

Rješavanje i utočnjavanje kristalnih struktura N,O-donornih makrocikličkih spojeva

Trupković, Rene

Master's thesis / Diplomski rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Chemistry / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:182:225483>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-10-03**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Department of Chemistry, Osijek](#)



Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Diplomski Studij kemije

Rene Trupković

**Rješavanje i utočnjavanje kristalnih struktura *N,O* –
donornih makrocikličkih spojeva**

Diplomski rad

Osijek, 2020.

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Diplomski Studij kemije

Rene Trupković

**Rješavanje i utočnjavanje kristalnih struktura *N,O* –
donornih makrocikličkih spojeva**

Diplomski rad

Mentor: doc. dr. sc. Tomislav Balić

Osijek, 2020.

Prvenstveno, zahvaljujem se mentoru doc. dr. sc. Tomislavu Baliću koji mi je svojim vodstvom pomogao uspješno završiti ovo akademsko životno poglavlje. Veliko hvala na iskazanoj pomoći, strpljenju, pristupačnosti i ažurnosti prilikom izrade diplomskog rada.

Zahvaljujem se svojim prijateljima i kolegama koji su mi bili podrška i pružili pomoć tijekom mojih studenskih dana.

Od sveg srca zahvaljujem se svojim roditeljima i sestri koji su uvijek vjerovali u mene i pružili mi neumornu podršku, bez koje ovo ne bi bilo moguće.

Još jednom, veliko hvala svima.

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera Osijek

Odjel za kemiju

Diplomski studij kemije

Znanstveno područje: Prirodne znanosti

Znanstveno polje: Kemija

Rješavanje i utočnjavanje kristalnih struktura *N,O* – donornih makrocikličkih spojeva

Rene Trupković

Rad je izrađen na: Odjel za kemiju, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Mentor: doc. dr. sc. Tomislav Balić

Sažetak

Makrociklički spojevi i njihova svojstva jedno su od popularnijih tema kemijskih istraživanja današnjice. Zbog svoje jedinstvene strukture, koriste se za vezanje specifičnih molekula ili metala te kompleksiranje istih. Predmet ovog rada je rješavanje i utočnjavanje kristalnih struktura 6 N₂O₂–donornih makrocikličkih spojeva. Spojevi kojima je rješavana struktura su **mD1** (1,5-diaza-2,4:7,8:16,17-tribenzo-9,15-dioksa-ciklooktadeka-1,5-dien), **mD2** (1,5-diaza-2,4:7,8:15,16-tribenzo-9,14-dioksa-cikloheptadeka-1,5-dien), **mD3** (1,5-diaza-2,4:7,8:17,18-tribenzo-9,16-dioksa-ciklononadeka-1,5-dien), **mD4** (1,5-diaza-2,4:7,8:18,19-tribenzo-9,17-dioksa-cikloikosa-1,5-dien), **mD1R** (reducirana forma **mD1** spoja) i **mD4R** (reducirana forma **mD4** spoja). Za utočnjavanje i rješavanje kristalnih struktura korišteni su programi Olex² i Mercury. Spojevima je određena struktura i kristalografski parametri. Sve dobivene strukture su tetradentatni makrociklički ligandi koji sadrže dva atoma kisika i dušika na donornim mjestima. Kako bi mogli razlikovati njihova svojstva, ispitani su strukturni parametri – duljine veza, torzijski kutovi, amplitude nabiranja i veličine šupljina središnjih prstenova. Na temelju ispitanih parametara određena su svojstva svakog spoja poput planarnosti, stabilnosti, jačini vezanja i kompleksiranja pojedinih vrsta..

Diplomski rad obuhvaća: 40 stranica, 19 slika, 10 tablica i 19 literaturnih navoda

Jezik izvornika: hrvatski

Ključne riječi: kristalna struktura/ makrociklički spoj/ rendgenska difrakcija/ Schiff-ova baza

Rad prihvaćen: 8.12.2020.

Stručno povjerenstvo:

1. doc. dr. sc. Olivera Galović, predsjednica
2. doc. dr. sc. Tomislav Balić, mentor i član
3. izv. prof. dr. sc. Martina Medvidović Kosanović, članica
4. doc. dr. sc. Martina Šrajer Gajdošik, zamjena člana

Rad je pohranjen: Knjižnica Odjela za kemiju, Kuhačeva 20, Osijek

Josip Juraj Strossmayer University of Osijek

Department of Chemistry

Graduate Study of Chemistry

Scientific Area: Natural Sciences

Scientific Field: Chemistry

Crystal structure solution and refinement of *N,O* – donor macrocyclic compounds

Rene Trupković

Thesis completed at: Department of Chemistry, Josip Juraj Strossmayer University of Osijek

Supervisor: Assist. prof. Tomislav Balić, PhD

Abstract

Macrocyclic compounds and their properties are one of the more popular topics of chemical research of today. Due to their unique structure, they are used to bind and complex with specific molecules or metals. The subject of this thesis is the solution and refinement of crystal structures of six specific N_2O_2 – donor macrocyclic compounds. The observed compounds are **mD1** (1,5-diaza-2,4: 7,8: 16,17-tribenzo-9,15-dioxa-cyclooctadeca-1,5-diene), **mD2** (1,5-diaza-2, 4: 7,8: 15,16-tribenzo-9,14-dioxa-cycloheptadeca-1,5-diene), **mD3** (1,5-diaza-2,4: 7,8: 17,18-tribenzo-9) , 16-dioxa-cyclononadeca-1,5-diene), **mD4** (1,5-diaza-2,4: 7,8: 18,19-tribenzo-9,17-dioxa-cycloeicosa-1,5-diene) , **mD1R** (reduced form of the **mD1** compound) and **mD4R** (reduced form of the **mD4** compound). For solving and refinement of crystal structures programs Olex² and Mercury were used. The structure and crystallographic parameters of the compounds were determined. All achieved structures were tetradentate macrocyclic ligands containing two oxygen and nitrogen atoms at the donor sites. In order to be able to distinguish their properties, structural parameters were examined – bond lengths, torsion angles, puckering amplitudes and hole sizes of central rings. Based on examined parameters, the properties of each compound such as planarity, stability, bond strength and specific complexation ability were determined.

Thesis includes: 40 pages, 19 figures, 10 tables and 19 references

Original in: Croatian

Keywords: crystal structure/ macrocyclic compound/ Schiff base/ X-ray diffraction

Thesis accepted: 8.12.2020.

Reviewers:

1. Assist. prof. Olivera Galović, PhD
2. Assist. prof. Tomislav Balić, PhD
3. Asoc. prof. Martina Medvidović Kosanović, PhD
4. Assist. prof. Martina Šrajer Gajdošik, PhD

Thesis deposited in: Knjižnica Odjela za kemiju, Kuhačeva 20, Osijek

Sadržaj:

1. Uvod	1
2. Literaturni pregled	2
2.1. Makrociklički spojevi	2
2.2. <i>N,O</i> – donorni makrociklički spojevi.....	3
2.3. Makrociklički efekt	4
2.4. Istraživani <i>N,O</i> – donorni makrociklički spojevi	5
2.5. Rendgenska difrakcija.....	6
3. Rezultati i rasprava.....	7
3.1. 1,5-diaza-2,4:7,8:16,17-tribenzo-9,15-dioksa-ciklooktadeka-1,5-dien (mD1)	8
3.2. 1,5-diaza-2,4:7,8:15,16-tribenzo-9,14-dioksa-cikloheptadeka-1,5-dien (mD2)	10
3.3. 1,5-diaza-2,4:7,8:17,18-tribenzo-9,16-dioksa-ciklononadeka-1,5-dien (mD3)	13
3.4. 1,5-diaza-2,4:7,8:18,19-tribenzo-9,17-dioksa-cikloikosa-1,5-dien (mD4).....	16
3.5. mD1R – Redukcijska forma mD1.....	20
3.6. mD4R – Redukcijska forma mD4.....	23
3.7. Završni komentar.....	27
4. Zaključak.....	30
5. Reference	31
6. Dodatak uz diplomski rad	33

1. Uvod

Kemija makrocikličkih spojeva postaje sve popularnija grana teorijskog i eksperimentalnog istraživanja od njezina otkrića sredinom dvadesetog stoljeća. Veliki doprinos tome je današnji način života, koji vodi ka povećanom zagađivanju okoliša. Posljedično, javlja se interes za pronalaskom načina kako umanjiti ili čak potpuno ukloniti zagađenje na globalnoj razini. Makrociklički spojevi jedan su od odgovora na to pitanje, prvenstveno zbog njihove strukture.

Sintezom makrocikličkih liganada nastaju prstenaste molekule koje na sebe mogu vezati specifične molekule ili metalne katione te služe za kompleksiranje istih. Vezanjem nastaju stabilni spojevi koji se mogu objasniti makrocikličkim efektom. Druga svojstva koja mogu utjecati na stabilnost su kristalna struktura, veličina samog makrocikličkog prstena, svojstva donornih atoma kao i svojstva metalnih iona na koje se vežu. Mijenjanjem i kontrolom ovih parametara postiže se visoka stabilnost i selektivnost liganada, koja je ključna u primjeni.

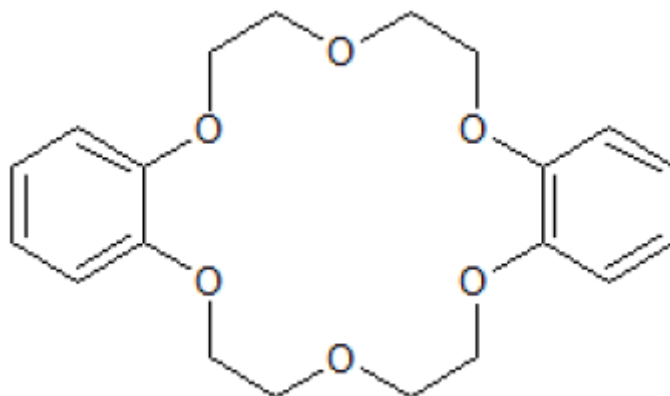
Cilj ovog rada je rješavanje i utočnjavanje šest zadanih kristalnih struktura *N,O* – donornih makrocikličkih spojeva te obrada njihovih međumolekulskih interakcija. Za rješavanje struktura i njihovu strukturnu karakterizaciju korišteni su programi *Olex²* i *Mercury*.

2. Literaturni pregled

2.1. Makrociklički spojevi

Makrociklički spojevi povijesno se mogu podijeliti na dvije veće skupine koje su istraživane u proteklih pedesetak godina, a to su makrocikli sa kisikom kao donornim atomima, nazvani krunski eteri [1], te makrocikli s dušikom kao donornim atomima. Posljedično, u kasnijim istraživanjima javljaju se i oksa-aza makrociklički spojevi (*N,O* – donorni), kao prošireni dio istraživanja o krunskim eterima [2]. Makrociklički spojevi definirani su kao cikličke molekule koje se najčešće promatraju kao makrociklički ligandi na koje se vežu metalne vrste. Ligand se prema tome sastoji od minimalno devet atoma koji čine središnji strukturni prsten u kojem su najmanje tri atoma donorna.

Prvi kemičar koji je uspješno sintetizirao krunske etere bio je Charles John Pedersen 1967. godine, pri istraživanju utjecaja mono- i multidentatnih fenolnih liganada na katalitička svojstva vanadilske (VO) skupine [3]. Kao nusprodukt reakcije nastali su neutralni bijeli kristali za koje se kasnije spektroskopskom karakterizacijom zaključilo da su krunski eteri. Pedersen ih je nazvao dibenzo-18-kruna-6 [4,5] (**Slika 1**).



Slika 1. – Strukturalna formula dibenzo-18-kruna-6 – Pedersenovog krunskog etera [1].

Nastali makrociklički spoj u svojem prstenu imao je 18 atoma od kojih je 6 atoma kisika. Oni djeluju kao endodontatni donorni atomi i koordiniraju vezanje metalnog kationa. Daljnjim

istraživanjem zaključeno je da nastali makrociklički ligand tvori vrlo stabilne komplekse s kalijevim ionima.

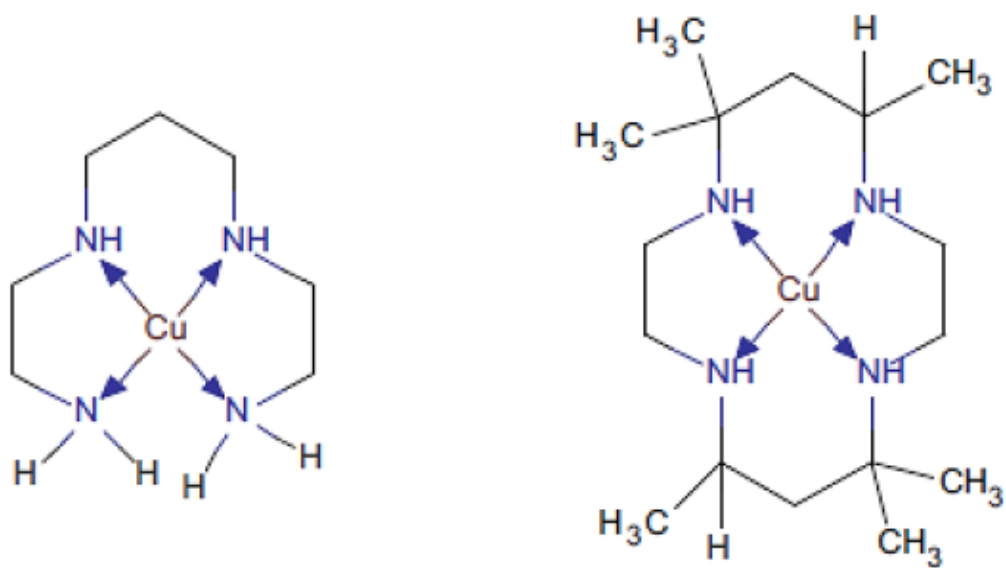
Nadalje, makrociklički spojevi mogu se podijeliti s obzirom na vrstu i konformaciju donornih atoma. Prva skupina spojeva sadrži makrocikle koji na poziciji donornih atoma sadrže dušik, sumpor fosfor i/ili selen. Ligandi prve skupine imaju veći afinitet povezivanja s kationima prijelaznih i teških metala. Drugu skupinu spojeva čine makrocikli koji na poziciji donornih atoma sadrže kisik, tj. sadrže eterske skupine. Oni imaju veći afinitet povezivanja s metalnim kationima 1. i 2. skupine periodnog sustava elemenata. Ova specifična karakteristika obje skupine spojeva može se objasniti HSAB principom (*engl. Hard and Soft Acid and Base principle*). Spojevi s donornim atomima kisika, koji tvori tvrdu bazu, imaju veći afinitet povezivanja s metalnim kationima 1. i 2. skupine, dok spojevi s donornim atomima dušika, koji tvore meku bazu, imaju tendenciju povezivanja s prijelaznim i čvrstim metalnim kationima [6]. Povezivanjem odgovarajućih kationa za makrocikličke ligande prema HSAB principu postiže se povoljnija termodinamička stabilnost nastalih kompleksnih spojeva koja se još naziva i makrocikličkim efektom.

2.2. *N,O* – donorni makrociklički spojevi

U posljednjih nekoliko desetljeća, fokus znanstvenika je na karakterizaciji oksa-aza (*N,O* – donornih) makrocikličkih liganada. Kao što i samo ime govori, *N,O* – donorni makrociklički spojevi sadrže kisik i dušik na pozicijama donornih atoma. Najjednostavniji postupak sinteze ove vrste spojeva je ciklokondenzacijska reakcija aldehida i amina koja rezultira u formiranju makrocikličke Schiff-ove baze kao produkta reakcije [7]. Svojstva nastalih spojeva, kao što su karakteristike vezanja za akceptorsku skupinu ponajviše ovise o konformacijskoj analizi, koja uključuje orijentaciju donornih atoma, torzijski kut između pojedinih atoma te udaljenost između istih. Na temelju ovih parametara, istraživano je i zaključeno kako je najstabilnija konformacija donornih atoma oksa-aza makrocikličkih spojeva endodontatna za donorne atome kisika i egzodontatna za donorne atome dušika. Posljedično, planarnost samog makrocikličkog sistema, koja je mjerena amplitudom nabiranja, utječe na fleksibilnost spoja te interakcije između metalnog kationa i liganda [8,9].

2.3. Makrociklički efekt

Makrociklički efekt definira se kao termodinamička stabilnost određenog makrocikličkog spoja u odnosu na njegov aciklički kompleks s istim metalnim kationom. Zajedničko je svojstvo svih makrocikličkih spojeva. Veća termodinamička stabilnost makrocikličkog spoja uzrokovana je povećanim afinitetom povezivanja od ekvivalentnog acikličkog spoja za određeni metalni kation. Efekt je prvi put uočen i dokazan na primjeru dva tetraaza bakrova (II) kompleksa, prikazana na **slici 2**. U zadanom primjeru uspoređena je stabilnost oba spoja te je ona bila 10 000 puta veća kod cikličkog spoja [10,11]. Povećani afinitet rezultat je kombinacije entropijskog i kelatnog efekta, zajedno sa energijskim doprinosom koji dolazi od povezivanja ligandnih grupa.

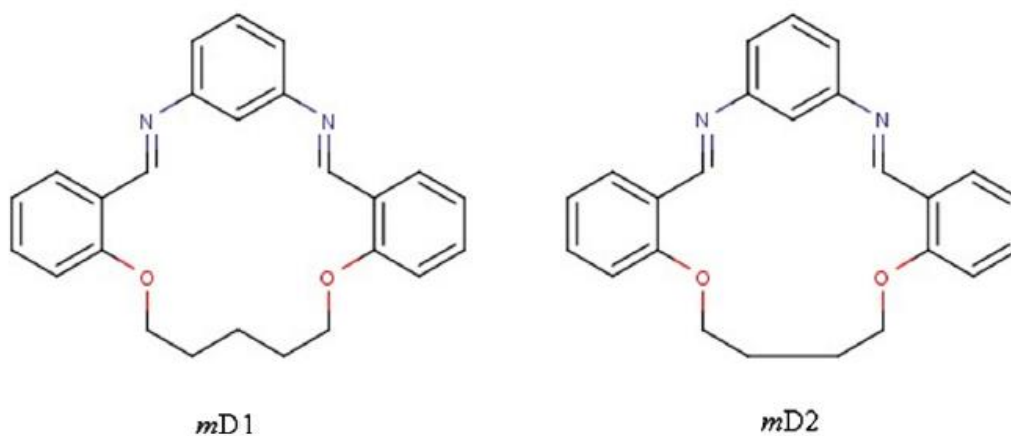


Slika 2. - Strukturni prikaz cikličkog (lijevo) i acikličkog (desno) dva tetraaza bakrova (II) kompleksa [10].

Sam makrociklički efekt iskazuje se konstantom stabilnosti, koja se proporcionalno povećava što je povezanost između liganda i metalnog kationa veća. Dodatni čimbenici koji mogu utjecati na konstantu stabilnosti su veličina i konformacija donorskih atoma, sterički efekt, geometrija veznih orbitala i dr.

2.4. Istraživani *N,O* – donorni makrociklički spojevi

Makrociklički spojevi koji će biti obuhvaćeni u ovom radu spadaju u grupu N_2O_2 – donornih makrocikličkih spojeva. Svaki spoj sadrži četiri donorna atoma, dva dušikova i dva kisikova atoma. Oni su redom: **mD1** (1,5-diaza-2,4:7,8:16,17-tribenzo-9,15-dioksa-ciklooktadeka-1,5-dien) (**Slika 3**), **mD2** (1,5-diaza-2,4:7,8:15,16-tribenzo-9,14-dioksa-cikloheptadeka-1,5-dien) (**Slika 3**), **mD3** (1,5-diaza-2,4:7,8:17,18-tribenzo-9,16-dioksa-ciklononadeka-1,5-dien), **mD4** (1,5-diaza-2,4:7,8:18,19-tribenzo-9,17-dioksa-cikloikosa-1,5-dien), **mD1R** (reducirana forma **mD1** spoja) i **mD4R** (reducirana forma **mD4** spoja). Centralni makrociklički prsten sastoji se od 18 (**mD1** i **mD1R**), 17 (**mD2**), 19 (**mD3**) i 20 (**mD4** i **mD4R**) atoma.



Slika 3. – Strukturni prikaz **mD1** i **mD2** makrocikličkih Schiff-ovih baza [9].

2.5. Rendgenska difrakcija

Rendgenska difrakcija jedna je od najpouzdanijih i najtočnijih metoda za određivanje kristalne strukture, kemijskog sastava i kristalografskih karakteristika neke tvari. Temelji se na odbijanju i raspršivanju X-zraka od površine kristala. Rendgensko zračenje je zapravo elektromagnetsko zračenje visoke energije i frekvencije. Valna duljina rendgenskih zraka vrlo je mala pa se prilikom izlaganja rendgenskom zračenju uzorci kristala ponašaju kao optičke rešetke. Zrake vidljive svjetlosti, koje upadnu na optičku rešetku rasipaju se i dolazi do difrakcije svjetlosti. Prilikom odbijanja upadnog vala, ili elastičnog raspršenja, njegova amplituda može se smanjiti ili povećati, ovisno o preklapanju upadnog i raspršenog vala. Smanjenje amplitude vala naziva se destruktivna, a povećanje konstruktivna interferencija.

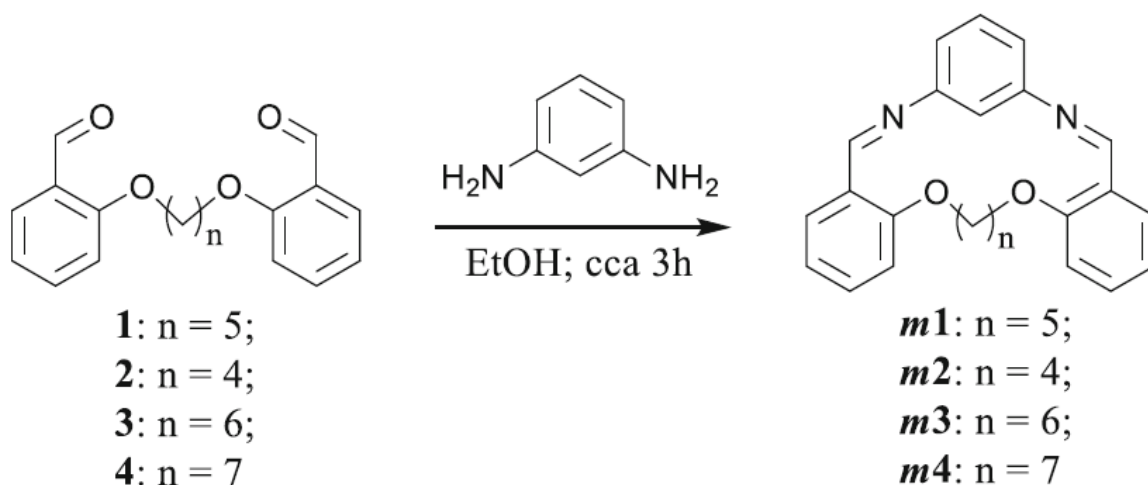
Konstruktivna ili destruktivna interferencija definirana je Braggovim zakonom:

$$2d \sin\theta = n\lambda$$

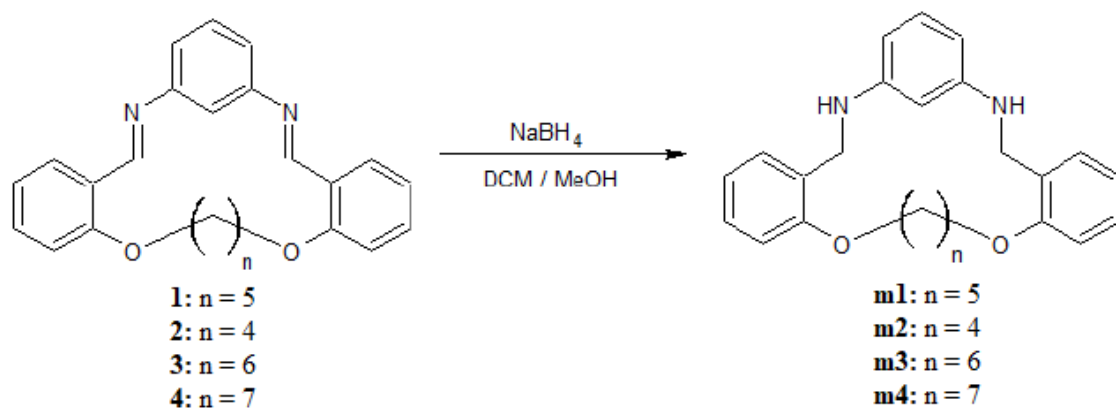
gdje je d razmak između difraktirajućih ravnina, θ kut refleksije, n cijeli broj, a λ valna duljina zračenja. Difrakcija rendgenskog zračenja posljedica je međudjelovanja rendgenskih zraka i elektrona na površini kristala. Konstruktivnom interferencijom dvaju valova pojačava se intenzitet (amplituda) raspršenog vala što rezultira zacrnjenjem na fotografskom papiru. Iz difrakcije rendgenskog zračenja o kristal dobivaju se udaljenosti među zamišljenim plohama kristala. Zacrnjenje sa najvećom amplitudom naziva se maksimum, a određivanjem kuta na kojem se maksimum nalazi moguće je odrediti parametre ćelije.

3. Rezultati i rasprava

Makrociklički spojevi pripremljeni su (1+1) ciklokondenzacijskim reakcijama dialdehida i diamina. Određene su kristalne strukture 6 zadanih makrocikličkih spojeva (**mD1**, **mD2**, **mD3**, **mD4**, **mD1R**, **mD4R**). Za rješavanje i utočnjavanje spojeva korišteni su programi *Olex²* i *Mercury*. Nadalje, određeni su duljine pojedinih veza i torzijski kutovi između atoma. Spojevi su sintetizirani prema općem shematskom prikazu (**Slika 4** i **Slika 5**). Parametri poput duljina veza između susjednih atoma te veličina torzijskog kuta, kao i njihova orijentacija imaju veliki utjecaj na mogućnosti kompleksiranja makrocikličkih spojeva i stabilnost dobivenih kompleksa [12]. Najstabilnija konformacija donornih atoma u oksa-aza makrocikličkim spojevima postiže se usmjeravanjem donornih atoma kisika u endodontatni položaj te donornih atoma dušika u egzodontatni položaj [13]. Nadalje, kada je u pitanju sam oblik molekule, bitni su parametri poput broja atoma u unutarnjem makrocikličkom prstenu, veličina unutarnje šupljine te nabiranje prstena.



Slika 4. – Shematski prikaz sinteze makrocikličkih spojeva **mD1-mD4** [14].



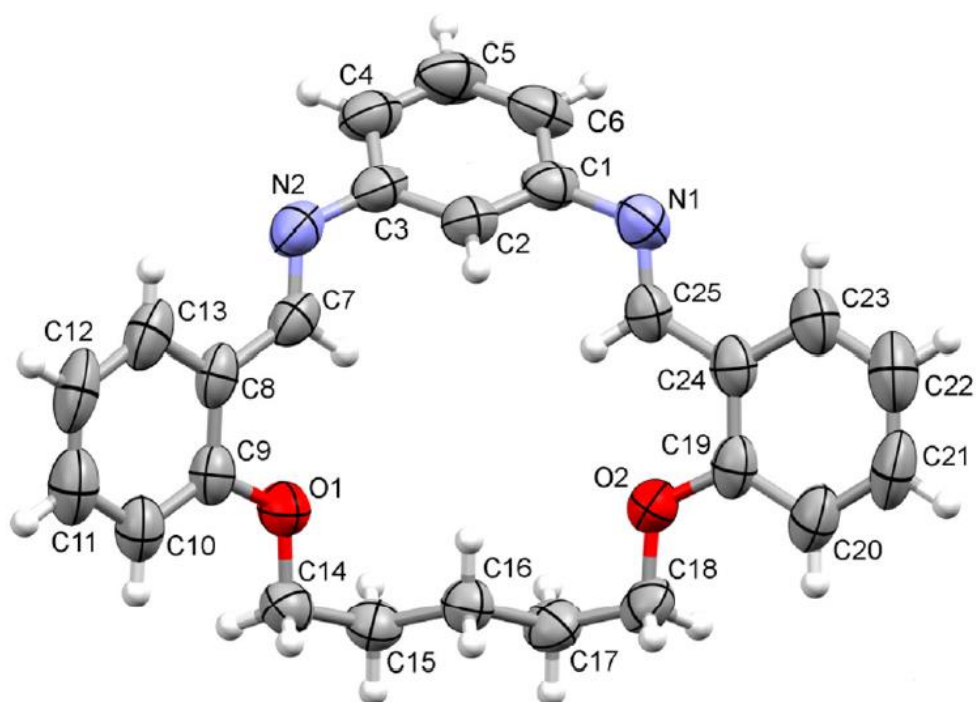
Slika 5. – Shematski prikaz sinteze makrocikličkih spojeva mD1R i mD4R.

3.1. 1,5-diaza-2,4:7,8:16,17-tribenzo-9,15-dioksa-ciklooktadeka-1,5-dien (mD1)

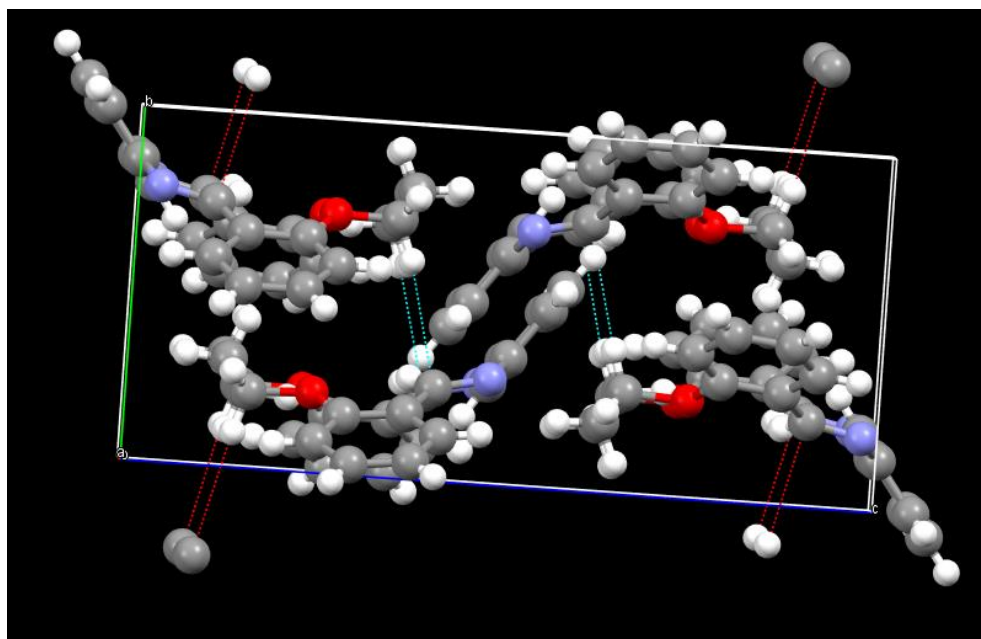
mD1 je makrociklički spoj opće formule $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$. Sintetizira se iz 4-[6-(4-formilfenoksi)heksoksi]benzaldehyda koji je otopljen u apsolutnom etanolu, dodatkom trietilenamina [9]. Na **slici 6.** prikazan je ORTEP prikaz kristalne strukture **mD1**.

Spoj **mD1** se sastoji od 18 atoma u središnjem makrocikličkom prstenu, od kojih su dva donorna atoma kisika i 2 donorna atoma dušika. Spoj kristalizira u monoklinskom kristalnom sustavu ($Z=4$). Prosječna veličina unutarnje šupljine kreće se od 2,44 – 2,61 Å. Donorni atomi kisika orijentirani su endodontatno, dok su donorni atomi dušika orijentirani egzodontatno. Spoj ima konformaciju koljevke koja je tipična za spojeve koji sadrže 18 atoma centralnog prstena [15], a alifatski lanac je u *trans* konformaciji. Amplituda nabiranja iznosi 1,843(3) Å.

U kristalnoj strukturi, makrociklički spojevi povezuju se $\pi \cdots \pi$, C–H $\cdots \pi$ i C–H \cdots N interakcijama, koje imaju veliki utjecaj na planarnost molekule. **mD1** molekule povezane su duž *b* osi slabim C14–H14A $\cdots \pi$ te C18–H18B $\cdots \pi$ interakcijama (**Slika 7**).



Slika 6. – ORTEP prikaz mD1 makrocikličke Schiff-ove baze [9].



Slika 7. – Međumolekulske interakcije makrocikličkog spoja mD1 prikazane u programu Mercury.

Kompleksacijski faktori i njihove vrijednosti prikazani su u **Tablici 1**, dok su duljine pojedinih veza i međuplošni kutovi između benzenskih prstenova prikazani u **Tablici 5** i **Tablici 8**.

Tablica 1. – Kompleksacijski faktori i njihove vrijednosti za spojeve **mD1** i **mD2**.

Kompleksacijski faktor	mD1	mD2
Broj atoma unutarnjeg prstena	18	17
Set donornih atoma	N ₂ O ₂	N ₂ O ₂
Relativna veličina unutarnje šupljine / Å	2,44–2,61	2,35–2,44
Orijentacija donornih atoma	N-egzo, O-endo	N-egzo, O-endo
Amplituda nabiranja / Å	1,483(3)	1,299(4)

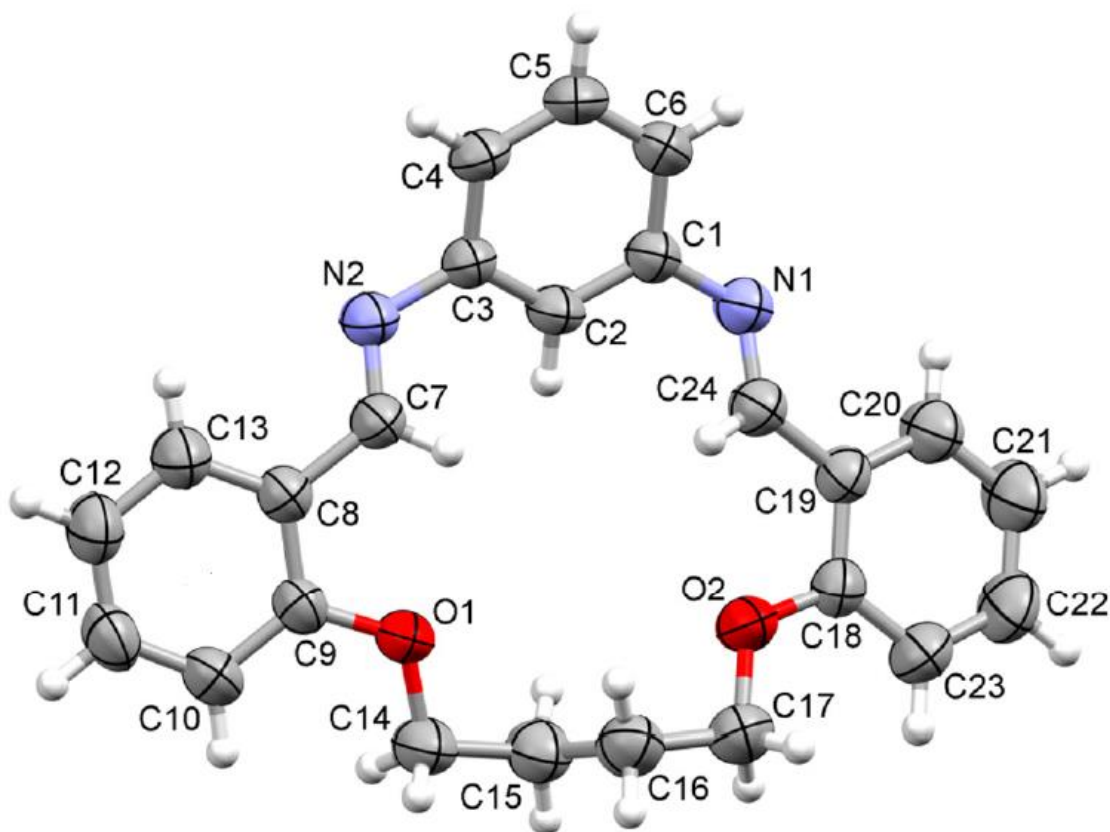
3.2. 1,5-diaza-2,4:7,8:15,16-tribenzo-9,14-dioksa-cikloheptadeka-1,5-dien (**mD2**)

Makrociklički spoj **mD2** sličan je strukturi **mD1** sa jednom CH₂ skupinom manje u alifatskom lancu, opće formule C₂₄H₂₂N₂O₂. Struktura se sastoji od 17 atoma u središnjem prstenu s dva donorna atoma kisika i dva donorna atoma dušika (**Slika 8**). Također, kristalizira u monoklinskom kristalnom sustavu (Z=8).

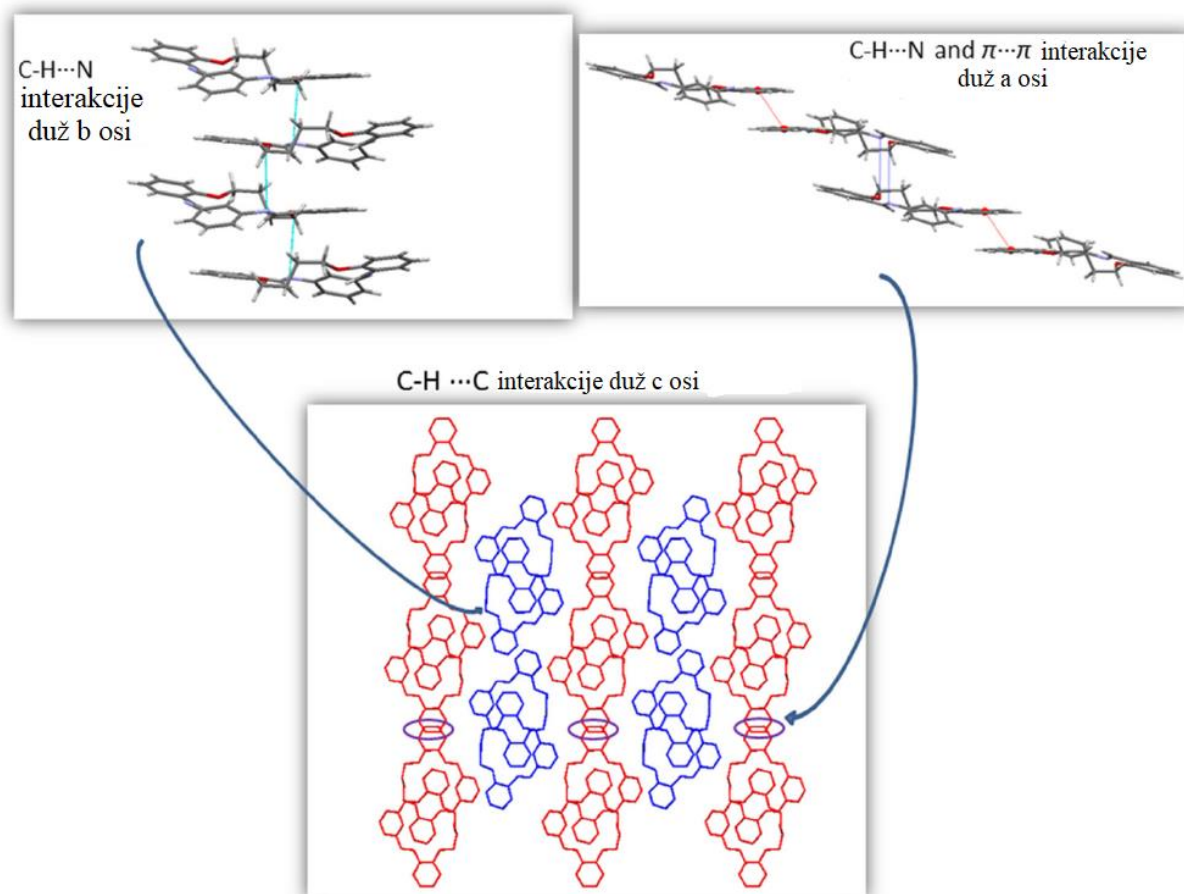
Sintetizira se reakcijom *m*-fenilendiamina otopljenog u apsolutnom etanolu i 2-[4-(2-formilfenoksi)butoksi]benzaldehyda uz trietilenamin kao katalizator [9].

U kristalnoj strukturi nalaze se dvije molekule konformera (konformer 1 i konformer 2), koje su simetrično neovisne jedna o drugoj. Konformeri se razlikuju prema orijentaciji alifatskog lanca i torzijskom kutu između benzenskih prstena. Kao i kod **mD1** spoja, donorni atomi kisika orijentirani su endodontatno, dok su donorni atomi dušika egzodontatni. Veličina šupljine unutarnjeg prstena iznosi 2,35 – 2,44 Å. Iznos je nešto manji u usporedbi sa **mD1** spojem, a razlog tome je nešto planarnija konformacija. Nadalje, veća planarnost **mD2** molekule izražena je i u amplitudi nabiranja koja iznosi 1,299(4) Å [16].

Kao i kod **mD1** spoja, dominantne međumolekulske interakcije su $\pi \cdots \pi$, C–H $\cdots \pi$ i C–H \cdots N. Povećana planarnost uzrokuje jaku povezanost susjednih benzenskih prstenova $\pi \cdots \pi$ interakcijom duž osi *a*, primarno kod konformera 2. Nadalje, javljaju se i slabe C–H \cdots N međumolekulske interakcije, C17–H17A \cdots N1 za konformer 1 i C14–H14D \cdots N2A za konformer 2 duž osi *b* (Slika 9). Uzduž osi *c* javljaju se slabe van der Waalsove interakcije.



Slika 8. – ORTEP prikaz konformera 1 **mD2** makrocikličke Schiff-ove baze [9].



Slika 9. – Prikaz međumolekulskih interakcija između konformera 1 i konformera 2 makrocikličke Schiff-ove baze **mD2** duž osi *a*, *b* i *c* [9].

Kristalografski podaci za makrocikličke spojeve **mD1** i **mD2** sažeti su u **Tablici 2**. Duljine pojedinih veza i međuplošni kutovi prikazani su u **Tablici 5** i **Tablici 9**.

Tablica 2. – Kristalografski podaci za makrocikličke spojeve **mD1** i **mD2**.

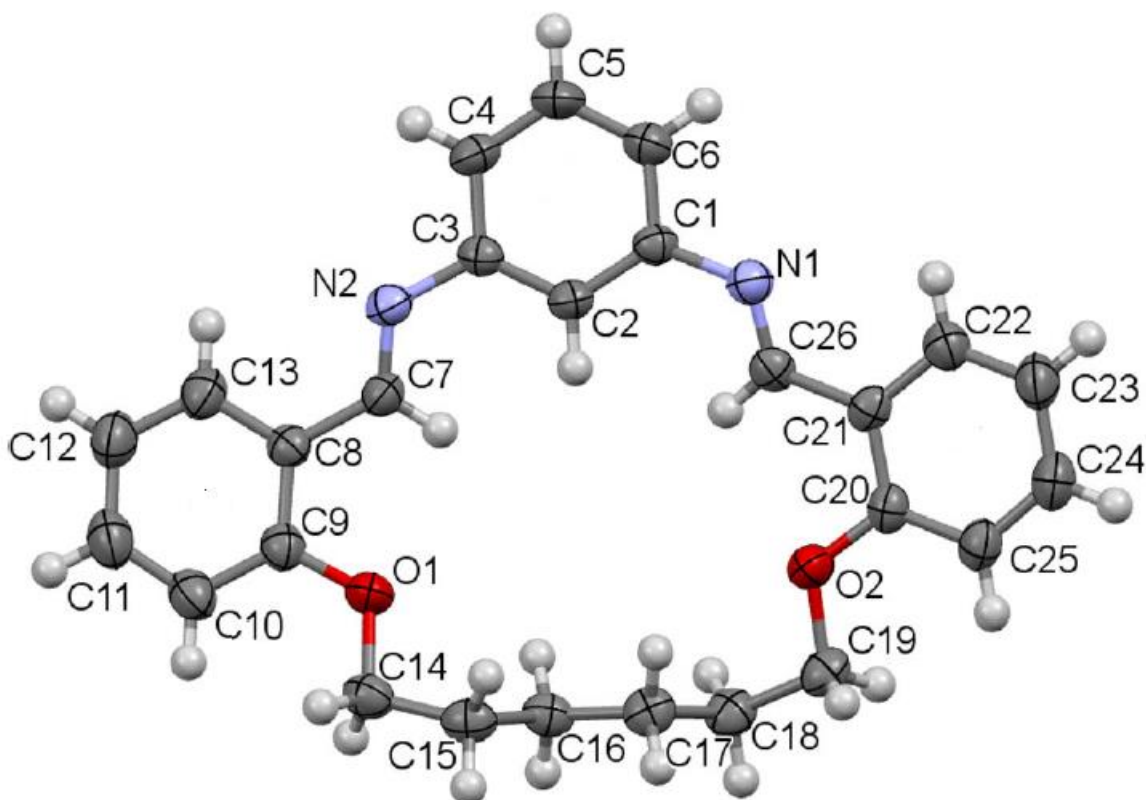
Spoj	mD1	mD2
Opća formula spoja	C ₂₅ H ₂₄ N ₂ O ₂	C ₂₄ H ₂₂ N ₂ O ₂
Molekulska masa	384,46	370,44
Kristalni sustav	monoklinski	monoklinski
Prostorna grupa	P 2 ₁ /n	P 2 ₁ /c
<i>T</i> / K	294(2)	294(2)
<i>a</i> / Å	15,493(1)	15,671(1)
<i>b</i> / Å	7,889(7)	7,4720(7)
<i>c</i> / Å	16,783(1)	33,315(2)
<i>β</i> / °	91,136(9)	92,029(6)
<i>V</i> / Å ³	2050,9(3)	3898,5(3)
<i>Z</i>	4	8

3.3. 1,5-diaza-2,4:7,8:17,18-tribenzo-9,16-dioksa-ciklononadeka-1,5-dien (**mD3**)

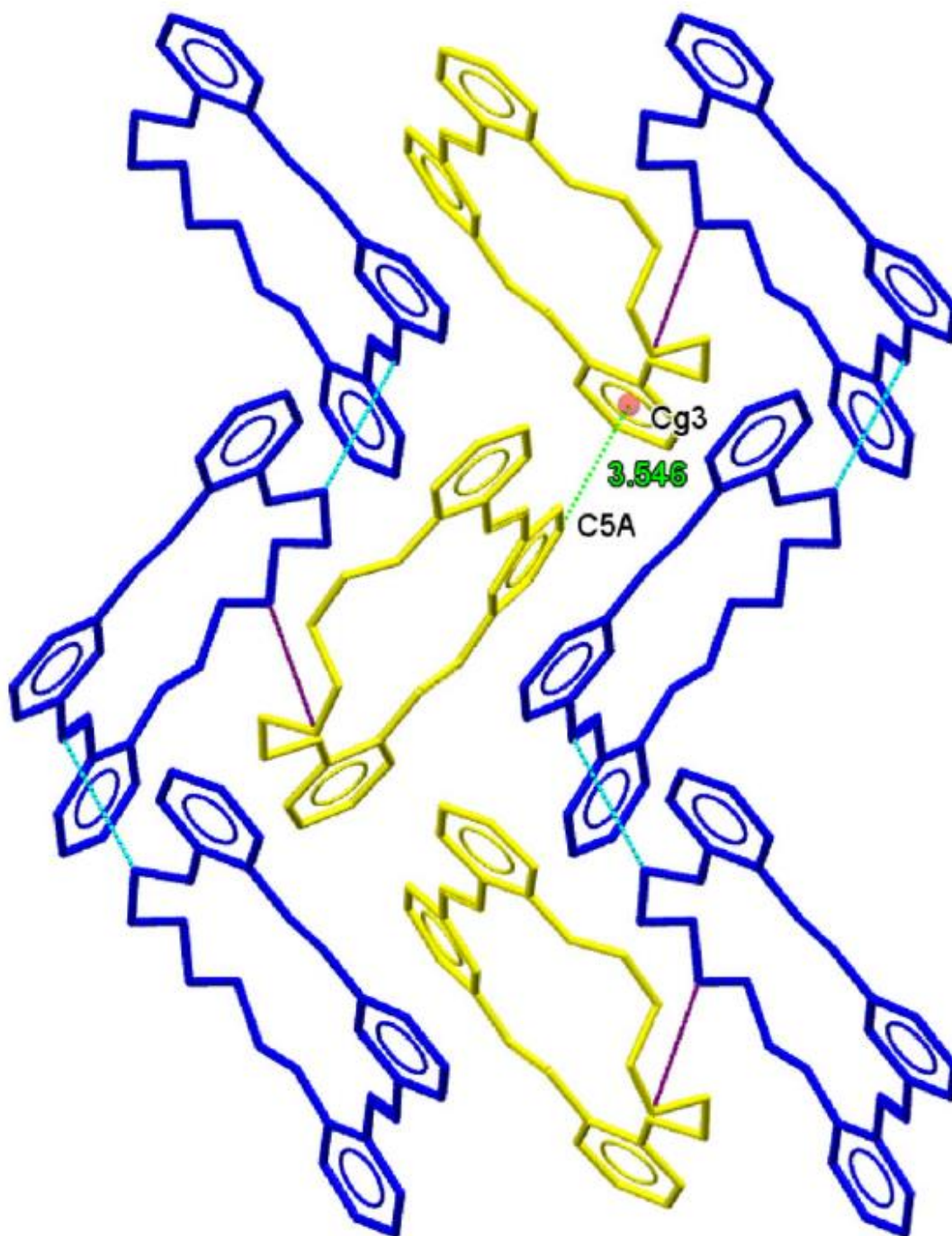
Sljedeći spoj u nizu makrocikličkih spojeva s N₂O₂ donornim atomima je **mD3**, sintetiziran otapanjem 2-[6-(2-formilfenoksi)heksoksi]benzaldehida u apsolutnom etanolu u koji se potom dodaje trietilenamin. Nakon zagrijavanja dodana je etanolna otopina *m*-fenilendiamina [14].

Opća formula spoja je C₂₆H₂₆N₂O₂. **mD3** je također tetradentatni ligand, sa dva atoma kisika orijentirana endodentatno i dva atoma dušika orijentirana egzodentatno (**Slika 10**). Središnji prsten čini 19 atoma (zajedno s donornim atomima), a relativna veličina središnje šupljine je 2,449 – 3,037 Å. Kao i **mD2**, **mD3** asimetrična jedinica se sastoji od 2 konformera (konformer 1 i konformer 2). Također, konformeri se razlikuju prema orijentaciji alifatskog lanca i torzijskom kutu između benzenskih prstenova spoja. Zbog većeg središnjeg prstena i razlike u torzijskim kutovima, **mD3** je manje planaran u odnosu na **mD2**, sa amplitudom nabiranja od 1,452(2) Å [16].

Gledajući kristalno pakiranje molekule, primijećene su slabe C–H \cdots π , C–H \cdots N i C–H \cdots O međumolekulske interakcije. Konformer 1 povezan je slabim C–H \cdots N uz duž *b* osi, te tvori stepenasti uzorak. Suprotno tome, konformer 2 povezan je slabim C–H \cdots π (C5A–H5A \cdots π) interakcijama duž osi *c*. Različiti konformeri međusobno su povezani C–H \cdots O i C14A–H14C \cdots π interakcijama duž *b* osi (**Slika 11**). Kompleksacijski faktori i njihove vrijednosti prikazane su u **Tablici 3**.



Slika 10. – ORTEP prikaz **mD3** makrocikličkog spoja [14].



Slika 11. – Prikaz kristalnog pakiranja konformera 1 (plavo) i konformera 2 (žuto) **mD3** molekule sa međumolekulskim interakcijama između istih. [14].

Tablica 3. – Kompleksacijski faktori i njihove vrijednosti za spojeve **mD3** i **mD4**.

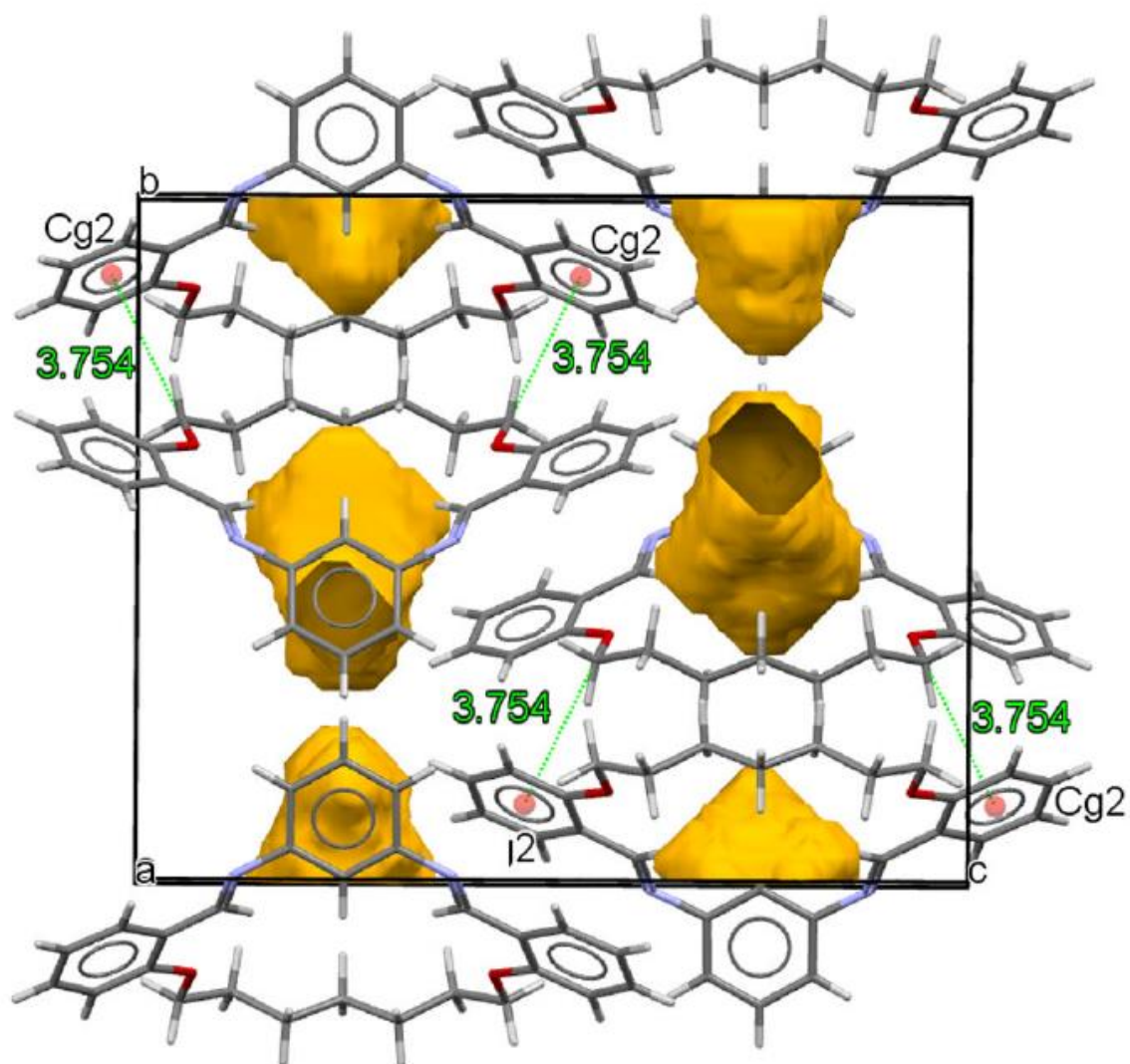
Kompleksacijski faktor	mD3	mD4
Broj atoma unutarnjeg prstena	19	20
Set donornih atoma	N ₂ O ₂	N ₂ O ₂
Relativna veličina unutarnje šupljine / Å	2,449–3,037	2,817–3,144
Orijentacija donornih atoma	N-egzo, O-endo	N-egzo, O-endo
Amplituda nabiranja / Å	1,452(5) / 1,350(9)	1,709(2)

3.4. 1,5-diaza-2,4:7,8:18,19-tribenzo-9,17-dioksa-cikloikosa-1,5-dien (**mD4**)

Četvrti makrociklički spoj istraživani u ovom radu je **mD4**. Kao i kod prethodnih primjera, **mD4** je tetradentatni ligand opće formule C₂₇H₂₈N₂O₂. Spoj kristalizira u rompskom kristalnom sustavu. Središnji prsten ovog makrocikličkog spoja sastoji se od 20 atoma (zajedno s donornim atomima). Kao što je već prije spomenuto, spoj ima dva donorna atoma kisika koji su orijentirani endodontatno i dva donorna atoma dušika koji su orijentirani egzodontatno (**Slika 12**).

mD4 se sintetizira otapanjem 2-[7-(2-formilfenoksi)heptoksi]benzaldehyda u apsolutnom etanolu, kojem se dodaje trietilenamin te nakon zagrijavanja dokapava *m*-fenilendiamin.

Dodavanjem još jedne CH₂ skupine u središnji prsten povećava se relativna veličina unutrašnje šupljine koja za **mD4** iznosi 2,817–3,144 Å. Također, dodatno se smanjuje planarnost molekule, jer je spoj u konformaciji koljevke. Posljedično smanjenje planarnosti uzrokuje povećanje amplitude nabiranja koja iznosi 1,709(2) Å [16]. Usporedbom s prethodno promatranim spojevima, zaključeno je da unutarnja šupljina makrocikličkih spojeva raste dodavanjem metilenskih skupina u alifatski lanac molekule, kao što je i očekivano.



Slika 13. – Prikaz kristalnog pakiranja **mD4** duž *a* osi, praznina (žuto) nastalih u šupljini unutrašnjeg prstena i slabih C–H ··· π međumolekulskih interakcija [14].

Opći kristalografski podaci za spojeve **mD3** i **mD4** sumirani su u **Tablici 4**, a međuplošni kutovi prikazani su u **Tablici 5**.

Tablica 4. – Kristalografski podaci za makrocikličke spojeve **mD3** i **mD4**.

Spoj	mD3	mD4
Opća formula spoja	C ₂₆ H ₂₆ N ₂ O ₂	C ₂₇ H ₂₈ N ₂ O ₂
Molekulska masa	398,49	412,51
Kristalni sustav	monoklinski	ortorompski
Prostorna grupa	P 2 ₁ /c	P <i>nam</i>
<i>T</i> / K	293(2)	293(2)
<i>a</i> / Å	24,332(1)	8,0121(1)
<i>b</i> / Å	10,953(5)	15,5284(1)
<i>c</i> / Å	16,463(8)	18,920(2)
β / °	99,072(4)	-
<i>V</i> / Å ³	4330,9(3)	2353,9(5)
<i>Z</i>	8	4

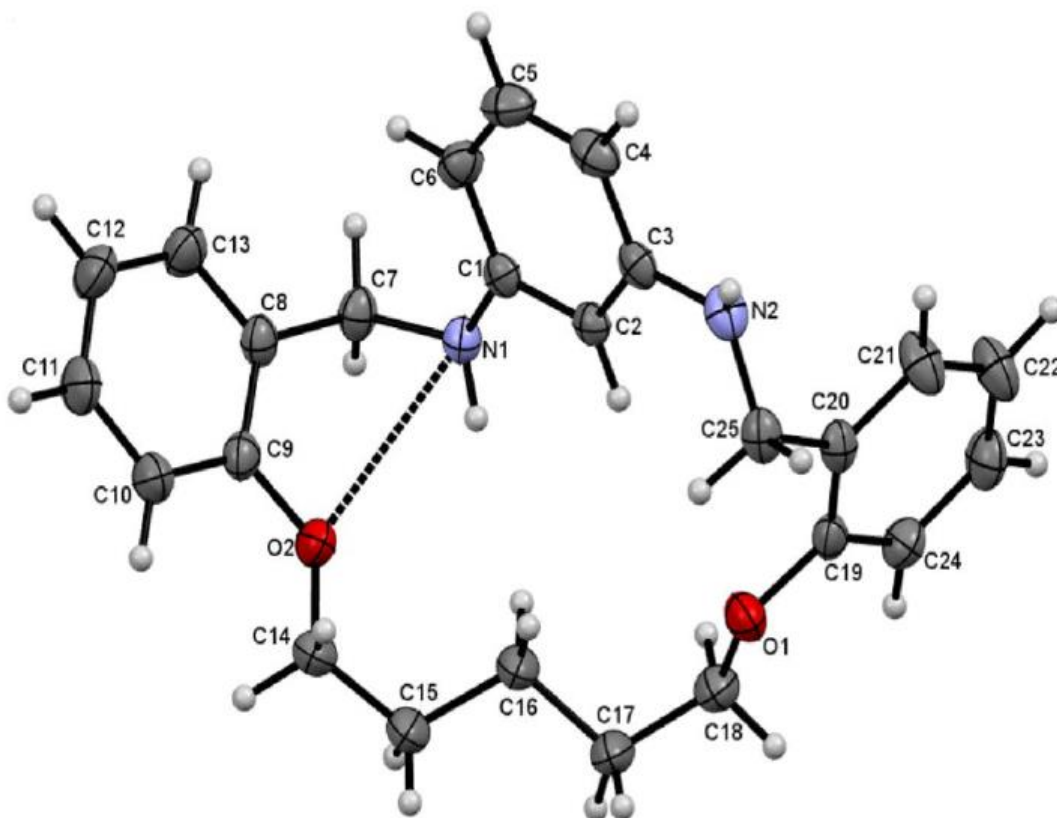
Tablica 5. – Međuplošni kutovi između ravnina koje čine benzenski prstenovi za spojeve **mD1**, **mD2**, **mD3** i **mD4** [14].

Spoj	A/B / °	A/C / °	B/C / °
mD1	53,16(1)	59,41(1)	56,09(1)
mD2 (konformer 1)	16,67(1)	26,28(1)	21,34(1)
mD2 (konformer 2- veći dio)	17,38(1)	24,3(4)	14,3(4)
mD2 (konformer 2- manji dio)	-	30,4(4)	26,73(6)
mD3 (konformer 1)	6,13(1)	14,40(1)	11,41(1)
mD3 (konformer 2)	17,64(1)	3,41 (1)	20,49 (1)
mD4	47,23(1)	37,39(1)	47,23(1)

3.5. mD1R – Redukcijska forma mD1

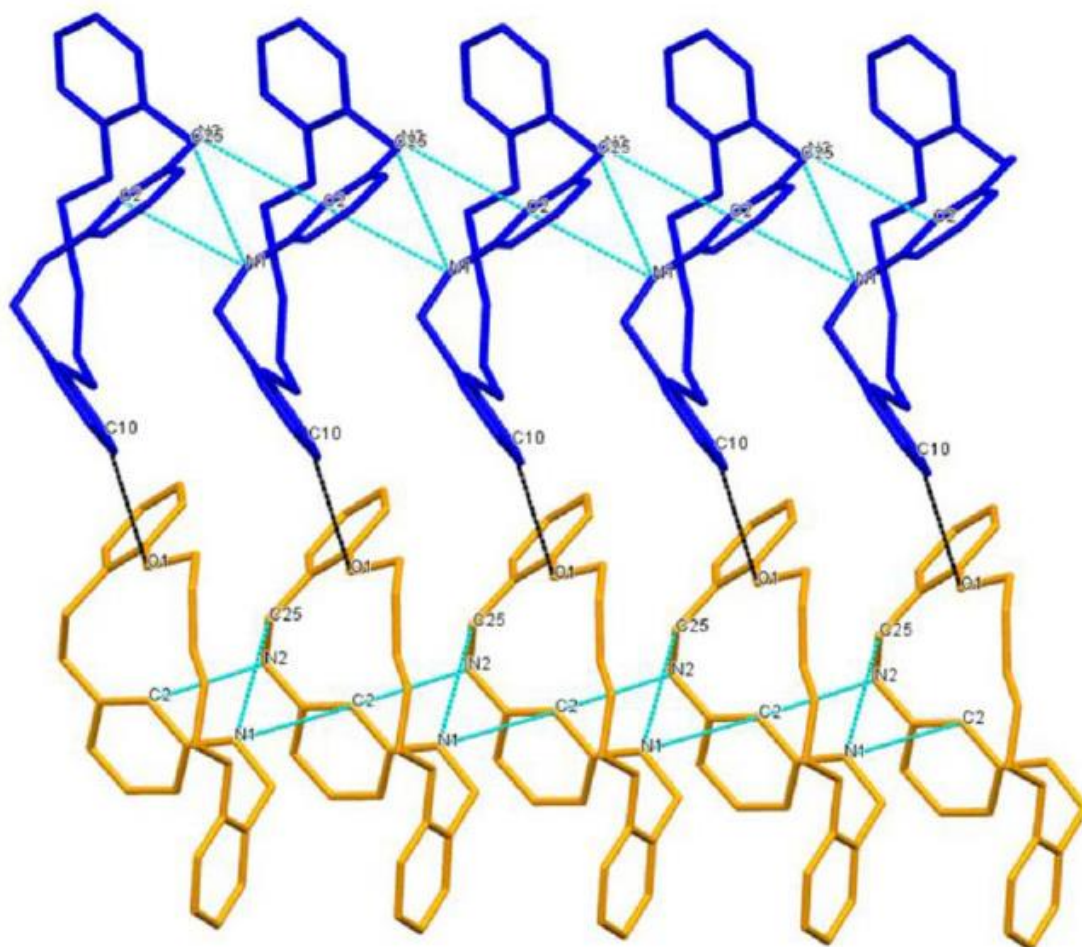
Spoj **mD1R** je makrociklički spoj koji je redukcijska forma već spomenutog **mD1** spoja. Klasificirana je kao N₂O₂-donorni makrociklički spoj opće formule C₂₅H₂₄N₂O₂, sa relativno velikom središnjom šupljinom (1,542– 3,048 Å). Unutrašnji makrociklički prsten sastoji se od 18 atoma koji uključuju i 4 donorna atoma. **mD1R** je tetradentatni spoj s dva donorna atoma kisika i dva donorna atoma dušika. Kao posljedica redukcije imino skupine u sekundarnu amino skupinu dolazi do promjene u orijentaciji spomenutih donornih atoma u odnosu na **mD1** [18]. Oba kisikova i jedan dušikov atom (N₂) orijentirani su endodontatno, dok je preostali dušikov N₁ atom orijentiran egzodontatno.

Jedan od mogućih razloga egzodontatne orijentacije dušikovog atoma je prisustvo vodikove veze N–H ··· O između atoma kisika i sekundarne amino skupine (**Slika 14**). Veliki iznos amplitude nabiranja (3,3458(1) Å) ukazuje na povećani otklon planarnosti molekule. Još jedan od indikatora većeg odstupanja od planarnosti su međuplošni kutovi između benzenskih prstenova (87,38(7), 75,77(7), 52,00(7)). Iznosi međuplošnih kutova utječu na konformaciju alifatskog lanca makrocikličkog prstena koji je u *trans* položaju kod iminskog makrocikla. Nadalje, torzijski kutovi između C i N atoma – C1-N1-C7-C8 iznosi -67,91(18)° i C3-N2-C25-C20 iznosi 85,29(16)° - ukazuju na *gauche* konformaciju [19].



Slika 14. – ORTEP prikaz reducirane forme **mD1R** sa međumolekulskom N–H ··· O vodikovom vezom [19].

Gledajući kristalno pakiranje, molekule **mD1R** povezane su slabim C–H ··· π , C–H ··· O i C–H ··· N međumolekulskim interakcijama. Duž *a* osi, molekule su vezane C–H ··· N interakcijama koje formiraju supramolekulski lanac. Susjedni lanci povezani su C–H ··· O interakcijama duž *b* osi (**Slika 15**). Iznosi i vrijednosti vodikovih veza i torzijskih kutova spojeva prikazani su u **Tablici 6** i **Tablici 10**.



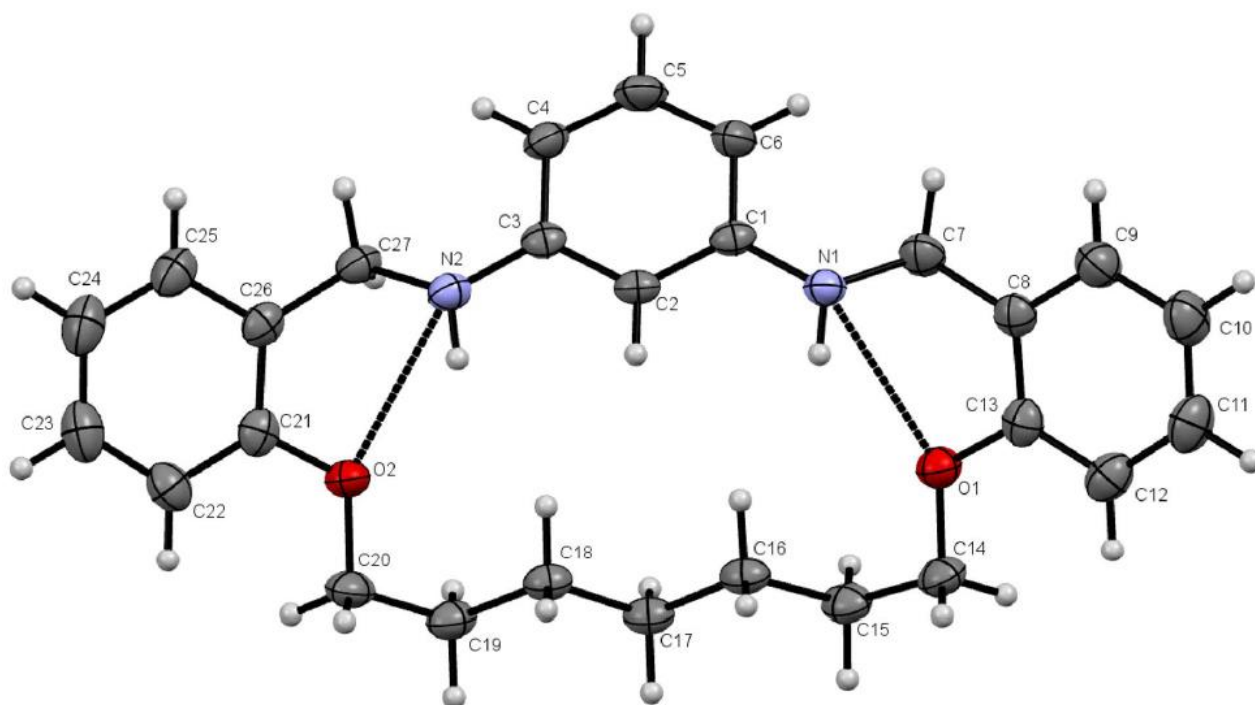
Slika 15. – Prikaz kristalnog pakiranja **mD1R** u dva bližnja supramolekulska lanca [19].

3.6. mD4R – Redukcijska forma mD4

Ekvivalentno makrociklu **mD1**, spoj **mD4** također ima svoj reducirani oblik. Molekula **mD4R**, opće formule $C_{27}H_{28}N_2O_2$, sastoji se od 20 atoma u centralnom prstenu, uključujući dva donorna atoma kisika i dva donorna atoma dušika (**Slika 16**). Ona je asimetrična jedinica koja se sastoji od tri simetrički neovisnih konformera (konformer 1, konformer 2 i konformer 3), koji se razlikuju prema amplitudi nabiranja i torzijskim kutovima između benzenskih prstenova. Kao i **mD1R**, relativna veličina unutrašnje šupljine je velika (2,392-3,203 Å) [19].

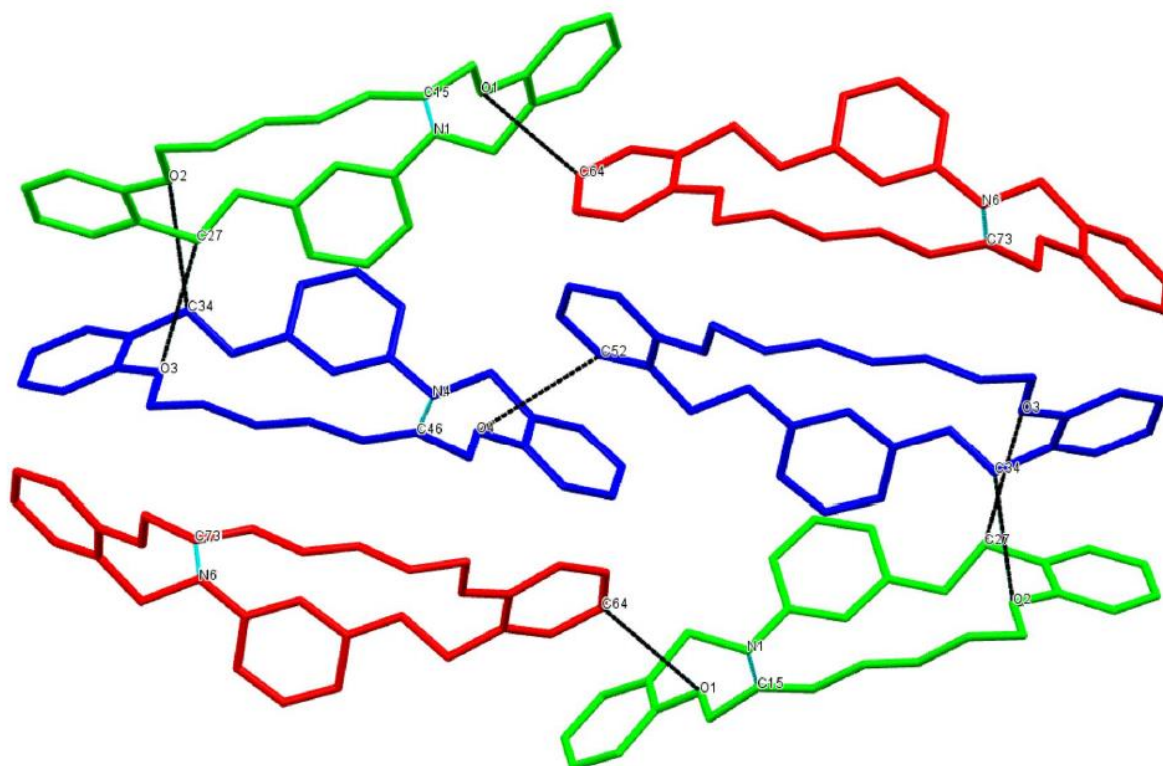
Orijentacija donornih atoma ne mijenja se u odnosu na nereduciranu formu. Donorni atomi kisika orijentirani su endodontatno, dok su donorni atomi dušika orijentirani egzodontatno. Za razliku od **mD1R**, oba dušikova atoma u strukturi uključena su u stvaranju međumolekulskih N–H ··· O vodikovih veza.

Govoreći od planarnosti molekule, sva tri konformera **mD4R** imaju relativno mala odstupanja. Iznosi amplitude nabiranja manji su u reduciranoj formi spoja (1,329(2) Å, 1,355(2) Å i 1,433(2) Å), analogno za svaki konformer) [14]. Pretpostavljeno je da su razlog veće planarnosti dvije vodikove veze. Nadalje, iznosi torzijskih kutova (**Tablica 10**) indiciraju *trans* konformaciju u alifatskom lancu te *gauche* konformaciju oko C-N atoma.



Slika 16. – ORTEP prikaz konformera 1 molekule **mD4R** sa intramolekulskim vodikovim vezama [19].

U kristalnom stanju molekule **mD4R**, molekule su međusobno povezane slabim C–H \cdots π , C–H \cdots O i C–H \cdots N međumolekulskim interakcijama. Konformeri su povezani C–H \cdots N interakcijama duž *b* osi te također tvore strukturu supramolekularnog lanca. Susjedni lanci povezani su slabim C–H \cdots π i C–H \cdots O međumolekulskim interakcijama (**Slika 17**). Kao posljedica veličine molekule i vrlo slabih interakcija između konformera i supramolekularnih lanaca, moguća je pojava praznina u kristalnom pakiranju [14].



Slika 17. – Prikaz kristalnog pakiranja molekule **mD4R** – tri konformera povezana C–H ··· O i C–H ··· N međumolekulskim interakcijama [19].

Tablica 6. – Iznosi i vrijednosti vodikovih veza /Å u molekuli **mD1R** [19].

D–H ··· A	d(D–H)	d(H ··· Cg)	d(D ··· Cg)	<(DHCg)	Simetrija
C7–H7B ··· π	1,009	2,874	3,5601(1)	125	-1+x, y, z
C25–H25B ··· π	0,998	2,763	3,7226(1)	161	1+x, y, z
D–H ··· A	d(D–H)	d(H ··· A)	d(D ··· A)	<D–H ··· A	Simetrija
N1–H1N ··· O2	0,88	2,48	2,920(2)	120(8)	x, y, z
C25–H25A ··· N1	0,99	2,92	3,500(2)	117(1)	x-1, y, z
C10–H10 ··· O1	0,97	2,93	3,705(2)	138(1)	-x+1/2, y+1/2, -z+1/2

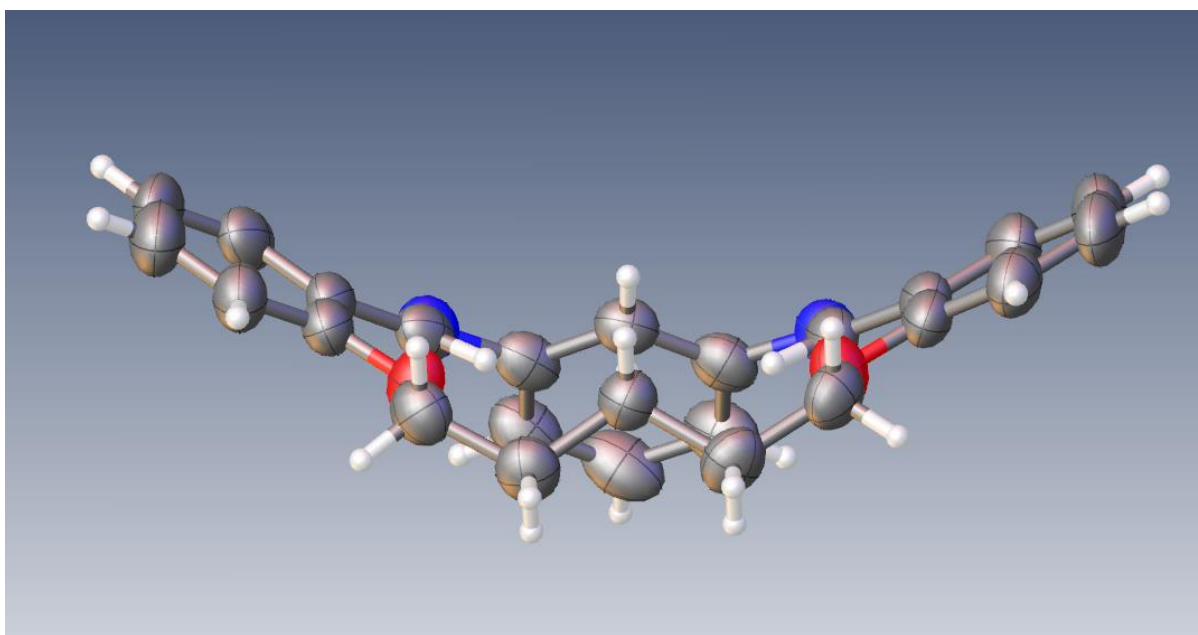
Tablica 7. – Iznosi i vrijednosti vodikovih veza /Å u molekuli **mDIR** [19].

D–H···A	d(D–H)	d(H···Cg)	d(D···Cg)	<(DHCg)	Simetrija
C5–H5···π	0,95	3,00	3,597(3)	122(1)	x, -1+y, z
C41–H41B···π	0,99	2,86	3,614(3)	122(1)	x, 1+y, z
C32–H32···π	0,95	2,96	3,614(3)	127(1)	x, y, z
D–H···A	d(D–H)	d(H···A)	d(D···A)	<D–H···A	Simetrija
N1–H1···O1	0,85	2,30	2,892(2)	126(1)	x, y, z
N2–H2···O2	0,86	2,33	2,910(2)	124(1)	x, y, z
N3–H3···O3	0,85	2,36	2,938(2)	124(1)	x, y, z
N4–H4···O4	0,86	2,22	2,877(2)	132(2)	x, y, z
N5–H5A···O5	0,96	2,20	2,861(2)	125(1)	x, y, z
N6–H6A···O6	0,90	2,31	2,922(2)	125(1)	x, y, z
C73–H73A···N6	0,99	2,87	3,585(3)	129(1)	x, y+1, z
C15–H15B···N1	0,99	2,94	3,622(3)	127(1)	x, y+1, z

3.7. Završni komentar

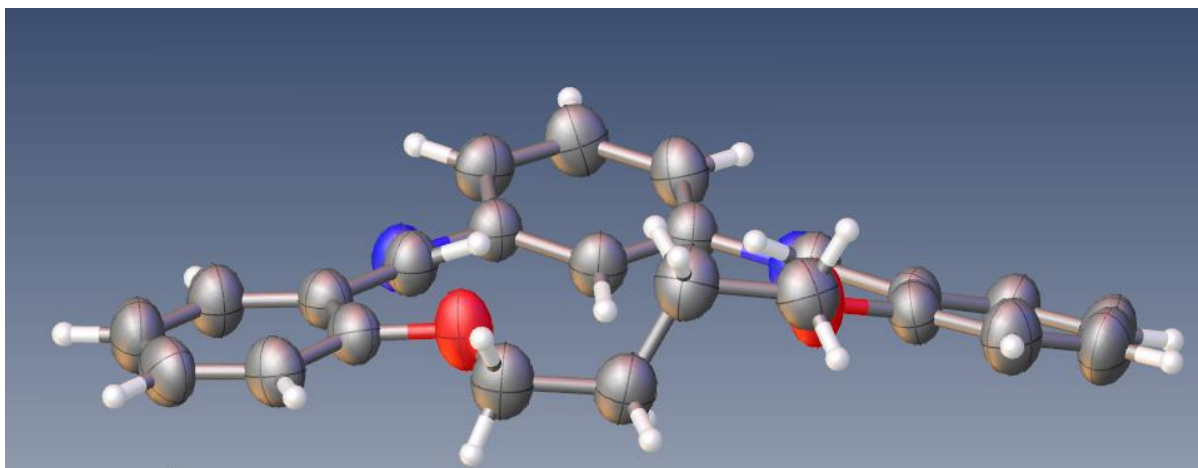
Na temelju eksperimentalnog dijela dobivene su kristalne strukture spojeva **mD1** (1,5-diaza-2,4:7,8:16,17-tribenzo-9,15-dioksa-ciklooktadeka-1,5-dien), **mD2** (1,5-diaza-2,4:7,8:15,16-tribenzo-9,14-dioksa-cikloheptadeka-1,5-dien), **mD3** (1,5-diaza-2,4:7,8:17,18-tribenzo-9,16-dioksa-ciklononadeka-1,5-dien), **mD4** (1,5-diaza-2,4:7,8:18,19-tribenzo-9,17-dioksa-cikloikosa-1,5-dien), **mD1R** (reducirana forma **mD1** spoja) i **mD4R** (reducirana forma **mD4** spoja).

Iako su promatrani spojevi po prirodi slični, primijećene su i razlike koje se najviše očituju u promjeni konformacije pri usporedbi pojedinih spojeva. U sva četiri različita spoja alifatski lanac je u *trans*-konformaciji. Produljivanje ili skraćivanje samog lanca utječe na promjenu konformacije. Kod spojeva **mD1** i **mD4** zabilježen je paran broj atoma u središnjem makrocikličkom prstenu (18 za **mD1** i 20 za **mD4**) te oba spoja poprimaju konformaciju koljevke (**Slika 18**), što bitno utječe na planarnost molekula.



Slika 18. – Prikaz konformacije spoja **mD1** u programu Olex².

Promjena konformacije utječe i na povećanje relativne središnje makrocikličke šupljine, koja za **mD1** iznosi 2,44–2,61, a za **mD4** 2,817–3,144 Å [14]. Uspoređujući veličine šupljina sa spojevima **mD2** (Slika 19) i **mD3**, te uzimajući u obzir veličinu same molekule i broj atoma u središnjem makrocikličkom prstenu, zaključeno je da konformacija bitno utječe na veličinu šupljine, te se ona povećava što je manja planarnost molekule. Slični rezultati opaženi su usporedbom amplituda naboranja pojedinih spojeva. Molekule **mD1** i **mD4** imaju izraženiji otklon od planarnosti te su im stoga iznosi amplituda veći. Uspoređeni su i međuplošni kutovi između pojedinih benzenskih prstenova za sva četiri spoja, gdje su iznosi kutova veći kod spojeva **mD1** i **mD4**, što ukazuje na smanjenje planarnosti u odnosu na spojeve **mD2** i **mD3**.



*Slika 19. – Prikaz planarnosti spoja **mD2** u programu Olex².*

Nadalje, sva četiri spoja pokazuju sličnost uspoređivanjem njihovih veznih atoma. Donorni atomi dušika orijentirani su egzodentatno, dok su atomi kisika orijentirani endodentatno. Međutim, do promjena u orijentaciji donornih atoma dolazi uspoređujući spojeve **mD1** i **mD4** s njihovim reduciranim analogima. N1 donorni atom **mD1R** spoja (Slika 14) orijentiran je egzodentatno za razliku od N2 atoma koje je endodentatan. Promjena u konformaciji N1 atoma pripisuje se prisustvu međumolekulske N–H ··· O vodikove veze. U slučaju spoja **mD4R**, oba donorna dušikova atoma orijentirana su egzodentatno te čine dio N–H ··· O vodikove veze međusobno povezanih konformera.

Iznos amplitude nabiranja (3,3458 Å za **mD1R**), koji je relativno velik u usporedbi sa prikazanim rezultatima ostalih istraživanih spojeva ukazuju na veliki otklon planarnosti molekule. Nadalje, otklon potvrđuju i iznosi torzijskih kutova (**Tablica 10**), koji ukazuju na *trans* konformaciju alifatskog lanca. U usporedbi sa svojim analogom **mD1**, ovi parametri ukazuju na izraziti otklon planarnosti molekule. Za razliku od **mD1R**, **mD4R** pokazuje manje otklone u odnosu na svoj analog. Amplituda nabiranja za pojedini konformer (1,329(2) Å, 1,355(2) Å i 1,433(2) Å) iznosi manje od nereducirane forme (1,709(2) Å). Ovi podaci ukazuju na veću planarnost reducirane forme molekule **mD4**. Jedan od mogućih uzroka povećane planarnosti je prisustvo dviju N–H ··· O međumolekulskih vodikovih veza. Torzijski kutovi (**Tablica 10**) ukazuju na *trans* konformaciju alifatskog lanca.

4. Zaključak

U ovome radu utočnjeno je i riješeno šest kristalnih struktura *N,O* – donornih makrocikličkih spojeva. Ispitani spojevi su tetradentatni N_2O_2 –donorni makrociklički spojevi (**mD1**, **mD2**, **mD3**, **mD4**, **mD1R**, **mD4R**). Spojevi su utočnjeni uz pomoć programa *Olex*², gdje su i određene duljine veza te torzijski kutovi. Međumolekulske interakcije istražene su pomoću programa *Mercury*.

Spojevi se sastoje od 17-, 18-, 19-, 20-članih središnjih makrocikličkih prstenova, te svi imaju četiri donorna atoma. U svim spojevima, izuzev **mD1R**, 2 dušikova donorna atoma orijentirana su egzodentatno, dok su dva kisikova atoma orijentirana endodentatno. Molekularna struktura spojeva je relativno slična, no javljaju se razlike u planarnosti pojedinih spojeva i kristalnom pakiranju, koja je posljedica različitih konformacija. Spojevi **mD1** i **mD4** imaju parni broj atoma u središnjem makrocikličkom prstenu pa su strukturno vrlo slični. Oba imaju konformaciju koljevke koja se očituje povećanom amplitudom nabiranja, veličinom središnje makrocikličke šupljine te torzijskim kutovima. Zbog „savijanja“ molekule u spomenutu konformaciju, javlja se veći otklon planarnosti nego kod molekula s neparnim brojem atoma u središnjem makrocikličkom prstenu (**mD2** i **mD3**). Nadalje, pri usporedbi reduciranih formi **mD1R**, **mD4R** s njihovim analogima, ustanovljeno je da veliku ulogu u konformaciji imaju međumolekulske vodikove veze koje se javljaju u reduciranim formama. U slučaju **mD1R**, javlja se veća amplituda nabiranja pa time i otklon od planarnosti, dok se planarnost spoja **mD4R** povećava u prisustvu dvije vodikove veze (na donornim atomima).

Sukladno tome, promjenama u strukturi pojedinih spojeva mijenja se i njihovo svojstvo te namjena u daljnjim istraživanjima ili upotrebi. Promjene u planarnosti i veličine središnjih šupljina makrocikličkih spojeva jedan su od ključnih parametara pri odabiru pogodnog spoja za interakciju sa željenim metalnim kationima ili molekulama plinova pri kompleksaciji.

5. Reference

- [1] C.J. Pedersen, C.J., *J. Incl. Phenom.* **6** (1988), 337–350.
- [2] H.J. Buschmann, *Inorg. Chim. Acta* **120** (1986) 125–129.
- [3] Z. Liu, S. K. M. Nalluri, J. F. Stoddart, *Chem. Soc. Rev.* **46** (2017), 2459–2478.
- [4] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967), 2495–2496.
- [5] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967), 7017–7036.
- [6] J.E.Y. Sumani (2010), *Synthesis and characterisation of macrocyclic ligands with hydroxyalkyl and thiol pendant arms tethered on 1,5,9-triazacyclododecane and their complex formation chemistry (Degree of Masters of Science)*, University of Stellenbosch.
- [7] N.E. Borisova, M.D. Reshetova, Y.A. Ustynyuk, *Chem. Rev.* **107** (2007), 46–79.
- [8] V. Reyes-Marquez, M. Sanchez, H. Hopfl, K.O. Lara, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **65** (2009) 305–315.
- [9] T. Balić, B. Marković, J. Jaźwiński, D. Matković-Čalogović, *Inorg. Chim. Acta* **435** (2015), 283–291.
- [10] T. Balić, *Priprava i strukturna karakterizacija novih NO-donornih makrocikličkih Schiffovih baza i njihovih kompleksa* (Doktorski rad), Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, (2013).
- [11] D.K. Cabbines, D.W. Margerum, *J. Am. Chem. Soc.* **91**(23) (1969), 6540–6541.
- [12] R.D. Hancock, *Chem. Rev.* **89** (1989), 1875.
- [13] V. Reyes-Marquez, M. Sanchez, H. Hopfl, K.O. Lara, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **65** (2009) 305.
- [14] T. Balić, B. Matasović, B. Marković, A. Šter, M. Štivojević, D. Matković-Čalogović, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **85** (2016), 217–226.
- [15] K. Cottet, P.M. Marcos, P.J. Cragg, Beilstein, *J. Org. Chem.* **8** (2012) 201.
- [16] D. Cremer, J.A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 1354.

- [17] A.L. Spek, *PLATON: a multipurpose crystallographic tool*. Utrecht University, Utrecht (1998)
- [18] V. Kuksa, C. Marshall, S. Wardell, P. Kong Thoo Lin, *Synthesis (Stuttg.)* **68** (1999), 1034–1038.
- [19] M Paurević, A. Dandić, M.Šrajer Gajdošik, B Vidović, F. Perdih, T Balić, *J Incl Phenom Macrocycl Chem.* **97** (2020), 87–98.

6. Dodatak uz diplomski rad

Tablica 8. – Duljine veza za makrociklički spoj mD1.

Atom 1	Atom 2	Duljina veze / Å	Atom 1	Atom 2	Duljina veze / Å
N1	C1	1,420	C9	C10	1,379
N1	C25	1,274	C10	C11	1,366
N2	C3	1,412	C11	C12	1,362
N2	C7	1,273	C12	C13	1,390
O1	C9	1,360	C13	C8	1,390
O1	C14	1,424	C14	C15	1,501
O2	C19	1,361	C15	C16	1,513
O2	C18	1,424	C16	C17	1,509
C1	C2	1,381	C17	C18	1,500
C2	C3	1,389	C19	C20	1,385
C3	C4	1,385	C20	C21	1,392
C4	C5	1,372	C21	C22	1,371
C5	C6	1,375	C22	C23	1,366
C6	C1	1,402	C23	C24	1,392
C7	C8	1,459	C19	C24	1,406
C8	C9	1,398	C24	C25	1,451

Tablica 9. – Duljine veza za makrociklički spoj mD2.

Atom 1	Atom 2	Duljina veze / Å	Atom 1	Atom 2	Duljina veze / Å
N1	C1	1,423	C9	C10	1,383
N1	C24	1,274	C10	C11	1,370
N2	C3	1,425	C11	C12	1,374
N2	C7	1,267	C12	C13	1,369
O1	C9	1,371	C13	C8	1,381
O1	C14	1,419	C14	C15	1,504
O2	C17	1,418	C15	C16	1,502
O2	C18	1,366	C16	C17	1,513
C1	C2	1,377	C18	C19	1,394
C2	C3	1,386	C19	C20	1,378
C3	C4	1,385	C20	C21	1,372
C4	C5	1,385	C21	C22	1,375
C5	C6	1,382	C22	C23	1,370
C6	C1	1,385	C23	C18	1,383
C7	C8	1,459	C19	C24	1,458
C8	C9	1,398			

Tablica 10. – Duljine veza, valentnih i torzijskih kutova za spojeve **mDIR** i **mD4R**

Duljine veza / Å		Valentni kutovi / °		Torzijski kutovi / °		
mDIR						
N1–C1	1,3494(18)	C1–N1–C7	122,79(1)	C1–N1–C7–C8	-67,91(18)	
N1–C7	1,4564(18)	C3–N2–C25	121,07(1)	C3–N2–C25–C20	85,29(16)	
N2–C3	1,3932(18)	C19–O1–C18	117,17(1)	C14–C15–C16–C17	169,53(16)	
N2–C25	1,4537(19)	C9–O2–C14	117,32(1)	C15–C16–C17–C18	165,38(17)	
O2–C9	1,3796(17)					
O2–C14	1,4425(17)					
O1–C18	1,4364(19)					
O2–C19	1,3813(16)					
mD4R						
O1–C13	1,380(2)	C13–O1–C14	118,36(16)	C1–N1–C7–C8	178,57(18)	
O1–C14	1,435(3)	C21–O2–C20	118,45(17)	C3–N2–C27–C26	179,34(17)	
O2–C21	1,374(2)	C1–N1–C7	118,06(16)	C14–C15–C16–C17	172,47(18)	
O2–C20	1,441(3)	C3–N2–C27	118,32(16)	C15–C16–C17–C18	176,48(18)	
N1–C1	1,406(2)	C40–O3–C41	118,18(16)	C16–C17–C18–C19	-178,84(18)	
N1–C7	1,451(3)	C48–O4–C47	117,90(17)	C17–C18–C19–C20	-179,09(18)	
N2–C3	1,405(3)	C67–O5–C68	118,02(18)	C28–N3–C34–C35	-176,52(18)	
N2–C27	1,457(2)	C75–O6–C74	117,33(17)	C30–N4–C54–C53	-178,31(18)	
O3–C40	1,375(3)	C28–N3–C34	118,88(16)	C55–N5–C61–C62	-177,36(17)	
O3–C41	1,443(3)	C30–N4–C54	118,03(16)	C57–N6–C81–C80	-177,09(18)	
O4–C(48)	1,372(3)	C55–N5–C61	119,77(17)	C42–C43–C44–C45	-177,96(19)	
O(4)–C(47)	1,441(3)	C57–N6–C81	118,66(16)	C43–C44–C45–C46	-175,27(20)	
O(5)–C(67)	1,374(3)			C44–C45–C46–C47	-172,48(20)	
O(5)–C(68)	1,439(3)			C68–C69–C70–C71	177,46(19)	
O(6)–C(75)	1,378(3)			C69–C70–C71–C72	179,10(19)	
O(6)–C(74)	1,378(3)			C70–C71–C72–C73	-174,11(19)	
N(3)–C(28)	1,440(3)			C71–C72–C73–C74	-178,14(19)	
N(3)–C(34)	1,456(3)					
N(4)–C(30)	1,402(3)					
N(4)–C(54)	1,460(3)					
N(5)–C(55)	1,402(3)					
N(5)–C(61)	1,463(3)					
N(6)–C(57)	1,409(3)					
N(6)–C(81)	1,462(3)					