+½), ⁴(x, -y+½+1, z-½)

Tabela 16. Oddziaływania typu $\pi\cdots\pi$ i $C-H\cdots\pi$ pomiędzy sąsiednimi cząsteczkami CPA5. Odległości podano w Å, kąty w °.

Cg1		d(Cg1...Cg2)		Cg2	
CgD ¹		3.846(2)		CgD	
D – H	d(D – H)	d(D...A)	d(H...A)	D – H...A	A
C8A–H8A2 ¹	0.991	3.312(4)	2.469	142.68	CgA
C10C–H10H ¹	0.990	3.506(4)	2.678	141.48	CgC

Operacje symetrii: ¹(-x, -y, -z)

Parametry oddziaływań w strukturze CPA5_dBV

Tabela 17. Oddziaływania typu $C-H\cdots O$ oraz $C-H\cdots\pi$ pomiędzy cząsteczką dBV a cząsteczkami CPA5 oraz między dBV a cząsteczkami wody. Odległości podano w Å, kąty w °.

D – H	d(D – H)	d(D...A)	d(H...A)	D – H...A	A
<i>Oddziaływania pomiędzy pierwszą pozycją gościa dBV_X a cząsteczkami CPA5</i>					
C4X–H4X	0.950(7)	2.87(2)	2.00(2)	151.1(7)	O3A
C1X–H1X ²	0.950(7)	3.06(2)	2.21(1)	147.8(5)	O6E
C10X–H10X ¹	0.950(8)	3.25(2)	2.30(1)	175.1(6)	O2E
C2X–H2X ³	0.950(7)	3.41(2)	2.50(2)	158.9(6)	O3A
C8X–H8X ²	0.950(9)	3.43(2)	2.57(1)	153.2(6)	O6A
C6X–H6X1 ²	0.99(2)	3.82(2)	2.95(1)	147(1)	O6A
C1B–H1B2 ³	0.991	3.707	3.087	121.84	CgX1
<i>Oddziaływania pomiędzy drugą pozycją dBV_Y a cząsteczkami CPA5</i>					
C5Y–H5Y ³	0.95(2)	3.33(3)	2.59(3)	135(1)	O5AM
C11Y–H11Y ⁵	0.95(1)	3.34(2)	2.64(1)	131.1(9)	O6A
C6Y–H6Y2	0.99(2)	3.49(3)	2.58(1)	152(1)	O3AK
C11Y–H11Y ⁵	0.95(1)	3.68(2)	2.87(2)	143.2(9)	O6AM
<i>Oddziaływania pomiędzy trzecią pozycją dBV_Z a cząsteczkami CPA5</i>					
C5Z–H5Z ³	0.95(2)	2.34(3)	1.68(3)	123(1)	O5AM
C1B–H1B1 ³	0.991	3.647	3.016	122.68	C8Z
C4Z–H4Z ¹	0.95(2)	3.67(2)	2.76(1)	160(1)	O6E
C4Z–H4Z ¹	0.95(2)	3.80(3)	2.91(2)	156(1)	O6EK

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

Tabela 18. Oddziaływania typu $O-H\cdots O$ tworzone przez cząsteczki etanolu. Odległości podano w Å, kąty w °.

D – H	d(D – H)	d(D...A)	d(H...A)	D – H...A	A
O1H–H1H	0.84(2)	2.88(2)	2.255(6)	132(1)	O3E
O1I–H1I ¹	0.84(5)	2.91(4)	2.283(8)	132(3)	O2B
O1I–H1I	0.84(5)	3.12(5)	2.58(2)	123(2)	O6DL

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

Tabela I9. Długości O...O odpowiadające długościom wiązań wodorowym typu O-H...O pomiędzy grupami karboksylowymi sąsiednich cząsteczek CPA5. Odległości podano w Å.

O ₁	d(O ₁ ...O ₂)	O ₂
O2A	2.44(3)	O6E
O3B	2.542	O6E
O3C	2.621(3)	O5C
O3E ¹	2.65(1)	O3D
O2C	2.667(3)	O6C
O2A	2.72(2)	O6D

Operacje symetrii: ¹(-x, -y, -z)

Tabela I10. Oddziaływania typu π...π i C-H...π pomiędzy sąsiednimi cząsteczkami CPA5. Odległości podano w Å, kąty w °.

C1		d(C1...C2)		C2	
CgD ¹		3.666(2)		CgD	
D - H	d(D - H)	d(D...A)	d(H...A)	D - H...A	A
C10C-H10A ¹	0.990	3.405(3)	2.609	137.53	CgC
C10B-H10D	0.990	3.994	3.204	137.98	C7E
C10B-H10D	0.990	3.996	3.304	128.48	C2E
C2E-H8E1	0.991	4.077	3.472	121.38	CgB

Operacje symetrii: ¹(-x, -y, -z)

Parametry oddziaływań w strukturze CPA5_PTМ_Faza1

Tabela I11. Wiązania typu N-H...O pomiędzy cząsteczką PTM a cząsteczkami CPA5 oraz między PTM a cząsteczkami wody. Odległości podano w Å, kąty w °.

D - H	d(D - H)	d(D...A)	d(H...A)	D - H...A	A
N3P-H3P1 ⁴	0.880(7)	2.775(8)	1.904(5)	169.9(5)	O3C
N4P-H4P1 ⁴	0.880(7)	2.78(1)	1.904(6)	174.7(6)	O2C
N2P-H2P1 ²	0.880(7)	2.82(1)	2.039(7)	147.5(6)	O6B
N4P-H4P2 ⁴	0.88(1)	2.84(2)	2.09(1)	142.0(7)	O3B
N1P-H1P1 ²	0.880(7)	2.866(7)	2.103(4)	144.6(5)	O6B
N1P-H1P2 ¹	0.880(6)	3.017(8)	2.202(5)	153.9(4)	O1W
N2P-H2P2 ³	0.880(9)	3.03(2)	2.23(2)	151.0(6)	O6W
N3P-H3P2	0.880(8)	3.11(1)	2.246(7)	169.0(6)	O2W

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

Tabela I12. Oddziaływania typu C-H...π pomiędzy sąsiednimi cząsteczkami CPA5. Odległości podano w Å, kąty w °.

D - H	d(D - H)	d(D...A)	d(H...A)	D - H...A	A
C10D-H10E ²	0.989	3.330(7)	2.497	141.65	CgB
C10B-H10C ¹	0.989	3.420(7)	2.550	146.56	CgD
C10C-H10I ¹	0.990	3.445(9)	2.512	157.23	CgA
Cg1		d(Cg1...Cg2)		Cg2	
CgE ³		3.554(4)		CgE	

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

Parametry oddziaływań w strukturze CPA5_PTМ_Faza2

Tabela I13. Wiązania typu N-H...O pomiędzy cząsteczką PTM a cząsteczkami CPA5 oraz między PTM a cząsteczkami wody. Odległości podano w Å, kąty w °.

D – H	d(D – H)	d(D...A)	d(H...A)	D – H...A	A
N4R–H4R1 ⁴	0.88(8)	2.762(9)	1.89(8)	174(8)	O5B
N1R–H1R1 ¹	0.95(7)	2.791(8)	1.95(7)	148(6)	O3A
N4R–H4R2 ⁴	1.00(7)	2.80(1)	1.86(7)	156(6)	O6A
N3R–H3R1 ⁴	0.99(6)	2.830(9)	1.86(6)	165(5)	O5E
N2R–H2R1 ¹	0.88(8)	2.971(9)	2.22(8)	142(7)	O3A
N2R–H2R2	0.97(7)	3.022(9)	2.07(7)	167(6)	O6B
N3R–H3R2 ⁴	0.87(8)	3.062(9)	2.35(9)	139(7)	O6B
N1R–H1R2 ¹	0.93(7)	2.905(9)	2.00(7)	164(6)	O1W
N2R–H2R1 ²	0.88(8)	3.15(1)	2.52(8)	130(6)	O4W

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

Tabela I14. Oddziaływania typu C-H...π między sąsiednimi cząsteczkami CPA5. Odległości podano w Å, kąty w °.

D – H	d(D – H)	d(D...A)	d(H...A)	D – H...A	A
C1D–H1D1 ¹	0.988	3.419(8)	2.797	121.53	C4A
C8D–H8D1 ²	0.990	3.459(9)	2.826	122.40	C6D
C1B–H1B1 ³	0.992	3.569(9)	2.820	132.81	C3E
C8E–H8E1 ³	0.990	3.770	2.834	158.18	C2B

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

Parametry oddziaływań w strukturze CPA5_PTМ_Faza3

Tabela I15. Wiązania typu N-H...O pomiędzy cząsteczką PTM_X a cząsteczkami CPA5 oraz między PTM_X a cząsteczkami wody. Odległości podano w Å, kąty w °.

D – H	d(D – H)	d(D...A)	d(H...A)	D – H...A	A
<i>Wiązania wodorowe tworzone przez cząsteczkę PTM_X</i>					
N2X–H2X1 ¹	0.880(8)	2.68(1)	1.805(7)	170.4(6)	O6A
N4X–H4X1 ³	0.88(1)	2.93(1)	2.148(6)	148(8)	O2E
N1X–H1X1 ¹	0.880(8)	2.97(1)	2.092(6)	176.3(6)	O5A
N3X–H3X1 ³	0.88(2)	3.01(3)	2.225(7)	148(2)	O3A
N4X–H4X2 ⁴	0.88(1)	3.24(2)	2.397(5)	161.3(9)	O2G
N1X–H1X2 ¹	0.880(9)	3.05(1)	2.19(1)	165.8(7)	O6W
N2X–H2X2	0.880(9)	3.11(2)	2.25(1)	164.0(7)	O8W
N3X–H3X2 ²	0.88(3)	3.21(3)	2.33(2)	177(2)	O5WV
<i>Wiązania wodorowe tworzone przez cząsteczkę PTM_X(N)</i>					
N3N–H3N1 ³	0.88(2)	2.76(2)	1.962(7)	150(1)	O3A
N4N–H4N1 ³	0.88(2)	3.08(2)	2.429(8)	132(2)	O3A
N4N–H4N2 ³	0.88(2)	3.14(2)	2.521(7)	128(1)	O3E
N3N–H3N2 ²	0.88(2)	2.89(3)	2.08(2)	153(1)	O5W

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

Tabela I16. Oddziaływania typu N-H...O pomiędzy cząsteczką PTM_Y a cząsteczkami CPA5 oraz między PTM_Y a cząsteczkami wody. Odległości podano w Å, kąty w °.

D – H	d(D – H)	d(D...A)	d(H...A)	D – H...A	A
N2Y–H2Y1 ²	0.878	2.742(9)	1.864	178.60	O6G
N1Y–H1Y1 ²	0.880(6)	2.796(7)	1.918(4)	176.9(4)	O5G
N3Y–H3Y1 ³	0.879	2.828(9)	2.033	150.15	O3H
N1Y–H1Y2 ²	0.880(6)	2.929(7)	2.200(4)	139.9(4)	O6H
N4Y–H4Y1 ³	0.880(7)	2.965(8)	2.213(5)	143.1(4)	O3H
N3Y–H3Y2 ⁴	0.879	2.99(1)	2.178	153.74	O6E
N4Y–H4Y2 ¹	0.880(7)	2.997(9)	2.261(5)	141.0(5)	O2G
N4Y–H4Y1 ³	0.880(7)	2.987(8)	2.344(5)	130.1(5)	O1W
N2Y–H2Y2 ¹	0.880(7)	3.07(3)	2.43	130	O2W

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

Tabela I17. Wiązania typu N-H...O pomiędzy cząsteczką PTM_Z a cząsteczkami CPA5 oraz między PTM_Z a cząsteczkami wody. Odległości podano w Å, kąty w °.

D – H	d(D – H)	d(D...A)	d(H...A)	D – H...A	A
<i>Wiązania wodorowe tworzone przez cząsteczkę PTM_Z</i>					
N3Z–H3Z1 ¹	0.88(1)	2.69(1)	1.85(4)	160.9(8)	O3F
N1Z–H1Z3 ³	0.880(8)	2.807(9)	2.055(5)	142.9(4)	O6J
N2Z–H2Z3 ³	0.88(1)	2.85(1)	2.12(5)	140.0(7)	O6J
N4Z–H4Z2 ¹	0.88(1)	2.88(2)	2.377(9)	116.5(9)	O3J
N4Z–H4Z1 ¹	0.88(1)	2.92(1)	2.04(6)	175.3(8)	O2F
N3Z–H3Z2	0.88(1)	2.82(1)	1.97(6)	163.1(8)	O3W
N2Z–H2Z4 ³	0.88(1)	2.92(4)	2.37(4)	121(1)	O13W
N1Z–H1Z4	0.880(9)	3.00(2)	2.23(1)	145.4(7)	O7WV
<i>Wiązania wodorowe tworzone przez cząsteczkę PTM_Z(T)</i>					
N2T–H2T3 ³	0.88(2)	2.55(3)	1.81(2)	140(2)	O6I
N4T–H4T1 ¹	0.88(3)	2.61(3)	1.844(8)	144(2)	O3J
N3T–H3T1 ¹	0.88(3)	2.66(3)	1.916(8)	142(2)	O3J
N4T–H4T2 ²	0.88(2)	2.94(3)	2.10(3)	158(2)	O16V
N1T–H1T3 ³	0.88(4)	3.33(5)	2.50(1)	157(3)	O5I
N2T–H2T4	0.88(2)	2.60(4)	1.91(3)	135(2)	O15W
N3T–H3T2	0.88(3)	2.68(6)	1.83(5)	161(3)	O2WT

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

Tabela I18. Odległości między atomami tlenu wskazujące na wiązania typu O-H...O pomiędzy grupami karboksylowymi CPA5. Odległości podano w Å.

O ₁	d(O ₁ ...O ₂)	O ₂
O3G ¹	2.449(6)	O3G
O6D ¹	2.49(3)	O6C
O2I ²	2.609(7)	O5J
O2C ²	2.87(3)	O5B

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

Tabela I19. Oddziaływania typu C–H... π oraz π ... π między sąsiednimi cząsteczkami CPA5. Odległości podano w Å, kąty w °.

D – H	d(D – H)	d(D...A)	d(H...A)	D – H...A	A
C8C–H8C2	0.989	3.388(9)	2.539	143.86	CgJ
C10J–H10I	0.991	3.446(7)	2.639	138.74	CgC
C8E–H8E2	0.990	3.489(9)	2.811	126.27	C3G
C8E–H8E2	0.990	3.556(9)	2.634	155.02	C4G
C1B–H1B2 ¹	0.992	3.600	2.831	134.86	C3D
C10G–H10E	0.989	3.650	2.738	153.38	C6E
C1J–H1J1 ¹	0.989	3.651	3.038	121.24	C7B
C8D–H8D2 ¹	0.991	3.681	2.731	160.73	C5A
C8E–H8E2	0.990	3.689	2.735	162.16	C5G
C10G–H10E	0.989	3.728	2.788	158.93	C5E
C10F–H10G ¹	0.991	3.811	2.843	165.65	C4H
Cg1		d(Cg1...Cg2)		Cg2	
CgB ¹		3.968(4)		CgI	

Operacje symetrii: ¹(x, ½–y, ½+x)

Tabela I20. Oddziaływania typu C–H... π między atomami węgla PTM_Y a pojedynczymi atomami węgla pierścieni aromatycznych sąsiednich cząsteczek CPA5. Odległości podano w Å, kąty w °.

D – H	d(D – H)	d(D...A)	d(H...A)	D – H...A	A
C1E–H1E1 ¹	0.991	3.610	2.763	145.52	C18Y
C11Y–H11A	0.991	3.620	2.815	139.20	C2A
C1E–H1E1 ¹	0.991	3.682	2.973	129.38	C13Y
C10Y–H10W ¹	0.989	3.723	2.845	148.41	C2H
C11Y–H11A	0.991	3.751	2.847	152.06	C3A

Operacje symetrii: ¹(x, ½–y, ½+x)

Parametry oddziaływań w strukturze CPA5_BNZ

Tabela I21. Wiązania typu N–H...O pomiędzy cząsteczką BNZ, a cząsteczką CPA5 i cząsteczkami wody. Odległości podano w Å, kąty w °.

D – H	d(D – H)	d(D...A)	d(H...A)	D – H...A	A
N1X–H1N1	0.99(5)	2.780(6)	1.80(5)	171(5)	O4W
N2X–H1N2	0.97(5)	2.813(6)	1.89(5)	160(5)	O2E
N2X–H1N2	0.97(5)	3.13(1)	2.21(6)	158(4)	O2AK

Tabela I22. Oddziaływania typu N–H... π i C–H... π między BZM a cząsteczką CPA5, w której jest zainkludowana. Odległości podano w Å, kąty w °.

D – H	d(D – H)	d(D...A)	d(H...A)	D – H...A	A
N2X–H2N2	0.915	3.108(4)	2.389	135.69	CgA
N1X–H2N1	1.001	3.192(3)	2.324	144.53	CgC
C10D–H20A	0.989	3.711(3)	2.865	144.06	CgX
C7X–H7X	0.952	3.891(4)	2.972	162.71	CgE

Tabela I23. Oddziaływania typu $\pi \cdots \pi$ między pojedynczymi atomami węgla pierścieni aromatycznych BZM i cząsteczki CPA5, w której jest zainkludowana. Odległości podano w Å.

C₁	d(C₁⋯C₂)	C₂
C7X	3.740	C7A
C2X	3.886	C6D
C2X	3.889	C7D

Tabela I24. Wiązania typu O–H⋯O pomiędzy cząsteczką etanolu a cząsteczką CPA5. Odległości podano w Å, kąty w °.

D – H	d(D – H)	d(D⋯A)	d(H⋯A)	D – H⋯A	A
O1F–H1F ¹	0.840(7)	2.55(1)	1.786(7)	150.0(5)	O3C
O1F–H1F ¹	0.840(7)	2.91(2)	2.15(2)	151.4(7)	O3CK
O1F	–	2.94(2)	–	–	O13W

Operacje symetrii: ¹(x–½, –y+1, z)

Tabela I25. Długości O⋯O odpowiadające długością wiązaniom wodorowym typu O–H⋯O pomiędzy grupami karboksylowymi sąsiednich cząsteczek CPA5. Odległości podano w Å.

O₁	d(O₁⋯O₂)	O₂
O2B ¹	2.554(3)	O5E
O2D ¹	2.610(7)	O6C
O6D ²	2.632(3)	O5B
O3E ¹	2.93(1)	O6C

Operacje symetrii: ¹(–x, ½+y, ½–z), ²(½–z, y, –z)

Tabela I26. Oddziaływania typu $\pi \cdots \pi$ między centroidami pierścieni aromatycznych sąsiednich cząsteczek CPA5 oraz typu C–H⋯ π między sąsiednimi cząsteczkami CPA5. Odległości podano w Å, kąty w °.

Cg1	d(Cg1⋯Cg2)	Cg2
CgB ¹	3.758(2)	CgB
CgA ²	3.788(1)	CgD

D – H	d(D – H)	d(D⋯A)	d(H⋯A)	D – H⋯A	A
C8C–H8C ³	0.990	3.476(4)	2.644	141.72	CgE
C1D–H1D ²	0.991	3.671	2.958	129.70	C2A
C1B–H1B ²	0.990	3.774	3.122	124.66	C5D
C1B–H1B ¹	0.990	3.817	3.174	123.99	C5B
C8E–H8E ³	0.990	3.888	3.080	139.69	CgC

Operacje symetrii: ¹(–x, –y, –z), ²(½+x, –y, z), ³(–x, ½+y, ½–z)

Parametry oddziaływań w strukturze CPA5_ALX

Tabela I27. Wiązania typu N-H...O pomiędzy cząsteczką ALX a cząsteczkami CPA5 oraz między ALX a cząsteczką wody. Odległości podano w Å, kąty w °.

D – H	d(D – H)	d(D...A)	d(H...A)	D – H...A	A
N5X–H5X	0.880(6)	2.835(9)	2.071(6)	144.6(4)	O5B
N2X–H2X3 ¹	0.880(6)	2.898(9)	2.140(7)	143.8(4)	O3B
N2X–H2X4 ²	0.880(6)	2.950(8)	2.100(5)	162.1(4)	O3C
N4X–H4X4	0.880(6)	2.967(8)	2.202(5)	145.2(4)	O5B
N1X–H1X ¹	0.880(6)	2.977(8)	2.103(5)	172.2(4)	O1B
N4X–H4X3	0.880(6)	2.982(8)	2.106(5)	172.8(4)	O1W

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

Tabela I28. Oddziaływania typu π...π między pojedynczymi atomami węgla pierścienia aromatycznego CPA5 a centroidem pierścienia sąsiedniej cząsteczki CPA5. Odległości podano w Å.

C	d(C...Cg)	Cg
C5A ¹	3.604	CgA
C4A ¹	3.846	CgA

Operacje symetrii: ¹(-x, -y, -z)

Parametry oddziaływań w strukturze CPA5_PHN

Tabela I29. Wiązania typu N-H...O pomiędzy cząsteczką PHN_X a cząsteczkami CPA5 oraz między PHN_X a cząsteczkami wody. Odległości podano w Å, kąty w °.

D – H	d(D – H)	d(D...A)	d(H...A)	D – H...A	A
N5X–H5X2 ¹	0.880(5)	2.70(2)	1.84(2)	164.3(7)	O6B
N1X–H1X ¹	0.880(5)	2.713(7)	1.859(4)	163.2(4)	O6F
N4X–H4X2	0.880(5)	2.798(7)	1.937(5)	165.6(4)	O3B
N5X–H5X1 ²	0.880(5)	2.793(6)	2.061(4)	140.0(3)	O2E
N5X–H5X2 ¹	0.880(5)	2.94(6)	2.13(6)	152(1)	O6BK
N4X–H4X1	0.880(5)	2.841(7)	2.017(5)	155.3(4)	O4W
N2X–H2X	0.840(5)	2.863(8)	2.079(6)	155.1(4)	O3W

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

Tabela I30. Wiązania typu N-H...O pomiędzy cząsteczką PHN_Y a cząsteczkami CPA5 oraz między PHN_Y a cząsteczkami wody. Odległości podano w Å, kąty w °.

D – H	d(D – H)	d(D...A)	d(H...A)	D – H...A	A
N2Y–H2Y3	0.88(1)	2.92(2)	2.15(2)	145.7(9)	O6H
N5Y–H5Y1	0.88(1)	2.98(1)	2.120(5)	166.0(7)	O6F
N4Y–H4Y1	0.88(1)	3.13(1)	2.351(5)	147.0(8)	O4I
N4Y–H4Y2	0.88(1)	2.86(2)	2.03(2)	155.4(1)	O10W
N5Y–H5Y2	0.88(1)	2.99(2)	2.22(2)	146.8(8)	O10W
N4Y–H4Y2 ¹	0.88(1)	3.07(4)	2.29(4)	148(1)	O10V

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

Tabela I31. Oddziaływania typu $N-H\cdots\pi$ i $C-H\cdots\pi$ pomiędzy cząsteczką PHN_Y a macierzystym CPA5. Odległości podano w Å, kąty w °.

D – H	d(D – H)	d(D \cdots A)	d(H \cdots A)	D – H \cdots A	A
C8Y–H8Y1	0.990	3.505(15)	2.646	145.25	CgF
C8Y–H8Y2	0.990	3.638(14)	2.774	146.11	CgG
N2Y–H2Y2	0.880	3.675(11)	2.949	140.97	CgH
C7Y–H7Y2	0.991	3.699	3.072	122.44	CgI
N1Y–H1Y	0.878	3.745	3.063	136.01	CgJ
C7Y–H7Y1	0.991	3.835(15)	2.911	155.59	CgJ
C8I–H8I2	0.990	3.887	3.097	137.74	CgY

Tabela I32. Wiązania typu $N-H\cdots O$ pomiędzy cząsteczką PHN_Z a cząsteczkami CPA5 oraz między PHN_Z a cząsteczką wody. Odległości podano w Å, kąty w °.

D – H	d(D – H)	d(D \cdots A)	d(H \cdots A)	D – H \cdots A	A
N5Z–H5Z1 ¹	0.880(5)	2.752(8)	1.899(5)	162.9(4)	O5J
N5Z–H5Z2 ³	0.880(5)	2.799(7)	1.956(5)	160.0(4)	O3G
N4Z–H4Z1	0.880(5)	2.805(7)	1.950(5)	163.5(4)	O3C
N3Z–H3Z ²	0.880(5)	2.806(8)	1.976(5)	156.5(4)	O2A
N2Z–H2Z ²	0.840(6)	2.820(8)	1.984(6)	173.6(4)	O3A
N1Z–H1Z	0.880(6)	2.86(1)	2.00(1)	164.7(5)	O11W
N4Z–H4Z2	0.880(6)	2.861(7)	2.108(4)	143.0(4)	O2D

Operacje symetrii: ¹(x, -y+½+1, z-½), ²(-x+1, -y+1, -z), ³(-x, -y+1, -z)

Tabela I33. Wiązania typu $O-H\cdots O$ pomiędzy cząsteczkami etanolu a cząsteczką CPA5 oraz cząsteczkami wody. Odległości podano w Å, kąty w °.

D – H	d(D – H)	d(D \cdots A)	d(H \cdots A)	D – H \cdots A	A
O1U–H1U	0.84(1)	2.55(6)	2.07(5)	116(2)	O5E
O1T–H1T	0.840(8)	2.71(1)	2.13(1)	125.9(6)	O12W
O1R–H1R	0.840(7)	2.741(9)	1.918(6)	165.9(5)	O4W

Tabela I34. Długości $O\cdots O$ odpowiadające długościom wiązań wodorowym typu $O-H\cdots O$ pomiędzy grupami karboksylowymi sąsiednich cząsteczek CPA5. Odległości podano w Å, kąty w °.

O ₁	d(O ₁ \cdots O ₂)	O ₂
O6J ²	2.506(7)	O3C
O3D ³	2.515(7)	O3E
O5G	2.55(1)	O3I
O5C ¹	2.552(6)	O2B
O6D ¹	2.565(7)	O2B
O2H ¹	2.578(8)	O5G
O5F	2.590(6)	O5B
O2G	2.599(7)	O2A
O2J	2.70(2)	O2C
O5F	3.02(3)	O6B
O2I ¹	3.02(2)	O6E

Operacje symetrii: ¹(-x, ½+y, ½-y), ²(x, ½-y, ½+z), ³(-x, -y, -z)

Tabela I35. Oddziaływania typu $\pi\cdots\pi$ między pojedynczymi atomami węgla pierścieni aromatycznych sąsiednich cząsteczek CPA5 oraz typu C–H $\cdots\pi$ między sąsiednimi cząsteczkami CPA5. Odległości podano w Å, kąty w °.

C₁	d(C₁⋯C₂)		C		
C2E ¹	3.380(7)		C2J		
C7B ¹	3.395(6)		C7D		
C3I ¹	3.405(9)		C3G		
C4I ¹	3.659		C4G		
C3I ¹	3.789		C2G		
D – H	d(D – H)	d(D⋯A)	d(H⋯A)	D – H⋯A	A
C1J–H1J1 ¹	0.990	3.369(7)	3.051	131.53	CgE
C10B–H10C ¹	0.989	3.531(7)	2.567	164.87	CgD
C1F–H1F2	0.990	3.634	2.916	130.17	C2C
C8G–H8G1 ¹	0.990	3.651(7)	2.721	156.50	CgI
C10D–H10A ¹	0.991	3.709(6)	2.778	156.72	CgB
C8I–H8I1 ¹	0.989	3.771(7)	2.864	152.89	CgG
C8H–H8H1	0.991	3.726	2.815	153.02	C3A

Operacje symetrii: ¹(–x, ½+y, ½–y)

Tabela I36. Oddziaływania typu $\pi\cdots\pi$ między pojedynczymi atomami węgla pierścieni aromatycznych PHN_Z i sąsiednich cząsteczek CPA5 oraz typu C–H $\cdots\pi$ między PHN_Z a sąsiednimi cząsteczkami CPA5. Odległości podano w Å, kąty w °.

C₁	d(C₁⋯C₂)		C		
C4Z ¹	3.33(1)		C5A		
C3Z	3.37(1)		C5F		
C4Z ¹	3.47(1)		C6A		
C2Z	3.48(1)		C4F		
C5Z ¹	3.56(1)		C6A		
D – H	d(D – H)	d(D⋯A)	d(H⋯A)	D – H⋯A	A
C5Z–H5Z ¹	0.951	3.654	2.877	139.74	C5H
C2Z–H2Z1	0.949	3.691	2.927	138.43	C5C

Operacje symetrii: ¹(–x, ½+y, ½–y)

Parametry oddziaływań w strukturze CPA5_Sr

Tabela I37. Długości wiązań koordynacyjnych między kationem strontu, a jego ligandami. Długości podano w Å.

O	d(Sr1⋯O)	O	d(Sr1⋯O)
O2C ¹	2.501(6)	O3W	2.691(8)
O6C ²	2.594(6)	O2W	2.747(5)
O3A	2.606(7)	O4W	2.784(10)
O1W	2.619(6)	O2E	2.815(4)
O3E	2.661(4)		

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

Tabela I38. Wiązania typu O–H...O pomiędzy grupami karboksylowymi sąsiednich cząsteczek CPA5 oraz między CPA5 a cząsteczkami wody. Odległości podano w Å, kąty w °.

D – H	d(D – H)	d(D...A)	d(H...A)	D – H...A	A
O6A–H6A ²	0.840(4)	2.470(5)	1.640(4)	169.5(3)	O3E
O3C–H3C ³	0.840(7)	2.552(8)	1.752(5)	158.5(5)	O5C
O2D–H2D ³	0.840(4)	2.554(5)	1.778(3)	152.8(3)	O6A
O6B–H6B ²	0.840(5)	2.640(9)	1.808(7)	170.2(4)	O3C
O5D–H5D ¹	0.840(4)	2.675(5)	1.853(3)	165.4(3)	O5A
O2A–H2A	0.840(7)	2.59(1)	1.80(1)	156.1(5)	O5W
O3B–H3B	0.84(1)	2.68(4)	1.85(4)	177(1)	O8W
O3B–H3B	0.84(1)	2.75(7)	1.95(7)	157(1)	O8WV
O3CK–H3CK	0.84(2)	2.78(6)	2.04(6)	147(2)	O8WV
O2A–H2A ⁴	0.840(7)	2.79(3)	2.09(3)	140(1)	O6WV
O3B–H3BK ⁴	0.858(8)	3.09(3)	2.46(3)	130.9(8)	O8W
O3BK–H3BK	0.84(2)	3.15(4)	2.36(4)	157(1)	O8W

Operacje symetrii: ¹(x–1, y, z), ²(x, y+1, z), ³(x, y–1, z), ⁴(–x, –y+1, –z)

Tabela I39. Wiązania typu O–H...O tworzone przez cząsteczki etanolu. Odległości podano w Å, kąty w °.

D – H	d(D – H)	d(D...A)	d(H...A)	D – H...A	A
O6E–H6E ¹	0.840(4)	2.53(2)	1.75(2)	154.6(8)	O1R
O1R–H1R ¹	0.84(2)	2.53(2)	1.919(4)	129(1)	O6E
O6E–H6E ¹	0.840(4)	2.624(6)	1.795(5)	168.5(4)	O1S
O1S–H1S ²	0.840(7)	2.845(8)	2.031(5)	163.1(4)	O3D
O1H–H1H	0.84(3)	3.16(5)	2.36(3)	158(2)	O6WV

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

Tabela I40. Oddziaływania typu C–H...π oraz π...π między sąsiednimi cząsteczkami CPA5. Odległości podano w Å, kąty w °.

D – H	d(D – H)	d(D...A)	d(H...A)	D – H...A	A
C8E–H8E2 ¹	0.990	3.356(6)	2.532	140.53	CgE
C8A–H8A2	0.990	3.901	3.065	142.93	C4C
C8B–H8B2 ¹	0.991	3.476(11)	2.594	148.32	CgB
C1		d(C1...Cg1)			Cg1
C5D ¹		3.569			CgD

Operacje symetrii: ¹(–x, –y, –z)

Parametry oddziaływań w strukturze CPA5_Phen_Sr

Tabela I41. Długości O...O odpowiadające długościom wiązaniom wodorowym typu O–H...O pomiędzy grupami karboksylowymi sąsiednich cząsteczek CPA5. Odległości podano w Å.

O ₁	d(O ₁ ...O ₂)	O ₂
O3C ³	2.51(1)	O5C
O5J ¹	2.57(2)	O2G
O6D ¹	2.59(1)	O2F
O2B ¹	2.60(1)	O5E
O2A ¹	2.61(2)	O6I

O3J ¹	2.64(1)	O5C
O3B ³	2.78(2)	O6B
O5H ³	2.92(11)	O2I
O3H ²	2.96(2)	O3H
O3H ²	3.00(2)	O3G
O6E	3.05(5)	O5F

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

Tabela I42. Długości wiązań koordynacyjnych między kationami strontu, a ich ligandami. Długości podano w Å.

Srn	d(Srn...O)	O	Srn	d(Srn...O)	O
Sr1	O6A ¹	2.530(9)	Sr3	O22W	2.52(2)
	O3A	2.57(1)		O15W	2.54(2)
	O3W	2.594(8)		O3A	2.55(1)
	O1W	2.61(1)		O14W	2.62(2)
	O2W	2.63(1)		N1X	2.64(2)
	O3B	2.68(2)		O16W	2.65(3)
	O6B ¹	2.669(7)		O5B ¹	2.68(1)
	O5B ¹	2.78(1)		N2X	2.74(2)
Sr2	O2A	2.830(8)	Sr4	O7W	2.44(2)
	O6B ¹	2.494(7)		O3F	2.53(2)
	O4W	2.544(9)		O6A ¹	2.53(1)
	O5W	2.584(7)		O8W	2.59(2)
	O6C ¹	2.607(8)		O10W	2.59(2)
	O6W	2.61(1)		O6J ¹	2.66(1)
	O3B	2.66(2)		O3W	2.725(8)
	O3C	2.751(7)		O9W	2.90(1)
O2B	2.803(5)				

Operacje symetrii: ¹(x, 1/2-y, 1/2+z)

Tabela I43. Oddziaływania typu $\pi \cdots \pi$ oraz typu C-H $\cdots\pi$ między centroidami pierścieni aromatycznych sąsiednich cząsteczek CPA5 oraz Phen. Odległości podano w Å, kąty w °.

Cg1	d(Cg1...Cg2)	Cg2
CgE	3.623(6)	CgJ
CgB ²	3.691(9)	CgX2
CgC ¹	3.804(6)	CgF
CgA ¹	3.921(10)	CgH
CgB ²	4.004(10)	CgX3

D - H	d(D - H)	d(D...A)	d(H...A)	D - H...A	A
C9X-H9X2	0.950	3.71(3)	2.935	140.08	CgD
C1B-H1B1 ²	0.990	3.736	3.053	127.24	CgX1
C3X-H3X1	0.950	3.73(3)	2.978	137.09	CgG
C2X-H2X ³	0.950	3.789	3.068	133.94	CgI
C8D-H8D1	0.986	4.002	3.161	144.14	CgX3
C7X-H7X ³	0.950	4.016	3.323	131.48	CgD

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

CgX1: centroid pierścienia Phen o atomach: C1X–C5X, N1X
 CgX2: centroid pierścienia Phen o atomach: C4X–C8X, C12X
 CgX3: centroid pierścienia Phen o atomach: C8X–C12X, N2X

Tabela 44. Wiązania typu O–H...O tworzone przez cząsteczki etanolu. Odległości podano w Å, kąty w °.

D – H	d(D – H)	d(D...A)	d(H...A)	D – H...A	A
O1N–H1N	0.84(3)	2.71(3)	2.06(2)	134(2)	O5A
O1S–H1S	0.84(8)	2.75(8)	1.99(4)	149(5)	O19V

Parametry oddziaływań w strukturze CPA6_dMV

Tabela 145. Oddziaływania typu $\pi\cdots\pi$, C–H... π oraz C–H...O występujące pomiędzy cząsteczką dMV a macierzystym CPA6. Odległości podano w Å, kąty w °.

Cg1		d(Cg1...Cg2)		Cg2	
CgB		4.005(11)		CgX1	
D – H	d(D – H)	d(D...A)	d(H...A)	D – H...A	A
C11X–H11X	0.950	3.17(3)	2.370	140.67	CgA
C12X–H12C ¹	0.978	3.36(4)	2.413	162.15	CgB
C8B–H8B2	0.990	3.851	3.020	142.16	CgX2
C8B–H8B2 ¹	0.990	3.854	3.034	140.95	CgX2
C10X–H10X	0.949	3.463	2.624	147.63	O1A
C5X–H5X ¹	0.950	3.587	2.691	157.34	O1A
C6X–H6X ¹	0.950	3.662	2.906	137.27	O2A
C8X–H8X	0.949	2.79(3)	1.926	150.24	O5C
C12X–H12A ¹	0.980	3.873	3.222	125.45	O4A

Operacje symetrii: ¹(–x, y, ½–z)

Tabela 146. Oddziaływania typu $\pi\cdots\pi$ oraz C–H... π między sąsiednimi cząsteczkami CPA6. Odległości podano w Å, kąty w °.

Cg1		d(Cg1...Cg2)		Cg2	
CgB ¹		4.077(4)		CgB	
CgC ²		4.095(11)		CgA	
D – H	d(D – H)	d(D...A)	d(H...A)	D – H...A	A
C10A–H10B	0.989	4.050	3.156	151.03	CgC
C8C–H8C	0.991	4.056	3.174	149.10	CgA

Operacje symetrii: ¹(–x, y, ½–z), ²(–½–x, –½+y, z)

Parametry oddziaływań w strukturze CPA6_PTMT

Tabela 147. Oddziaływania typu C–H... π oraz C–H...O pomiędzy PTM_X a CPA6, w luce którego jest zainkludowana. Odległości podano w Å, kąty w °.

D – H	d(D – H)	d(D...A)	d(H...A)	D – H...A	A
C8B–H8B1	0.991	3.588(8)	2.974	121.14	CgX1
C10E–H10E	0.990	3.663(8)	2.853	139.54	CgX2
C10X–H10A	0.990	3.846(7)	2.900	159.95	CgA
C9X–H9X2	0.990	3.850	3.117	131.95	CgB
C12X–H12A	0.990	3.885	3.068	140.71	CgF
C9X–H9X1	0.990	3.53(1)	2.585	158.52	O2C

Tabela I48. Wiązania typu N–H...O pomiędzy cząsteczką PTM_X a cząsteczkami CPA6 oraz między PTM a cząsteczkami wody. Odległości podano w Å, kąty w °.

D – H	d(D – H)	d(D...A)	d(H...A)	D – H...A	A
N1X–H1X1 ²	0.880(5)	2.736(7)	1.861(4)	172.2(4)	O6F
N4X–H4X1 ³	0.880(6)	2.790(8)	1.915(5)	173.0(4)	O2B
N3X–H3X1 ³	0.880(5)	2.842(7)	1.968(5)	172.1(4)	O3B
N2X–H2X1 ²	0.880(5)	2.975(7)	2.101(4)	172.6(4)	O5F
N2X–H2X2 ²	0.880(7)	3.14(1)	2.617(8)	119.4(5)	O6E
N1X–H1X2 ¹	0.881	3.053(9)	2.300	143.48	O2W
N3X–H3X2	0.880(6)	3.300(8)	2.514(5)	149.1(4)	O1W
N4X–H4X2 ⁴	0.880(7)	3.30(2)	2.50(2)	151.6(7)	O8W

Operacje symetrii: ¹(–x, –y, –z), ²(x+1, y–1, z), ³(x–1, y+1, z), ⁴(–x+2, –y–1, –z+1)

Tabela I49. Oddziaływania typu N–H...O pomiędzy cząsteczką PTM_Y a cząsteczkami CPA6 oraz między PTM a cząsteczkami wody. Odległości podano w Å, kąty w °.

D – H	d(D – H)	d(D...A)	d(H...A)	D – H...A	A
N3Y–H3Y1 ³	0.880(7)	2.79(1)	2.01(1)	147.5(7)	O3C
N2Y–H2Y1 ¹	0.880(5)	2.804(7)	1.980(5)	155.2(4)	O5B
N4Y–H4Y1 ³	0.880(6)	2.816(8)	1.937(5)	176.7(5)	O3E
N1Y–H1Y2	0.880(5)	2.847(7)	2.008(5)	159.0(4)	O2E
N2Y–H2Y2 ¹	0.880(6)	2.883(7)	2.029(4)	163.4(4)	O6A
N4Y–H4Y2 ³	0.880(7)	2.93(1)	2.146(7)	147.2(5)	O3F
N1Y–H1Y1 ¹	0.880(5)	3.024(7)	2.181(5)	160.4(4)	O6B
N3Y–H3Y2 ²	0.880(8)	2.75(5)	2.01(5)	140(1)	O13W
N3Y–H3Y2 ²	0.880(8)	3.03(1)	2.177(9)	162.0(6)	O12W

Operacje symetrii: ¹(x+1, y, z), ²(x, y+1, z), ³(–x+2, –y, –z+1)

Tabela I50. Oddziaływania typu C–H...π pomiędzy sąsiednimi cząsteczkami CPA6. Odległości podano w Å, kąty w °.

D – H	d(D – H)	d(D...A)	d(H...A)	D – H...A	A
C8D–H8D1 ¹	0.990	3.68(2)	2.974	128.79	CgE
C1D–H1D2 ¹	0.988	3.804	3.034	135.65	CgC

Operacje symetrii: ¹(–x, –y, –z)

Tabela I51. Oddziaływania typu C-H... π oraz C-H...O pomiędzy PTM_Y a sąsiednimi cząsteczkami CPA6. Odległości podano w Å, kąty w °.

D - H	d(D - H)	d(D...A)	d(H...A)	D - H...A	A
C10B-H104	0.989	3.474(8)	2.716	133.69	CgY2
C12Y-H12D	0.991	3.535(7)	2.682	144.29	CgB
C8F-H8F2	0.990	3.827(6)	2.851	168.81	CgY1
C9Y-H9Y1 ¹	0.989	3.872	3.207	125.95	CgA
C4Y-H4Y ¹	0.952	3.395	2.472	163.33	O6A
C15Y-H15Y	0.950	3.412(10)	2.483	165.90	O3F
C12Y-H12C	0.990	3.541	2.577	164.25	O5F
C10A-H102 ¹	0.990	3.601	2.814	136.87	O1Y
C14Y-H14Y ¹	0.950	3.612	2.720	156.52	O2A
C10Y-H10C	0.991	3.658	2.722	157.72	O1B
C8Y-H8Y1	0.988	3.685	2.741	159.91	O2B
C10Y-H10D	0.991	3.786	2.883	151.95	O4F

Operacje symetrii: ¹(-x, -y, -z)



B. 555/22

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.555/22



10000000110089