

Rješavanje i utočnjavanje kristalnih struktura spojeva s inkludiranim plinovima

Vladika, Marija

Master's thesis / Diplomski rad

2021

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:182:506151>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-09-26**

Repository / Repozitorij:

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



Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Diplomski Studij kemije

Marija Vladika

**Rješavanje i utočnjavanje kristalnih struktura spojeva s
inkludiranim plinovima**

Diplomski rad

Osijek, 2021.

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Diplomski Studij kemije

Marija Vladika

**Rješavanje i utočnjavanje kristalnih struktura spojeva s
inkludiranim plinovima**

Diplomski rad

Mentor: doc. dr. sc. Tomislav Balić

Osijek, 2021.

Prvenstveno, zahvaljujem se mentoru doc. dr. sc. Tomislavu Baliću na strpljenju, razumijevanju, iskazanoj pomoći, pristupačnosti i ažurnosti prilikom izrade diplomskog rada.

Zahvaljujem se svojim prijateljima i kolegama s fakulteta koji su mi bili velika podrška i pružili pomoć tijekom mojih studentskih dana.

Najveća zahvala ide, naravno, mojoj obitelji, roditeljima i bratu, koji su mi sve ovo omogućili, pružali podršku svakoga dana i vjerovali u mene od samoga početka.

Hvala vam od srca!

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera Osijek

Odjel za kemiju

Diplomski studij kemije

Znanstveno područje: Prirodne znanosti

Znanstveno polje: Kemija

Rješavanje i utočnjavanje kristalnih struktura spojeva s inkludiranim plinovima

Marija Vladika

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

Mentor: doc. dr. sc. Tomislav Balić

Sažetak

Makrociklička Schiffova baza N_4O_4 (1,6,20,25-tetraaza2,5: 8,9: 17,18: 21,24: 27,28: 36,37-heksabenz-10,16,29,35-tetraoksa-ciklooktatriakonta-1,6,20,25-tetraen)(1) pripravljena je reakcijom [2 + 2] ciklokondenzacije odgovarajućeg dialdehida i diamina. Kristalna i molekulska struktura određena je rendgenskom difrakcijom na monokristalnom uzorku spoja. Predmet ovog rada je rješavanje i utočnjavanje kristalnih struktura 5 zadanih makrocikličkih spojeva ($1xCO_2$, $1xNH_3$, $1xCl_2$, $1xSO_2$, $1xH_2S$) pripremljenih izlaganjem kloroformskog solvata ($1xCLF$) parama CO_2 , NH_3 , Cl_2 , SO_2 , i H_2S . Za utočnjavanje i rješavanje kristalnih struktura korišteni su programi Olex² i Mercury. Spojevima je određena struktura i kristalografski parametri.

Diplomski rad obuhvaća: 47 stranica, 23 slike, 7 tablica i 21 literaturni navod

Jezik izvornika: hrvatski

Ključne riječi: porozni materijali/ Schiffova baza/ kristalna struktura

Rad prihvaćen: 23.11.2021.

Stručno povjerenstvo:

1. doc. dr. sc. Anamarija Stanković, predsjednica
2. doc. dr. sc. Tomislav Balić, mentor i član
3. izv. prof. dr. sc. Martina Medvidović Kosanović, članica
4. doc. dr. sc. Aleksandar Sečenji, 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 compounds with included gases

Marija Vladika

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

Supervisor: Assist. prof. Tomislav Balić, PhD

Abstract

Macrocyclic Schiff base N_4O_4 (1,6,20,25-tetraaza $_{2,5}$: 8,9: 17,18: 21,24: 27,28: 36,37-hexabenz $_{10,16,29,35}$ -tetraoxa-cyclooctatriaconta -1,6,20,25-tetraene) (1) was prepared by the [2 + 2] cyclocondensation reaction of the corresponding dialdehyde and diamine. The crystal and molecular structure was determined by X-ray diffraction on a single crystal sample of the compound. The subject of this paper is solving and refining the crystal structures of 5 given macrocyclic compounds (**1xCO₂**, **1xNH₃**, **1xCl₂**, **1xSO₂**, **1xH₂S**) prepared by exposing chloroform solvate (**1xCLF**) to CO₂, NH₃, Cl₂, SO₂, and H₂S vapors. Olex² and Mercury programs were used to refine and resolve crystal structures. The structure and crystallographic parameters were determined by the compounds.

Thesis includes: 47 pages, 23 figures, 7 tables and 21 references

Original in: Croatian

Keywords: porous materials/ Schiff base/ crystal structure

Thesis accepted: 23.11.2021.

Reviewers:

1. Assist. prof. Anamarija Stanković, PhD
2. Assist. prof. Tomislav Balić, PhD
3. Asoc. prof. Martina Medvidović Kosanović, PhD
4. Assist. prof. Aleksandar Sečenji, PhD

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

Sadržaj:

1. Uvod.....	1
2. Literaturni pregled.....	2
2.1. Porozni materijali.....	2
2.1.1. Glavne skupine poroznih materijala	2
2.1.1.1. Porozni organski materijali	8
2.1.1.1.1. Metalno organske mreže.....	9
2.1.1.2. Porozni anorganski materijali.....	9
2.1.1.3. Porozni hibridni (anorgansko-organski) materijali	10
2.1.1.4. Zeoliti	11
2.2. Inkluzijski spojevi.....	13
2.2.1. Inkluzija plinova štetnih po okoliš	14
2.3. Organski zeoliti.....	15
2.4. Schiffove baze.....	16
2.4.1. Porozne Schiffove baze	17
2.4.2. Primjer kristalne strukture Schiffove baze	17
2.5. Rendgenska difrakcija	19
3. Eksperimentalni dio.....	22
3.1. Materijali i metode.....	22
3.2. Rješavanje i utočnjavanje kristalnih struktura	22
3.2.1. Olex ²	23
3.2.2. Mercury	23
4. Rezultati i rasprava.....	24
4.1. Kristalna struktura spoja 1	24
4.2. Kristalna struktura spoja 1xCLF.....	27
4.3. Kristalna struktura spoja 1xCO ₂	28
4.4. Kristalna struktura spoja 1xNH ₃	30

4.5.	Kristalna struktura spoja $1xCl_2$	32
4.6.	Kristalna struktura spoja $1xSO_2$	34
4.7.	Kristalna struktura spoja $1xH_2S$	36
5.	Zaključak.....	38
6.	Reference.....	39

1. Uvod

Razdvajanje, skladištenje i uklanjanje plinovitih vrsta glavne su teme posljednjih nekoliko desetljeća, kako u industriji tako i u znanosti. Tijekom godina znanstvenici su uspješno proučavali različite vrste čvrstih materijala, kao što su MOF-ovi, organski porozni materijali i prirodni materijali koji selektivno vežu različite plinovite vrste. S obzirom na ovu vrstu primjene materijala, stvorio se velik interes za makrocikle koji tvore otvorene cjevaste strukture i potom vežu plinovite vrste. Također, uvođenje nekih drugih funkcijskih skupina može promijeniti prirodu određenih praznina, a time i selektivnost materijala prema određenim plinovitim vrstama. Obećavajuće molekule za pripremu makrocikla trajnog oblika (*eng.* shape persistent macrocycles) su makrocikličke Schiffove baze koje se mogu relativno lako sintetizirati jednostavnim reakcijama kondenzacije prikladnih formilnih i amino prekursora. [1]

Cilj ovog rada je na temelju literaturnih pregleda istražiti porozne materijale, inkluzijske spojeve i metodu rendgenske difrakcije te rješavanje i utočnjavanje kristalne strukture makrocikličke Schiffove baze (1,6,20,25-tetraaza 2,5:8,9:17,18: 21,24:27,28:36,37-heksabenz-10,16,29,35-tetraoksa-ciklooktatriakonta-1,6,20,25-tetraen) (**1**) s inkludiranim plinovima (ugljičkov dioksid, amonijak, klor, sumporov(IV) oksid i sumporovodik). Za rješavanje struktura i strukturnu karakterizaciju korišteni su programi *Mercury* i *Olex²*.

2. Literaturni pregled

2.1. Porozni materijali

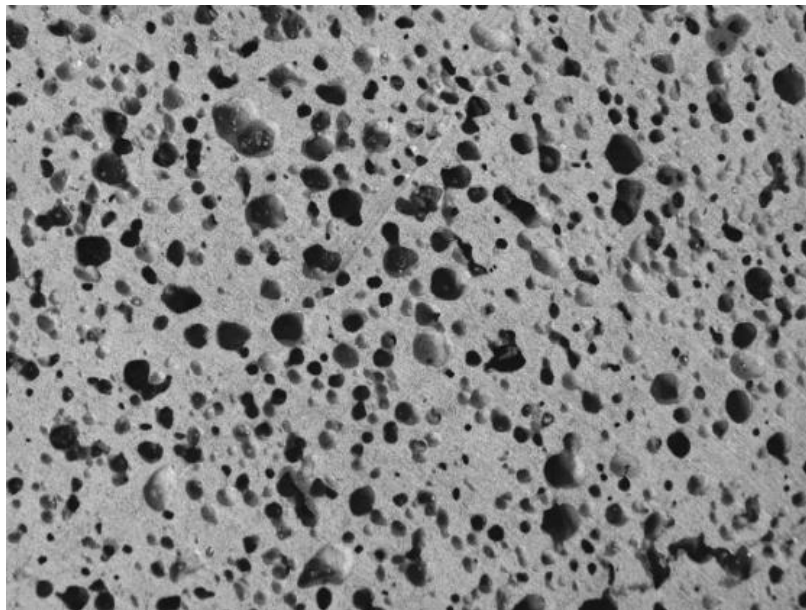
Porozni materijali postoje svuda oko nas i igraju veliku ulogu u mnogim aspektima svakodnevnog života. Tijekom posljednjih trideset godina brzo su se razvili. Ovakvi materijali su lagani materijali i posjeduju korisne karakteristike poput male gustoće, velike specifične površine, niske toplinske vodljivosti, dobre prohodnosti, upravljanje energijom, mehaničko prigušivanje, toplinske izolacije, suzbijanje vibracija i buke, apsorpcije zvuka te filtriranje tekućina. Imaju relativno visoku strukturnu krutost i malu gustoću, stoga služe kao strukturna tijela u prirodi, kao što su drvo i kosti. Unatoč tome, porozni se materijali koriste više funkcionalno, nego strukturno. Kao što i samo ime govori, porozni materijali sadrže mnogo pora. Porozne krute tvari izrađene su od kontinuirano krute faze koja tvori osnovni porozni okvir i tekuće faze koja tvori pore u krutini. Mogu se sastojati od plina, tada se u porama nalazi plinoviti medij, ili od tekućine, kada se u porama nalazi tekući medij.

Takozvani porozni materijali moraju imati dvije bitne karakteristike: jedna je ta da materijal sadrži mnogo pora, a druga je da su pore dizajnirane posebno za postizanje očekivanog indeksa performansi materijala. Stoga se pora poroznih materijala može smatrati funkcionalnom fazom za koju se dizajneri odnosno korisnici nadaju da će se pojaviti unutar materijala, a ona pruža optimizacijsku akciju za izvedbu materijala. [2]

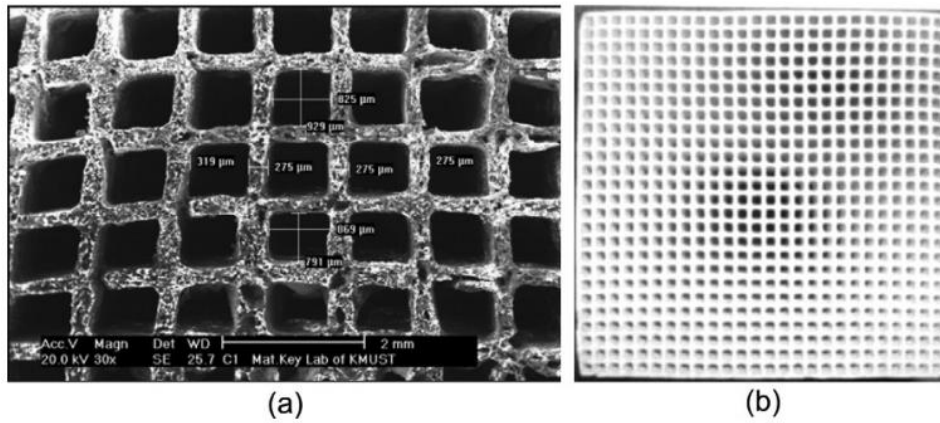
2.1.1. Glavne skupine poroznih materijala

Broj pora tj. poroznost varira za različite porozne materijale. Tako se porozni materijali mogu klasificirati kao niskoporozni, srednjeporozni ili porozni na temelju broja pora. Općenito, porozni materijali male i srednje poroznosti imaju zatvorene pore (**Slika 1**) koje se ponašaju poput faze nečistoća. Kod poroznih materijala visoke poroznosti (**Slike 2-4**) postoje dva različita slučaja, prema različitim morfologijama pore i kontinuiranim krutim fazama. U prvom slučaju, kontinuirani čvrsti materijal konstruira dvodimenzionalni niz poligona gdje je pora izolirana u prostoru zauzimajući u skladu s tim poligonalne kolone. Oblik presjeka pora obično je trokut, četverokut ili šesterokut (**Slika 2**). Prikazana struktura izgleda slično šesterokutnoj ćeliji saća, a takvi se dvodimenzionalni porozni

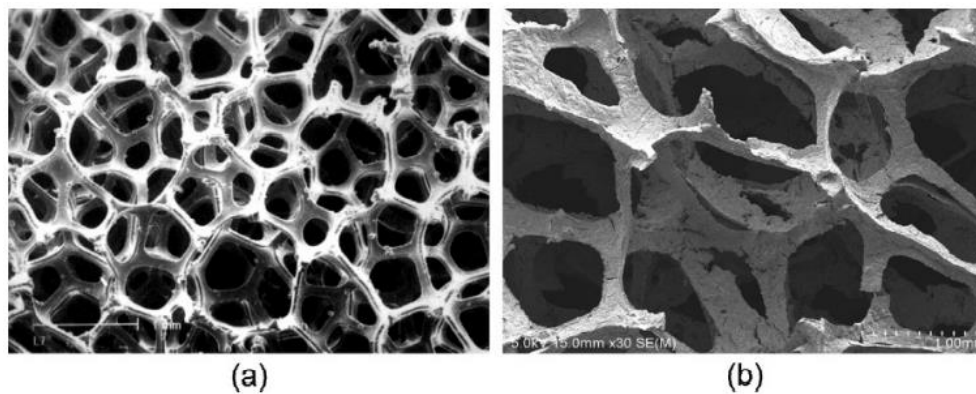
materijali nazivaju materijali slični medu. Porozni materijali s usmjerenim porama, koji se nazivaju porozni materijali tipa lotosa, imaju sličnu strukturu kao materijali u obliku saća, ali oblik presjeka pora tih materijala je kružni ili eliptični gdje pore često ne mogu prolaziti, što rezultira manjom jednolikošću raspodjele i manjom gustoćom niza. U drugom slučaju, kontinuirana krutina predstavlja trodimenzionalnu mrežastu strukturu (**Slika 3**). Takvi se porozni materijali mogu nazvati trodimenzionalni mrežasti pjenasti materijali. Takvi materijali imaju vezivne pore tipične otvorene stanične strukture. U trećem slučaju, kontinuirana čvrsta supstanca pokazuje strukturu staničnog zida pora sferičnosti, eliptične sfernosti ili oblika poliedra (**Slika 4**), a takvi trodimenzionalni porozni materijali nazivaju se i pjenušavim materijalima. Unutar takvih materijala stanični zid odvaja mnogo izoliranih zatvorenih pora ili stanica, formirajući pjenastu tvar zatvorene stanice, poput mjehurića (**Slika 4.a**). Stanični zid također može činiti otvoreni stanični pjenasti materijal poput mjehurića (**Slika 4.b**). [2]



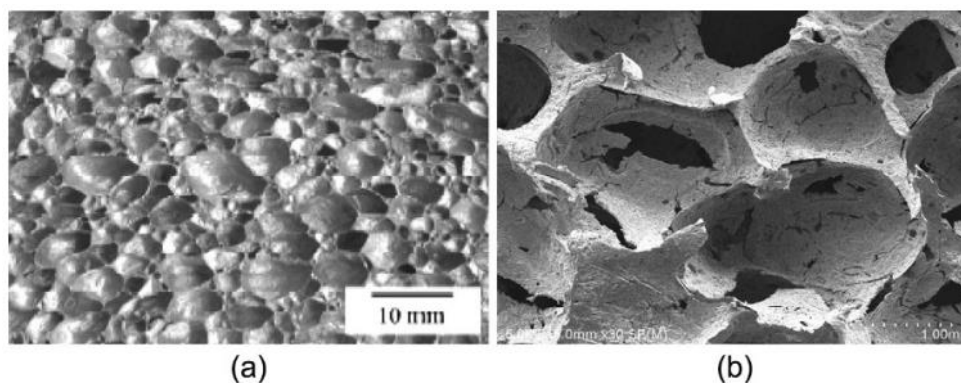
Slika 1. Porozna kompozitna oksidna keramika, koja je materijal male poroznosti (slika presjeka). [2]



Slika 2. Dvodimenzionalni materijali saća: (a) provodljiva saća TiC keramika s kvazikvadratnim porama; (b) termoakumulacija saćaste keramike s kvadratnim porama (dimenzija 100 mm x 100mm x 100 mm, debljina staničnog zida 1 mm i duljina stranice kvadratnih pora 2,5 mm). [2]

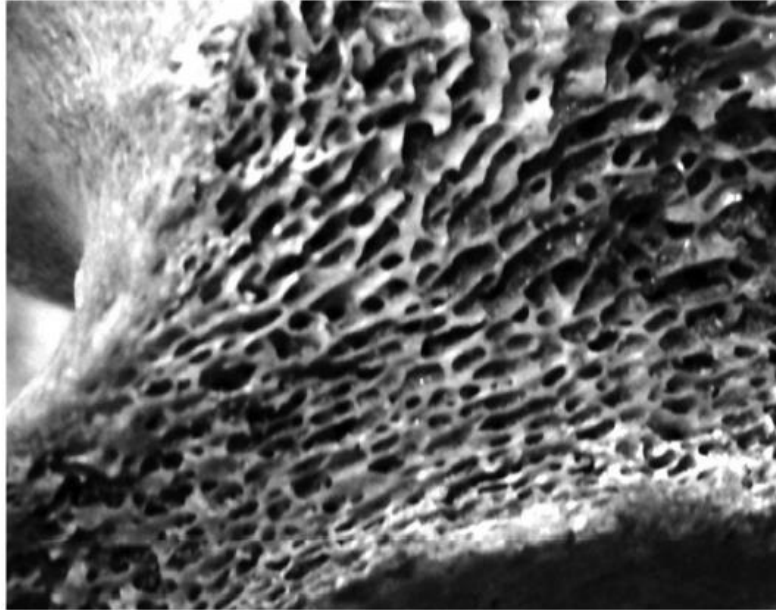


Slika 3. Trodimenzionalni mrežasti pjenasti materijali: (a) nikal pjena; (b) željezna pjena. [2]



Slika 4. Mjehuričasti pjenasti materijali: (a) pjenasti materijali poput aluminijske pjene zatvorenih stanica, poput zatvorenih mjehurića; (b) pjenasti materijal od željeznih pjena nalik na otvorene mjehuriće. [2]

Porozne krutine uključuju dvije vrste poroznih materijala (prirodne i umjetne). Prirodne porozne krutine mogu se naći svuda, kao što su kosti koje podupiru tijela i udove životinja i ljudi (**Slika 5**), lišće biljaka, drvo, spužva, koralj (**Slika 6**), plavac (**Slika 7**), i lava (**Slika 8**). Lava je vrsta prirodnog poroznog materijala koji se može koristiti u gradnji ili za stvaranje umjetničkih djela (**Slika 9**). Kada govorimo o prirodnim, poroznim krutinama životinjskih kostiju i stabala drveća nije ih točno nazvati "prirodnim poroznim materijalima", no međutim, kada se drvo posječe kako bi se koristili materijalom za izradu stvari poput namještaja, ono postaje prirodni porozni materijal. Tekuća faza sadržana u porama lišća biljaka i živih stabala uvijek se sastoji od tekućine, dok je ona unutar umjetnih poroznih materijala uglavnom plin. Umjetni porozni materijali mogu se dalje klasificirati na porozne metale, poroznu keramiku i polimerne pjene. [2]



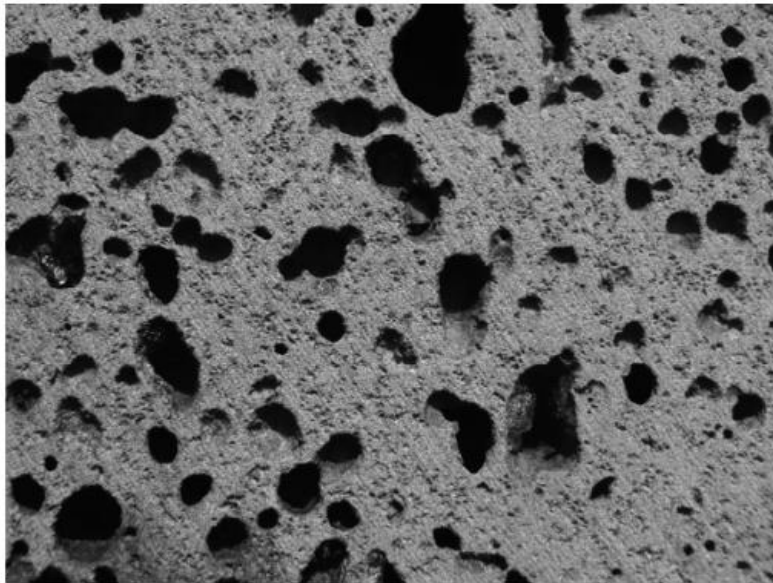
Slika 5. Presjek mrežaste porozne kosti kita. [2]



Slika 6. Optička fotografija koja prikazuje poroznu morfologiju koralja. [2]



Slika 7. Slika koja prikazuje poroznu morfologiju plavca. [2]



Slika 8. Prikaz presjeka porozne morfologije lave. [2]



Slika 9. Vaza od lave. [2]

2.1.1.1. Porozni organski materijali

U posljednje vrijeme poroznoj građi organskih materijala pridaje se sve veća pažnja. Pokazuje veliki potencijal u raznim primjenama, kao što su skladištenja i odvajanja plinova, kemijske osjetljivosti, katalize, itd. U prošlosti su razvijene dvije vrste organskih poroznih materijala, diskretne porozne organske molekule i beskonačne porozne organske polimerne mreže (kristalni COF-ovi, PIM-ovi, CTF-ovi, PAF-ovi, PPN-ovi, CMP-ovi i OCF-ovi, itd). Obje vrste materijala izrađene su od laganih elemenata jakim kovalentnom vezom. Ti materijali općenito posjeduju nisku gustoću mase, trajnu poroznost, sintetičku diverzifikaciju i visoku fizikalno-kemijsku stabilnost, a to ih čini vrlo konkurentnima u skladištenju i odvajanju plina. Iako je postignut značajan napredak na području organskih poroznih materijala, istražene su samo ograničene dimenzije, povezanost mreža i topologije ovih obećavajućih materijala. Osim toga, još je uvijek poželjno bolje razumijevanje učinka značajki građevinskih blokova na ciljane strukture mreža i svojstva. Nastavljajući napor u potrazi za organskim poroznim materijalima visokih performansi, razvijene su sinteze s visokim prinosima niza poroznih polimernih mreža (PPF) putem reakcija kondenzacije imina, koje pokazuju visok kapacitet skladištenja za H_2 , CO_2 , CH_4 i C_2H_2 , kao i dobru selektivnost adsorpcije CO_2/N_2 i CO_2/CH_4 . Odnos struktura-svojstvo proučavan je pomoću različitih građevnih blokova različite veličine i funkcionalnosti.

Udvostručenjem veličine aldehidnog građevnog bloka nastao je PPF čija je površina smanjena za 75 %. Otkriveno je da modifikacija mreža PPF-1 elektrondonirajućim skupinama značajno povećava apsorpciju C_2H_2 , s 9,4 na 17,9 % mase, što je najveći kapacitet C_2H_2 do sada zabilježen za organske porozne materijale, usporediv ili superioran u odnosu na MOF. [3]

2.1.1.1.1. Metalno-organske mreže

Metalno-organske mreže (MOF), koji se nazivaju i porozni koordinacijski polimeri, klasa su kristalnih materijala koji obično pokazuju izuzetno velike pristupačne površine i volumen pora. Ključni aspekt kemije MOF-a je da njihova modularna konstrukcija, od organskih veza i metalnih čvorova, koja omogućuje kontrolu kemije pora, metrike strukture i topologiju mreže. U skladu s tim, MOF arhitekture mogu se posebno dizajnirati za primjenu na područjima kao što su kataliza, skladištenje plina, dostava lijekova, optika i separacija molekula. Važan korak prema potpunom spoznavanju potencijala MOF-a u naprednim tehnologijama je razvoj metoda izrade koje omogućuju prijenos strukture s pojedinačnih kristala na kontinuirane filmove dimenzija centimetra. Općenito, prerada poroznih materijala u filmove na takvim mjerilima bitna je za njihovu integraciju u funkcionalne uređaje. Heteroepitaksijalni mehanizam rasta može se upotrijebiti za pripremu dvodimenzionalnih (2D) i trodimenzionalnih (3D) kristalnih MOF filmova izravno iz anorganske podloge, $Cu(OH)_2$, poravnanih u centimetarskim razmjerima. Ovaj pristup dovodi do strukturne orijentacije kontinuiranog MOF filma u ravnini (a i b osi) i izvan ravnine (c osi) smjera koji daje orijentiranu polikristalnu morfologiju. Takvo precizno poravnanje, duž svih osi, jako je poželjno za optičke, senzorske i mikroelektroničke aplikacije gdje je potrebna kontrola položaja i orijentacije funkcionalnih građevnih blokova unutar arhitekture mreže. [4]

2.1.1.2. Porozni anorganski materijali

Anorganski porozni materijali brzo su se razvili u posljednjih pola stoljeća. Čvrsti anorganski porozni materijali mogu biti kristalni i amorfni, a koriste se kao katalizatori, adsorbenti, ionski izmjenjivači, energetske materijali, materijali okoliša, nano-materijali i

drugo. Imaju otvorenu strukturu i porozni su materijali velike površine (unutarnja i vanjska površina) te imaju velike katalitičke i adsorpcijske sposobnosti. U anorganske porozne materijale uključuju se prirodni zeoliti, sintetički zeoliti (od nisko-kremenog zeolita do visoko-silicijevog zeolita), čisto molekularno sito silicijevog dioksida, mikroporozni fosfatni oksidi (AlPO_4 , GeO_2) i organsko-anorganski hibridni materijali, poput metalo organskih mreža (MOF). [5]

2.1.1.3. Porozni hibridni (anorgansko-organski) materijali

Organsko-anorganska hibridizacija zeolita klasificira se u dvije obitelji, na one s terminalnim organskim skupinama i one koje sadrže organske mreže. Jones i suradnici uveli su organosililne skupine u beta-zeolitne mreže pomoću različitih terminalnih organskih skupina. Kao izvor silicija korišteni su organosilani poput fenetiltrimetoksisilana i 3-merkaptopropiltrimetoksisilana. Ovom hibridizacijom, zeolitnom materijalu dodaje se nova funkcija.

Yamamoto i suradnici razvili su niz ZOL (zeolita s rešetkama u kojima su organske skupine) materijala iz sintetičkog sustava koji sadrži organosilan kao što je bis(trietoksisilil)metan (BTESM). U toj sintezi, metilenske skupine premošćuju dva atoma silicija ($\text{Si-CH}_2\text{Si}$) kako bi zamijenile dio atoma kisika (Si-O-Si) u mreži zeolita. ZOL različitih struktura može se sintetizirati pod sintetskim uvjetima sličnim onima za konvencionalne zeolite, a analiza poput ^{13}M MAS NMR dokazuje se prisutnost metilena. ZOL također pokazuje veću hidrofobnost zbog prisutnosti organske skupine mreža. Organski dijelovi u ZOL materijalima dovoljno su termički stabilni da se mogu zadržati i nakon kalcinacije.

Slojeviti organsko-anorganski zeolitski materijali sintetizirani su dvodimenzionalnim prekursorom IPC-1P pripremljenim iz zeolita UTL. Porozni materijali sadrže organske povezače ili poliedarski oligomerni siloksan kovalentno vezan za slojeve zeolita u međuslojnom prostoru. Porozni hibridi dobiveni interkalacijom sa silseskvioksanom imaju slojevitu morfologiju te sadrže velike kristalne domene. [5]

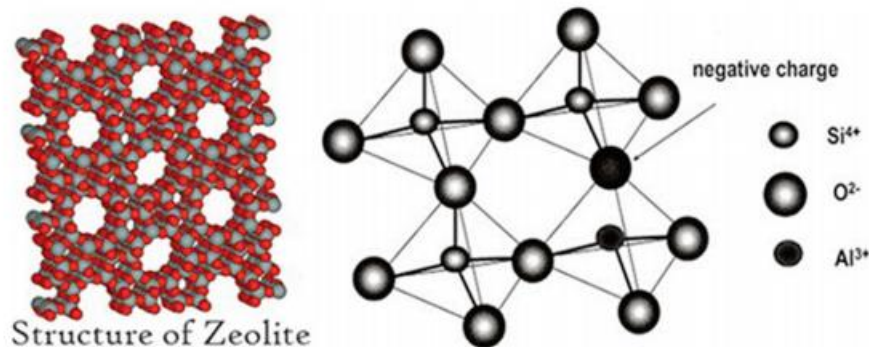
2.1.1.4. Zeoliti

Mikroporozni materijali, uključujući i aluminofosfate i zeolite, pripadaju najfascinantnijoj skupini materijala, sa širokim rasponom važnih primjena u ionskoj izmjeni, katalizi te separaciji plina. Osim toga, u posljednjih deset godina, istraživanja su proširena otkrićem mezoporoznih materijala.

Zeoliti su kristalni mikroporozni minerali vulkanskog porijekla, široko rasprostranjeni u prirodi. Tijekom milijuna godina, slojevi vulkanskog pepela pretrpjeli su fizičke i kemijske promjene pri izlaganju visokim temperaturama i tlaku, što je rezultiralo stvaranjem raznolikih skupina zeolita. Poznati su gotovo 250 godina. Upravo je švedski mineralog *Axel Fredrick Cronsted* 1756. imao privilegiju otkriti takozvane stilbite. Uočio je da je pri zagrijavanju ovog materijala dobivena velika količina pare. Stoga je ovaj materijal dobio naziv "zeolit", što potječe iz klasičnog grčkog, gdje $\zeta\epsilon\omega$ (*zeo*) znači "kuhati", a $\lambda\iota\theta\omicron\varsigma$ (*lithos*) znači "kamen".

Kristalni su aluminosilikati s otvorenim 3D strukturama izgrađenim od SiO_4 i AlO_4 tetraedra međusobno povezanih dijeljenjem svih atoma kisika u pravilne unutarkristalne šupljine i kanale molekularnih dimenzija. Mreže zeolita, sastavljeni od četiri koordinirana atoma, tvore tetraedre koji su povezani određenim kutovima. Ova značajka čini bogatu raznolikost struktura zeolita. Mrežna struktura zeolita sadrži kaveze, kanale i šupljine koji su povezani i dovoljno veliki da omogućuju lagano prenošenje iona i molekula u strukturu i izvan nje. Mala specifična gustoća zeolita rezultat je sustava velikih šupljina, koje su međusobno povezane i tvore dugačke široke kanale različitih veličina, ovisno o kojem je spoju riječ. Ta sposobnost svrstava zeolite u klasu materijala poznatih kao "*molekularna sita*".

Svojstva poroznih materijala ovise o strukturama pora i kemijskim svojstvima mreža (**Slika 10**). Rastuća potreba za materijalima s vrlo specifičnim fizikalnim i kemijskim svojstvima kao što su zeoliti nadahnula je znanstvenike za izradu novih materijala jedinstvenih struktura te visoke poroznosti. Mnogi zeoliti prirodno se pojavljuju kao minerali, ali većina njih je sintetizirana. Neki su napravljeni za komercijalnu uporabu, dok su druge stvorili znanstvenici kako bi proučavali njihovu kemiju. Trenutačno je identificirana 191 jedinstvena mreža zeolita, a preko 40 prirodnih mineralnih mreža priznati su članovi grupe zeolita (*Analcime Family, Chabazite Family, Gismondine Family, Harmotome Family, Heulandite Family, Natrolite Family i Stilbite Family*).



Slika 10. Struktura zeolita. [6]

Struktura zeolita obično započinje opisom vrste mreže u smislu veličine otvora pora i dimenzionalnosti sustava kanala. Otvaranje pora karakterizira veličina prstena koji definira pore. Prsten se označava kao n-prsten, gdje je n broj T-atoma u prstenu, a T je svaki tetraedarski koordinirani kation (atom aluminija ili silicija). Smatra se da je 8-prsten mali otvor pora, 10-prsten srednji otvor, a 12-prsten veliki otvor, sa slobodnim promjerom (izračunato uz pomoć radijusa kisika od 1,35 Å) od približno 4,1, 5,5 i 7,4 Å. S obzirom na to da se prstenovi mogu znatno iskriviti, ovi se brojevi koriste kao okvirni vodič. Zeoliti koji sadrže veće prstenove, ioni i molekule mogu ući u unutarkristalni prostor. Za prstenove koji sadrže 6 T-atoma (šesteročlani prstenovi ili 6-prstena) ili manje, veličina otvora je ~ 2 Å, a kretanje vrsta kroz prstene je ograničeno. Ioni ili molekule mogu biti zarobljeni u kavezima vezanim prstenovima ove veličine ili manjim (5-, 4- ili 3-prstena).

Jedinstveno svojstvo zeolita je da su oni jedan od rijetkih "negativno nabijenih" minerala koji se nalaze u prirodi. Aluminosilikatni okvir negativno je nabijen i privlači pozitivne katione koji se nalaze u kavezima, kao što su natrij (Na^+), kalij (K^+), kalcij (Ca^{+2}) i magnezij (Mg^{+2}), kako bi kompenzirali negativni nabojni okvir. Za razliku od većine tektosilikata, zeoliti u svojoj strukturi imaju veće kaveze. Toplinska stabilnost zeolita varira u velikom temperaturnom rasponu. Temperatura raspada za nisko-silicijeve okside (Omjer Si/Al ≈ 1) je ~ 700 °C, dok je potpuno kremeniti zeolit (silikalit) stabilan do 1300 °C. Zeoliti niskog udjela silicija nestabilni su u kiselinama, dok su zeoliti visokog udjela silicija (kada je omjer Si/Al ≥ 10) stabilni u vrelinama mineralnim kiselinama, iako su nestabilne osnovne otopine. Zeoliti s niskim silicijevim dioksidom obično imaju strukture koje sadrže 4-, 6- i 8-prstenove, dok više kremenasti zeoliti sadrže strukturu s 5-prstena. Zeoliti s niskim silicijevim dioksidom su hidrofilni, dok su zeoliti s visokim dioksidom hidrofobni.

Zeoliti su prilično složene strukture, stoga je sama klasifikacija složena. Svi se zeoliti mogu klasificirati u tri skupine: vlaknasti, ravni (lamelarni) i kubični (robustni) zeoliti. Ova je klasifikacija kasnije proširena tako da uključi i druge prirodne zeolite. Umjesto fizičkih svojstava, klasifikacijski temelj bila je prisutnost složene strukturne jedinice tetraedra koja je razmatrana kako bi činila osnovnu jedinicu karakterističnu za svaku skupinu ili obitelj. Neke manje varijacije u tim jedinicama smatrale su se prihvatljivima, dopuštajući kategorizaciju više topologija zeolita u samo nekoliko skupina. Tako su zabilježene sljedeće kategorije zeolita: lančani ili vlaknasti zeoliti, pojedinačno povezani lanci s 4 prstena, dvostruko povezani lanci s 4 prstena, zeoliti sa 6 prstena, šesterokutni listovi s ručkama i skupina heulandita koja uključuje heulandit, klinop-tilolit, stilbit i njegove varijante te brewsterit. [6]

2.2. Inkluzijski spojevi

Nakon otkrića ferocena sintetiziran je veliki broj organometalnih kompleksa s jedinstvenim strukturama i svojstvima. Veliku pozornost privlače kompleksi u kojima su dvije ili više molekula slabo vezane nekovalentnim vezama zbog karakterističnih kemijskih i fizičkih svojstava u odnosu na funkcije biološki važnih tvari. Mnogo su proučavani molekularni kompleksi s organskim i anorganskim spojevima, dok su manje proučavani molekularni kompleksi s organometalnim kompleksima. U posljednje vrijeme broj radova o toj temi raste. Proučavani su inkluzijski spojevi kompleksa organometalnih spojeva s prijelaznim metalima i krunskim eterima i kriptandima. U tim slučajevima njihovi kompleksi bili su kompleksi s protonskim ligandima, kao što su amini, voda ili acetonitrilni ligand u prvoj koordinacijskoj sferi, a samo je dio liganda bio u interakciji s domaćinima. Protonirani poli-amonijevi makrocikli prema kompleksima prijelaznih metala koji nose cijanidne anione u svojoj prvoj koordinacijskoj sferi djeluju kao učinkoviti domaćini. Podaci o inkluzijskim spojevima neutralnih kompleksa prijelaznih metala bez protonskih liganda (metalocen i π -arenski kompleks sa sintetičkim makrociklima) pojavili su se tek nedavno. Ovakav način koordinacije moguć je samo kada molekula domaćina ima hidrofobnu šupljinu.

Inkluzijski spojevi ne mogu biti dobiveni ko-kristalizacijom iz vodene otopine, zbog toga što su feroceni gotovo netopljivi u vodi. Stoga su Harada i suradnici, za pripravu inkluzijskih spojeva CD(ciklodestrin/cikloamiloze)-ferocena, testirali sljedeće metode.

Metoda A: Vodena otopina ciklodekstrina dodana je u alkoholnu otopinu ferocena uz miješanje i zagrijavanje.

Metoda B: Vodena alkoholna otopina (40 % etanol) CD-a pomiješana je s vodenom alkoholnom otopinom (60 % etanola) ferocena, a zatim je dodana voda i/ili etanol djelomično uklonjena isparavanjem.

Metoda C: Fini kristali ferocena dodani su u vodenu otopinu CD-a na 60 ° C uz miješanje. Dobiveni produkt temeljito se ispiru vodom kako bi se uklonio preostali ciklodestrin, te tetrahidrofuranom kako bi se uklonile uključene molekule, a zatim slijedi prekrizalizacija iz vode ili vodenog alkohola.

Od ove tri metode, metoda C smatra se najboljom i daje kvantitativno spojeve za uključivanje β -CD-ferocena. Metoda A daje manji prinos, dok metoda B daje veće prinose, ali je sadržaj Fe u kompleksu relativno nizak. [7]

2.2.1. Inkluzija plinova štetnih po okoliš

Plinovi se u velikim količinama koriste u industrijskim postrojenjima, a predstavljaju stalnu opasnost za okoliš i stanovništvo. U procesima pročišćavanja plina, učinkovito hvatanje SO₂ od velike je važnosti, uključujući odsumporavanje dimnih plinova i pročišćavanje prirodnog plina.

Brzi gospodarski rast u cijelom svijetu rezultirao je prekomjernom potrošnjom energije, tako i povećanjem opterećenja okoliša. Emisija sumporova dioksida (SO₂) jedan je od najozbiljnijih ekoloških problema, uzrokovan korištenjem fosilnih goriva. Osim izravne štete za okoliš i zdravlje ljudi, SO₂ značajno inaktivira adsorbense pri uklanjanju CO₂ iz dimnih plinova, iako je koncentracija SO₂ u dimnim plinovima vrlo niska (2000 ppm). U reakcijama kao što su selektivna katalitička redukcija NO_x i katalitičko izgaranje CH₄, čak i količina SO₂ u tragovima može „otrovati“ katalizatore te je ta deaktivacija nepovratna. Tradicionalni postupci odsumporavanja dimnih plinova (FGD), s vapnencem ili organskim

otapalima kao adsorbensima, uklanjaju oko 90-95% SO₂, ali ove su FGD tehnologije energetski vrlo intenzivne i nisu u potpunosti učinkovite za odsumporavanje. [8]

Sumporovodik (H₂S) sastavni je dio naftne, plinske i prehrambene industrije, toksičan je i za ljude zbog njegove lakoće apsorpiranja u plućnom tkivu gdje dolazi do trovanja krvi. Kao i SO₂, H₂S ima negativan učinak na katalitička svojstva te korozivno djeluje na metalne cijevi. Uklanjanje sumporovodika, oslobođenog iz različitih izvora, ključno je zbog uzrokovanja korozije i štete okolišu čak i pri niskim koncentracijama. Porozni materijali nude široku paletu kemijskih arhitektura s podesivom veličinom pora i velikom površinom koje su vrlo obećavajuće za adsorpciju molekula H₂S. [9]

2.3. Organski zeoliti

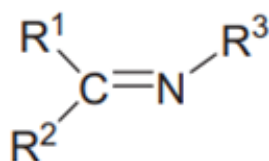
Organski zeoliti su negativno nabijeni, prirodni vulkanski minerali. Ne-silicijske su čvrste tvari koje oponašaju fizikalno-kemijsko ponašanje zeolita u odnosu na organske sorbate. Drugim riječima, najkraća definicija im je „ne-silicijski mikroporozni sorbenti s hidrofobnom poroznošću“. Molekule prvih "organskih zeolita" nisu bile uistinu organske niti su po sastavu bile u srodstvu sa zeolitima.

Izraz „organski zeoliti“ prvo se pojavio u Barrerovoj istraživačkoj skupini kao žargon koji bi definirao bilo koju krutu tvar koja može reverzibilno i selektivno apsorpirati veliku količinu hidrofobnih (organskih) vrsta, a pritom pokazati slabu tendenciju prema sorpciji anorganskih spojeva. Odnosno, riječ „zeoliti“ bila je korištena za označavanje trajne poroznosti nekih novih materijala (karakteristika pravih zeolita), dok je riječ „organska“ bila korištena za naglašavanje hidrofobnosti unutarnje površine pora.

Izraz se u kemiji pojavio tek 1980-ih i 1990-ih godina, a prvi znanstveni rad pod naslovom „Organski zeoliti“ pojavio se kao kratki pododjeljak u knjizi iz 1996. godine. Većina organskih zeolita trenutno je podijeljena u jednu od tri glavne skupine: staklasti ili polukristalinični organski polimeri, kristalni organski materijali i kristalno porozni koordinacijski polimeri nazvani još i metalo-organske mreže (MOF). Vrlo opsežan pregled metalo-organskih zeolitskih materijala napravili su Kitagawa i suradnici, te je sve veći broj znanstvenih radova koji izvješćuju o otkrićima i pokušajima racionalnog dizajniranja organskih zeolita. [10]

2.4. Schiffove baze

Schiffove baze su spojevi slični aldehidima ili ketonima gdje je karbonilna skupina zamijenjena iminskom ili azometinskom skupinom. Koriste se većinom u industrijske svrhe, a također pokazuju i biološku aktivnost. Nazvane su po Hugu Schiffu, a nastaju reakcijom primarnih amina s aldehidom ili ketonom u određenim uvjetima. Struktura schiffove baze (**Slika 11**) je dušikov analog aldehida ili ketona gdje je karbonilna skupina (C,O) zamijenjena iminskom ili azometinskom skupinom. Najčešći su korišteni organski spojevi, a koriste se kao katalizatori, međuprodukti u organskoj sintezi, polimerni stabilizatori, pigmenti i boje. Također, pokazuju širok raspon bioloških aktivnosti, uključujući antibakterijska, antimalarijska, antiproliferativna, protuupalna, protugljivična, antivirusna i antipiretska svojstva. Iminske ili azometinske skupine prisutne su u mnogim prirodnim i neprirodnim spojevima, a pokazalo se da je iminska skupina, prisutna u takvim spojevima, kritična za njihovu biološku aktivnost.



$R^1, R^2,$ i/ili $R^3 =$ alkil ili aril

Slika 11. Struktura Schiffove baze. [11]

Prvu pripremu imina izveo je Schiff 1864. godine. Od tada su opisani različiti postupci za sintezu imina. Klasična sinteza koju je Schiff napravio uključuje kondenzaciju karbonilnog spoja s aminom pod azeotropnom destilacijom. Za potpuno uklanjanje vode nastale u sustavu koriste se molekularna sita. Devedesetih godina prošlog stoljeća razvijena je metoda *in situ* za uklanjanje vode, gdje su korištena dehidracijska otapala poput tetrametil ortosilikata ili trimetil ortoformata. 2004. godine Chakraborti i suradnici su pokazali da učinkovitost ovih metoda ovisi o upotrebi visoko elektrofilnih karbonilnih spojeva i jako nukleofilnih amina. Kao alternativu su predložili uporabu tvari koje funkcioniraju kao Lewisova kiselina za aktiviranje karbonilne skupine aldehida, kataliziranje nukleofilnog napada od strane amina, dehidraciju sustava te kao posljednji korak eliminiranje vode. Primjeri Lewisove kiseline koje se koriste za sintezu Schiffovih baza uključuju $ZnCl_2$,

TiCl₄, MgSO₄-PPTS, Ti(OR)₄, glicinu, H₂SO₄, NaHCO₃, MgSO₄, Mg(ClO₄)₂, H₃CCOOH, Er(OTf)₃, P₂O₅/Al₂O₃, HCl. [11]

2.4.1. Porozne Schiffove baze

Porozni polimeri s nano-poroznošću privlače ogromnu pozornost zbog svojih poroznih svojstava povezanih s njihovim istaknutim fizikalnim svojstvima kao i potencijalnom primjenom. Nekoliko klasa mikro- i mezoporoznih polimera uspješno je razvijeno, kao što su hiperpovezani polimeri (HCP), polimeri unutarne mikroporoznosti (PIM) te kovalentne organske mreže (COF). Prema strukturnim konformacijama klasificiraju se na amorfne (HCP i PIM) i kristalne (COF). Među najpopularnijim izborima za izgradnju poroznih organskih materijala nalaze se Schiffove baze, poput poroznih organskih kaveza, kristalnih COF-ova, i amorfni organskih mreža, zbog toga što sintetički protokol ne zahtijeva skupe katalizatore te je sama sinteza „samoispravljujuća“. [12]

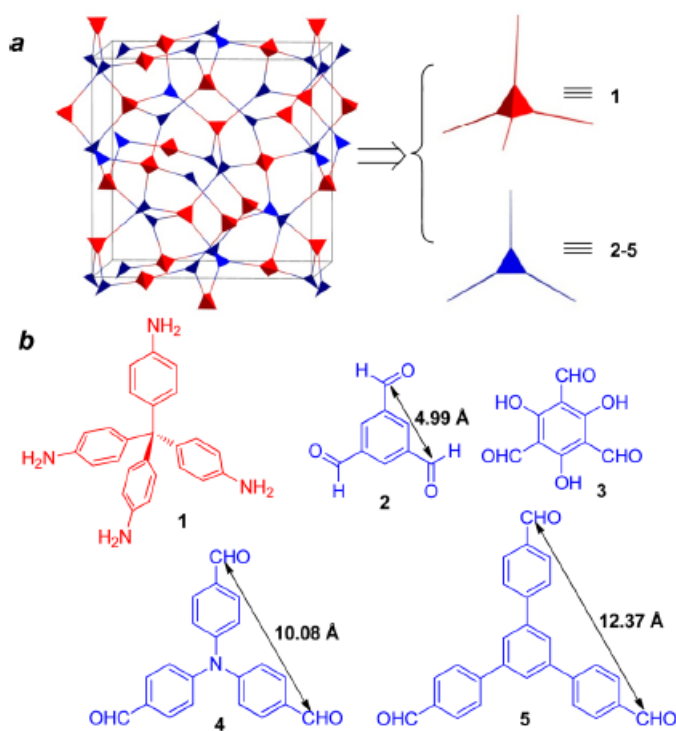
Kovalentne organske mreže (COF) su nova klasa poroznih i uređenih materijala koji nastaju reakcijom kondenzacije organskih molekula. Za sintezu COF-a istraživana je Schiff-ova kemija ili dinamička kemija imina. Glavni razlog istraživanja temelji se na njihovoj visokoj kemijskoj stabilnosti, poroznosti i kristaliničnosti u usporedbi s načinom prethodno prijavljenih COF -ova. Obuhvaćaju novu klasu materijala koja se temelji na atomski preciznoj organizaciji organskih podjedinica u dvodimenzionalne i trodimenzionalne porozne kristalne strukture koje su povezane jakim kovalentnim vezama te imaju predvidljivu kontrolu sastava, topologije i poroznosti. Iako su prvi put istraženi za primjene povezane s adsorpcijom i skladištenjem plina, ugradnjom prikladnih novih funkcionalnih građevnih blokova otvorili su se novi potencijali za napredne materijale, uključujući njihovu primjenu u katalizi, kao ultrasjetljivi senzori, u proizvodnji kolektora solarne energije i optoelektroničkih uređaja te u aplikacijama čiste energije. [13]

2.4.2. Primjer kristalne strukture Schiffove baze

Kristalne strukture spojeva koje mogu apsorbirati plinovite vrste, od velike su važnosti posljednjih desetljeća. Različite plinovite vrste mogu vezati kruti materijali poput MOF-a i organskih poroznih materijala. Kod sinteze organskih poroznih materijala najviše se koristi

Schiffova kemija. Za povezivanje građevnih blokova odabire se reakcija kondenzacije imina zbog toga što proces ne zahtijeva skupe katalizatore, zbog reverzibilnosti reakcije kojom se mogu ispravljati greške, što dovodi do proizvodnje visoko uređenih kristalnih materijala kojima je moguće uvesti iminske veze u strukturu te potaknuti vezanje CO₂.

Poznato je da trodimenzionalne mreže pružaju veću površinu u usporedbi na dvodimenzionalne mreže, stoga je istraživanje temeljeno na proučavanju vrlo simetrične ctn topološke strukture, koja se može izgraditi od tritopskih i tetratopskih gradivnih blokova (**Shema 1a**). Kao tetratopski gradivni blok korišten je tetra-4-anililmetan, kako bi se istražio odnos struktura-svojstvo, za tritopske građevne blokove korišteni su trialdehidi (spojevi 2, 3, 4 i 5) različitih veličina (udaljenost između dva aldehidna dijela u rasponu od 4,99 Å do 12,37 Å) (**Shema 1b**). Istraživanjem je pokazano da pokušaji povećanja pora topološki identičnih MOF-ova upotrebom većih organskih povezivača obično dovode do međusobnog prodiranja (interpretacije), čime se poroznost smanjuje. Cilj istraživanja bio je utjecaj geometrijskih značajki gradivnih blokova na veličinu pora. Distribucija i površina ovih organskih mreža s motivom [3 + 4]. 1,3,5-triformilfloroglucinol sintetiziran je kao analog aldehida 2 za proučavanje utjecaja hidroksilnih supstituenata na svojstva adsorpcije plina.



Shema 1. (a) ctn Topološka struktura od trigonalnih građevnih blokova i četverokutnih građevnih blokova, (b) građevni blokovi za PPF-ove. [3]

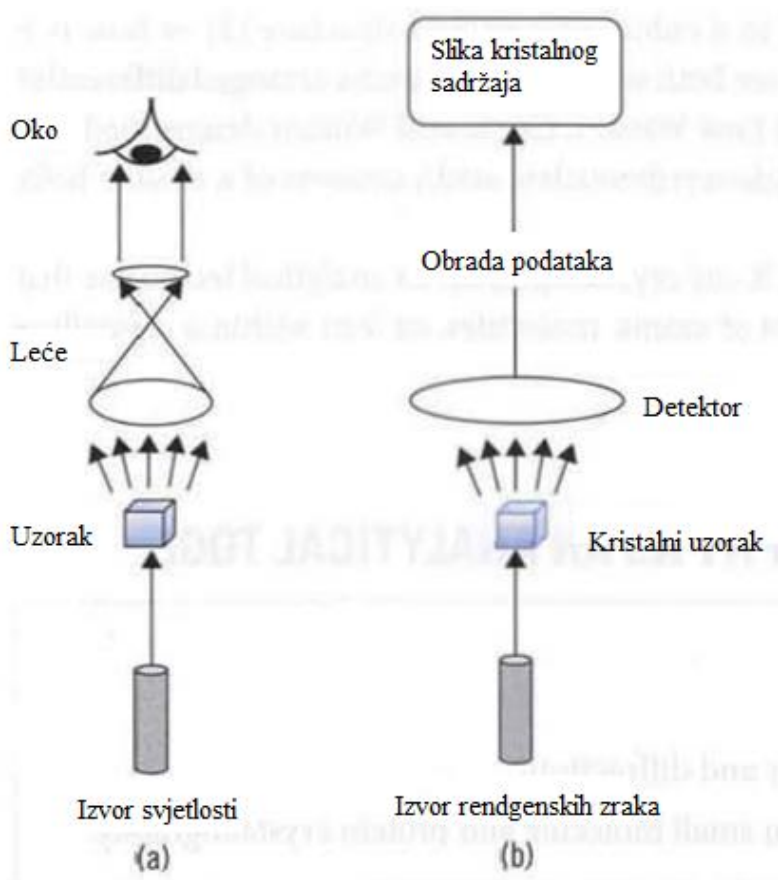
Niz mikroporoznih polimernih mreža s [3 + 4] stupnjem kondenzacije uspješno su sintetizirani iminskom kondenzacijom. BET površina PPF-ova pri atmosferskom tlaku iznosi do $1740 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, te zbog uske raspodjele veličina pora i površine pora bogate elektronima, PPF-ovi pokazuju izuzetno visoku apsorpciju H_2 od 2,75 wt %, unos C_2H_2 od 17,9 wt % i CO_2 unos od 26,7 wt %. PPF-ovi također pokazuju dobru selektivnost adsorpcije CO_2/N_2 (do 20,4/1), kao i selektivnost CO_2/CH_4 (do 11,0/1), pri atmosferskom tlaku. Svojstva adsorpcije plina najviše ovise o funkcionalnosti i veličini građevnog bloka, tako je pri udvostručenju veličine građevnog bloka aldehida uočeno smanjenje površine od 75%. Uvođenjem hidroksilne funkcionalne skupine u građevinski blok dolazi do povećanja unosa C_2H_2 u mrežu. Karakteristike i veličina pora ovise o funkcionalnoj skupini polimera, a velika proizvodnja ovih poroznih polimera, uz relativno niske troškove, ostvaruje mogućnost prilagođavanja svojstava i pripreme organskih poroznih polimera koji su vrlo konkurentni u aplikacijama skladištenja i odvajanja plina. [3]

2.5. Rendgenska difrakcija

Rendgenska difrakcija je nedestruktivna analitička metoda koja određuje strukturu kristala, kemijski sastav i fizičku osobinu materijala pomoću ogiba rendgenskih zraka na kristalnoj rešetci. U ispitivanju kristalne strukture, rendgenske zrake počele su se primjenjivati 1912. godine. Prolaskom rendgenske zrake kroz kristal dolazi do pobuđivanja atoma kristala odnosno emisije sekundarnih rendgenskih zraka, koje međusobno interferiraju zbog periodičnosti rešetke i daju oštre maksimume ogibnih zraka, čiji smjer ovisi o geometriji kristalne rešetke. Po tom smjeru određuje se veličina elementarne ćelije u kristalu. Mjerenjem gustoće kristala i poznavanjem relativne molekulske mase u elementarnoj ćeliji određuje se broj molekula, a mjerenjem intenziteta ogibnih zraka i određivanjem prostorne grupe, kojoj kristal pripada, računa se položaj atoma i tako se može utvrditi kristalna i molekulska struktura. [14]

Slika 12. prikazuje usporedbu rada mikroskopa s difrakcijom x-zraka. Na **slici 12. (a)** okvirno je prikazano na koji način mikroskop radi, dok **(b)** prikazuje obris pokusa difrakcije X-zraka. Mikroskop se koristi kada je uzorak premalen da bi se mogao vidjeti golim okom. Gledanje takvog uzorka pod mikroskopom, svjetlost (izvor svjetlosti) prolazi kroz uzorak te se raspršuje. Kada raspršena svjetlost dospije do leća mikroskopa, leće se

lome i ponovno fokusiraju, a slika uzorka tada se može vidjeti očima kroz leću (okular). Tipičan eksperiment difrakcije X-zraka zahtijeva mali uzorak monokristala, obično veličine nekoliko mikrometara. Uzorak kristala fizički prekida protok rendgenskih zraka iz izvora, uzrokujući raspršenje rendgenskih zraka (difrakcijski oblik raspršenja). Difrakcijske rendgenske zrake detektira luk. Način na koji se rendgenske zrake odbijaju od određenog kristala ovisi o strukturi kristala, tako da svaki kristal generira jedinstveni uzorak difrakcije. Nakon što detektor prikupi difrakciju X-zraka, niz procesa odvija se u računalu kao obrada podataka. Proces se kulminira stvaranjem vizualne slike sadržaja (atom, molekula ili ion) kristalne rešetke.



Slika 12. (a) Refrakcija svjetlosti iz mikroskopa; (b) difrakcija X-zraka u kristalografskom pokusu. [15]

Bragg-ov zakon daje nam pojednostavljeno objašnjenje o tome kako difrakcijske mrlje i uzorci nastaju od upadnog snopa X-zraka. Prema slici 13., u kristalnoj mreži rešetke i ravnine (Millerovi indeksi) nalaze se na udaljenosti od d (d -razmak). Kada se upadne X-zrake sudaraju s kristalnom rešetkom u određenim točkama, dolazi do reflektiranja ili

odbijanja X-zraka od tih točaka stvarajući difrakcijska mjesta. Put koji prelazi upadni i odbijeni snop računa se kao zbroj AY i YB i to je jednako valnoj duljini upadnog snopa X-zraka, $n\lambda$. Ako je kut pod kojim se zraka sudara s kristalom θ , tada možemo izračunati razliku puta u smislu d , θ i A .

Vrijedi sljedeća relacija:

$$AY + YB = n\lambda$$

znamo da:

$$\sin\theta = AY/d$$

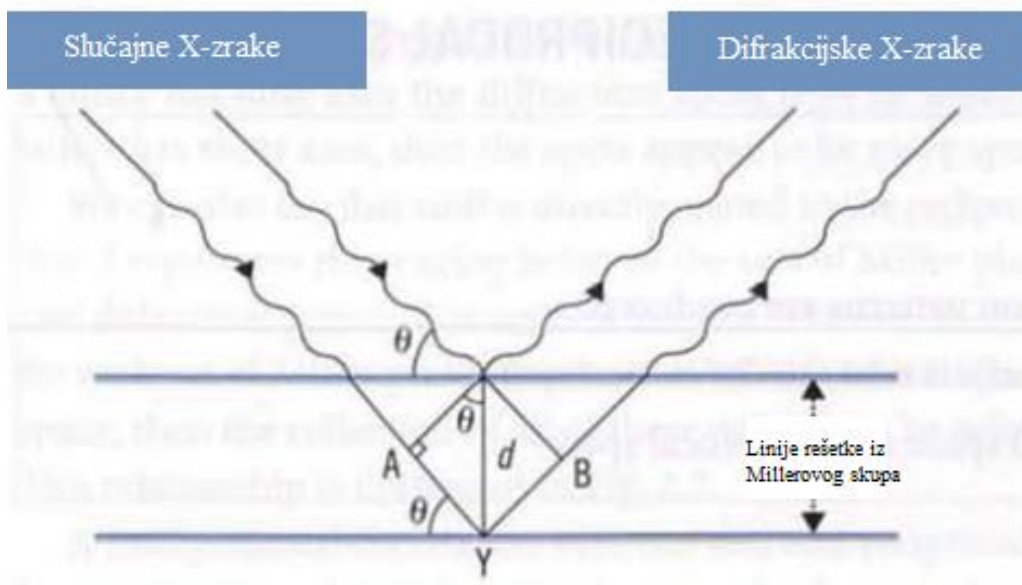
preslagivanje jednadžbe:

$$AY = d\sin\theta \quad (AY=YB),$$

prema tome, razlika puta je:

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

Ukratko, Braggov zakon govori da se difrakcijske točke pojavljuju kada je $2d\sin\theta = n\lambda$, odnosno, upadna valna duljina rendgenskog zračenja dva puta veća od d razmaka pomnoženog sa sinusom kuta upadnog snopa. [15]



Slika 13. Difrakcija prema Braggovom zakonu. [15]

3. Eksperimentalni dio

3.1. Materijali i metode

Makrociklična Schiffova baza (1,6,20,25-tetraaza2,5: 8,9: 17,18: 21,24: 27,28: 36,37-heksabenz-10,16,29,35-tetraoksa-ciklooktatriakonta-1,6,20,25-tetraen)(**1**) pripravljena je reakcijom [2 + 2] ciklokondenzacije odgovarajućeg dialdehida i diamina. Kristalna i molekulska struktura određena je rendgenskom difrakcijom na monokristalnom uzorku spoja te je spoj dodatno karakteriziran IR, Ramanovom i NMR spektroskopijom, termičkom i elementarnom analizom. [1]

Nastali spoj **1** prekrizalizira se iz smjese diklormetan/n-heksan (1/1), nakon čega slijedi rekristalizacija iz otopine kloroforma (1 mg spoja u 1 mL kloroforma). Na taj način dobiva se velika količina visokokvalitetnih monokristala kloroformskog solvata **1xCLF**. Kristali **1xCLF** (približno 100 mg) izložene su parama NH₃, Cl₂, SO₂, H₂S u cijevi za uzorkovanje plina (350 mL) u vremenskom intervalu od dva sata, što rezultira nastajanjem spojeva s inkludiranim plinovima: **1xNH₃**, **1xCl₂**, **1xSO₂** i **1xH₂S**. Nakon izlaganja parama, u slučaju **1xCl₂**, **1xSO₂** i **1xH₂S** dolazi do gotovo trenutne promjene boje kristala iz žute u narančastu (**1xSO₂** i **1xH₂S**) ili tamnocrvenu (**1xCl₂**), dok u slučaju izlaganja NH₃ i CO₂ nema promjene boje. U svim slučajevima, ukupno vrijeme izlaganja bilo je približno 2 sata. Uzorak **1xCO₂** pripremljen je uranjanjem monokristala **1xCLF** u superkrični CO₂ korištenjem Tousimis Samdri-PVT-3D superkričnog CO₂ sušača.

3.2. Rješavanje i utočnjavanje kristalnih struktura

Rješavanje i utočnjavanje strukture odnosno poznavanje kristalne građe vrlo je bitno kako u kemiji tako i u biologiji te ostalim znanostima o materijalima. Rendgenska difrakcija primjenjuje se kako bi se identificirale komponente kristala te kako bi se uvidio njihov položaj u kristalu. Difrakcijski pokusi napravljeni su na Bruker D8 Venture difraktometru, sa molibdenskom anodom ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) te Photon II CPAD detektorom.

3.2.1. Olex²

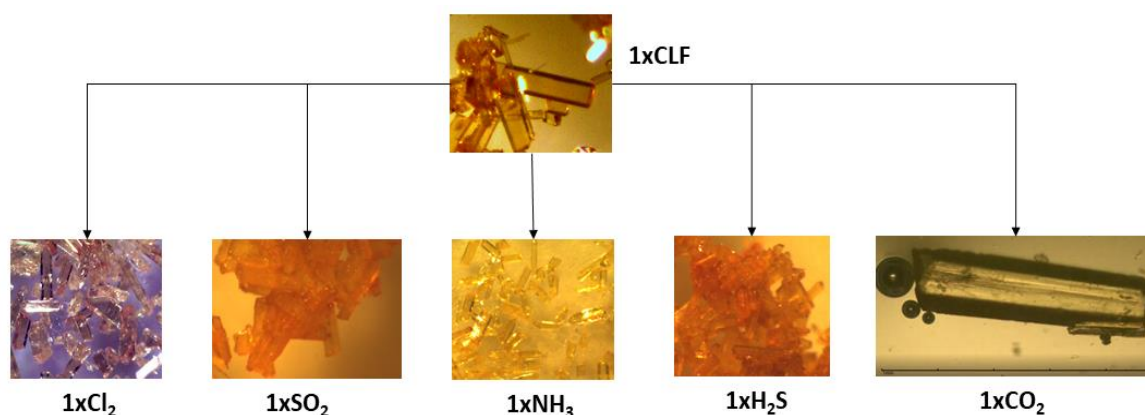
Softver za vizualizaciju i analizu kristalnih struktura koji je nastao na Sveučilištu Durham i u aktivnom je razvoju od 2004. godine. Rješava vrlo složene kristalografske zadatke putem intuitivnog grafičkog sučelja i teži tome da se s lakoćom pruži najbolje moguće iskustvo modeliranju čak i najizazovnijih struktura. [16]

3.2.2. Mercury

Pružna široku lepezu mogućnosti za pomoć u istraživanju i analizi kristalnih struktura. Prikazuje sheme pakiranja, definira i vizualizira Millerove ravnine i omogućuje provlačenje ravnina kroz kristal u bilo kojem smjeru. Omogućuje izgradnju i istraživanje mreže međumolekulskih kontakata kako bi stekli razumijevanje prednosti i nedostataka struktura i identificirali ključne interakcije koje pokreću pakiranje kristala, prikazuje elemente simetrije, izračunava i prikazuje praznine (slobodni prostor u kristalnim strukturama) te računa međumolekulske potencijale i prikazuje najjače interakcije koje definiraju kristal. [17]

4. Rezultati i rasprava

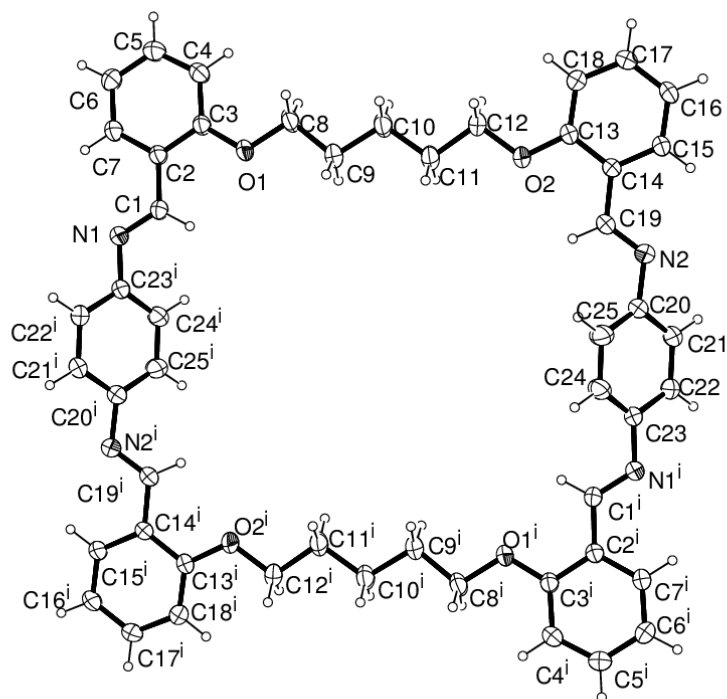
Makrociklički spojevi pripremljeni su reakcijom [2 + 2] ciklokondenzacije odgovarajućeg dialdehida i diamina. Određene su kristalne strukture 5 zadanih makrocikličkih spojeva ($1xCO_2$, $1xNH_3$, $1xCl_2$, $1xSO_2$, $1xH_2S$). Nakon uparavanja plinova žuti kristali spoja $1xCLF$ u nekim su slučajevima promijenili boju. Uparavanjem amonijaka i CO_2 nije došlo do promjene boje, dok je uparavanjem sumporovodika i SO_2 došlo do trenutačne promjene boje iz žute u narančastu te iz žute u tamnocrvenu uparavanjem Cl_2 (Slika 14).



Slika 14. Prikaz kristala $1xCLF$, $1xCl_2$, $1xSO_2$, $1xNH_3$, $1xH_2S$, $1xCO_2$.

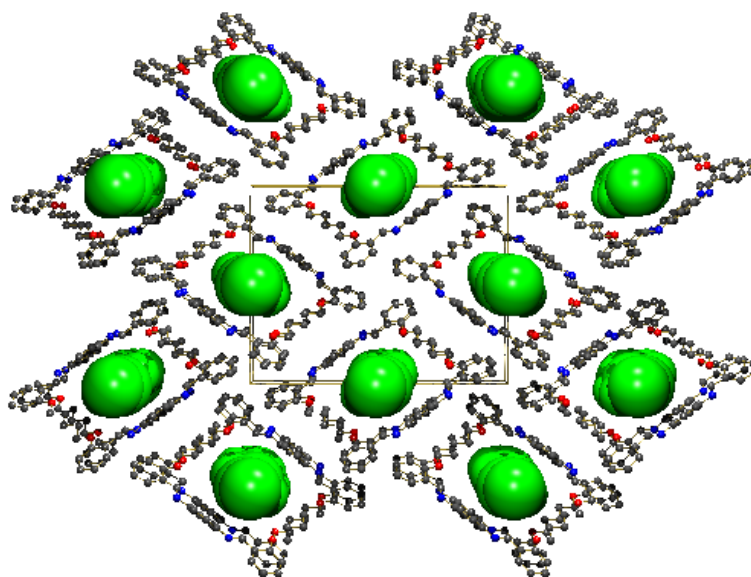
4.1. Kristalna struktura spoja 1

Molekulska i kristalna struktura spoja **1** prethodno je opisana [1]. Spoj kristalizira u monoklinskom kristalnom sustavu te prostornoj grupi $P 2_1/c$, $Z=2$. Molekulska građa spoja prikazana je na slici 15. te su u Tablici 1 prikazani osnovni podaci o spoju. Utočnjavanjem strukture zamijećeni su maksimumi elektronske gustoće u prostoru između molekula spoja te je obradom podataka pomoću programa COOT uočeno kako je gustoća kontinuirana i može se sa sigurnošću pripisati atomu ili skupini atoma (Slika 16). Pomoću programa PLATON/SQUEEZE određeno je da je veličina šupljine unutar kristalne rešetke $441,8 \text{ \AA}$, s obzirom na šupljikavu strukturu i planarnost u slučaju spoja **1** možemo govoriti o makrociklu postojanog oblika.



Slika 15. Struktura spoja **1** s oznakama nevodikovih atoma.

U unutrašnjem prstenu makrocikla nalazi se 38 atoma od kojih su 8 potencijalni donorni atomi (N_4O_4 – donorna), gdje su dušikovi atomi u egzo konformaciji, a kisikovi u endo konformaciji što je uobičajeno za ovu vrstu makrocikličkih spojeva [19,20]. Slobodni vezni prostor u ovom prstenu u rasponu je od 5,713 – 6,779 Å. Dijagonalne udaljenosti donornih atoma iznose: 12,598(2) Å (d_{O-O}) i 14,978(3) Å (d_{N-N}) što ukazuje na veličinu prstena. U literaturi [1] se može pronaći da makrociklički spojevi postojanog oblika ovih dimenzija mogu kompleksirati neutralne molekule veličine fulerena C_{60} .



Slika 16. Prikaz slaganja molekula spoja 1 sa šupljinama u kristalnoj rešetci (zelena područja). Prikazana projekcija duž kristalografske osi *a*.

Tablica 1. - Opći i kristalografski podaci za spoj 1.

Opći podaci:	
Formula spoja	C ₅₀ H ₄₈ N ₄ O ₄
Relativna molekulska masa, <i>M_r</i>	370,44
Kristalografski podaci:	
Kristalni sustav i prostorna grupa	monoklinski, <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Parametri jedinične ćelije:	
<i>a</i> / Å	6,5560(3)
<i>b</i> / Å	21,7940(8)
<i>c</i> / Å	16,9240(8)
β / °	97,887(4)
<i>V</i> / Å ³	2395,25(18)
Broj formulskih jedinki, <i>Z</i>	2
Računata gustoća, <i>D_x</i> / g cm ⁻³	1,066
Boja i oblik kristala	žuti, oktaedar
<i>R</i> [<i>F</i> ² ≥ 2σ (<i>F</i> ²)]	0,0679
<i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0,1679
Valjanost slaganja, <i>S</i>	1,068

Molekula je izrazito planarna i kvadratnog je oblika. Ravnine makrocikličkog prstena zatvaraju s ravninama benzenskih prstena dialdehida kuteve od 3,85(8)° i 7,29(8)°. Od

ravnine makrocikličkog prstena značajnije odstupaju p-fenilendiaminski ogranci koji čine dihedralni kut od $44,05(8)^\circ$ u odnosu na ravninu prstena te $46,06(1)^\circ$ u odnosu na dialdehidne benzenske prstene. Cijeli alifatski lanac nalazi se u *trans* konformaciji.

Međumolekulske Interakciju u kristalnoj strukturi nisu kraće od $3,5 \text{ \AA}$, također $\pi \cdots \pi$ interakcije nisu kraće od $3,8 \text{ \AA}$. Moguća povezivanja molekula u kristalu su interakcije $C_{(\text{alifatski})}\text{-H} \cdots N_{\text{imin}}$ s udaljenošću $3,669(3) \text{ \AA}$ koje povezuju molekule duž kristalografske osi *a*, te takvim povezivanjem nastaje kanalična struktura (**Slika 16**). Takve kanalične strukture međusobno se povezuju $C_{(\text{aromatski})}\text{-H} \cdots N_{\text{imin}}$ interakcijama duž smjera $[011]$ s udaljenošću $3,762(3) \text{ \AA}$.

4.2. Kristalna struktura spoja 1xCLF

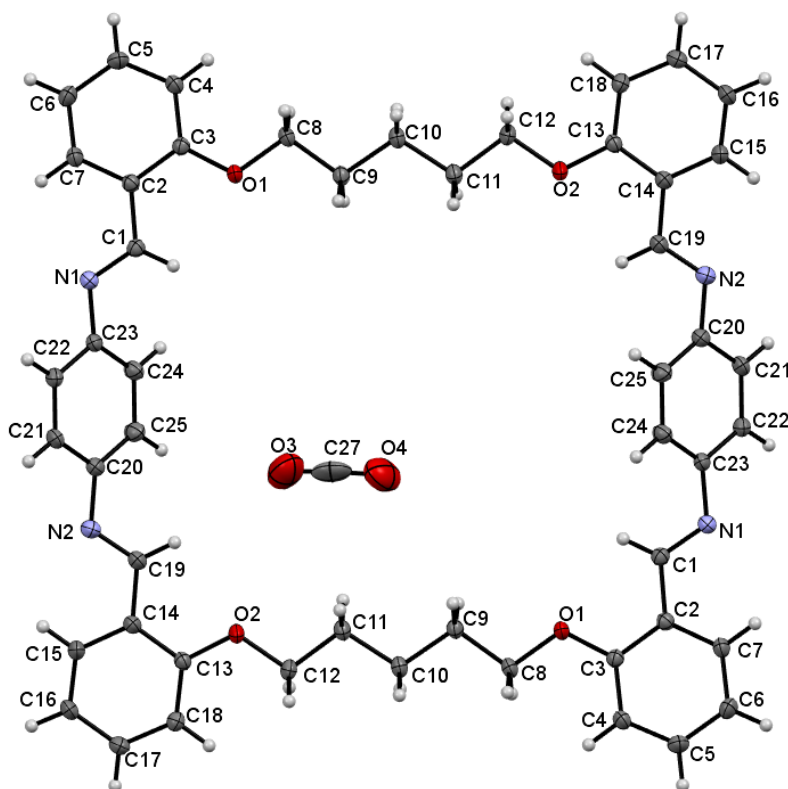
Kloroformski solvat (**1xCLF**) izomorfan je spoju **1**. **1xCLF** kristalizira s jednom molekulom gosta (kloroforma) po jednoj molekuli makrocikla (domaćina). Molekula gosta (kloroforma) nalazi se blizu središta makrocikličkog prstena i povezana je slabim $\text{Cl} \cdots \pi$ interakcijama s C19-C24 benzenskim prstenom. Kao u spoju **1**, molekule domaćina su povezane u tubule slabim $\text{C-H} \cdots \text{N}$ i $\text{C-H} \cdots \pi$ interakcijama duž osi *a*. Tubuli su međusobno povezani $\text{C-H} \cdots \text{N}$ interakcijama. Uočene su male promjene uzrokovane prisutnošću molekula gosta u kutu inklinacije između molekula domaćina u susjednim tubulima ($38,1(9)^\circ$), te u geometriji vodikove veze.

Nedavne *in situ* kristalografske studije poroznih materijala pokazale su da je utočnjavanje plinovitih vrsta zarobljenih u molekulama domaćina vrlo problematično zbog djelomične zauzetosti i nereda. Slične studije su pokazale da omjer domaćin-gost ovisi o uvjetima mjerenja (temperatura i tlak). [21]

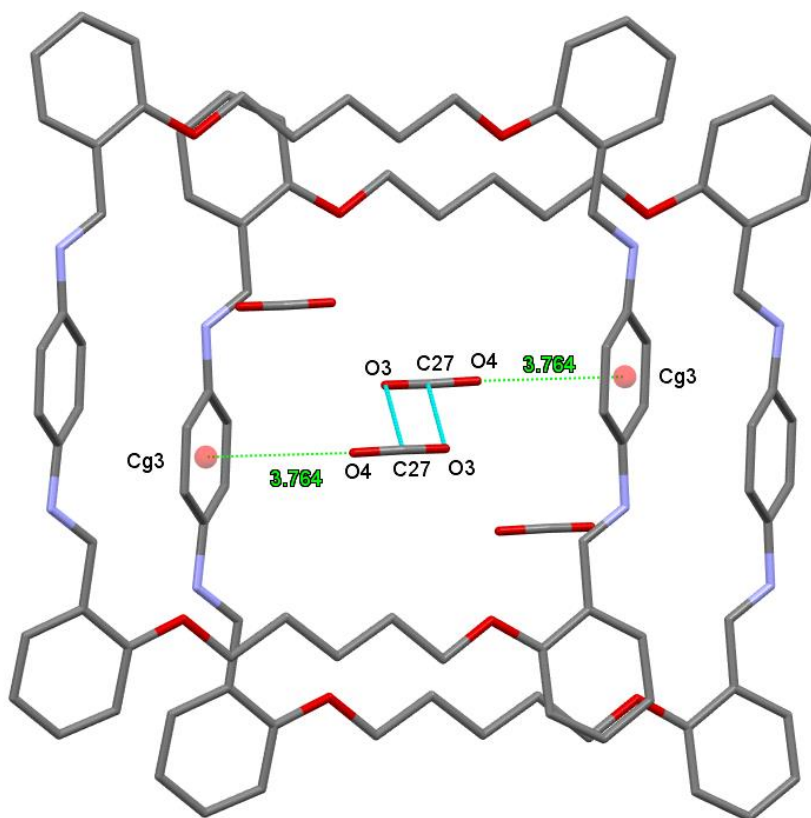
Iz rezultata dobivenih rendgenskom difrakcijom može se zaključiti da postoje dva potencijalna mjesta vezanja gostiju u strukturi spoja **1**: (i) prvo mjesto nalazi se blizu središta makrocikličkog prstena, blizu fenilimino benzenskog prstena. Ovo mjesto je sklono vezanju polarnih organskih molekula (diklormetan i kloroform) kroz slabe $\text{C-H} \cdots \pi$ interakcije. (ii) drugo mjesto nalazi se između molekula domaćina i nastaje transformacijom izazvanom gostom kao u slučaju diklormetanskog solvatomorfa (**1xDCM**) [1].

4.3. Kristalna struktura spoja 1xCO₂

Spoj 1xCO₂ kristalizira u monoklinskom kristalnom sustavu, prostornoj grupi $P 2_1/c$. Opći i kristalografski podaci za spoj dani su u **Tablici 2**. Molekulska građa spoja prikazana je na **slici 17**. Analizom je utvrđeno da se CO₂ molekule nalaze približno u sredini makrocikličkog prstena te je određen omjer domaćin: gost, koji iznosi 1:1. Molekule CO₂ se povezuju s molekulama gosta putem C–O⋯ π (C27–O4⋯Cg3 i C27–O4⋯Cg3), prikazano na **slici 18**. Također molekule CO₂ međusobno se povezuju slabim C⋯O interakcijama.



Slika 17. Molekulska građa spoja 1xCO₂.



Slika 18. Povezivanje CO_2 molekula sa molekulama domaćina putem $\text{C}-\text{O}\cdots\pi$ interakcija (zeleno crtkane linije) i putem $\text{C}\cdots\text{O}$ interakcija (svijetlo plave crtkane linije).

Tablica 2. - Opći i kristalografski podaci za spoj $1x\text{CO}_2$.

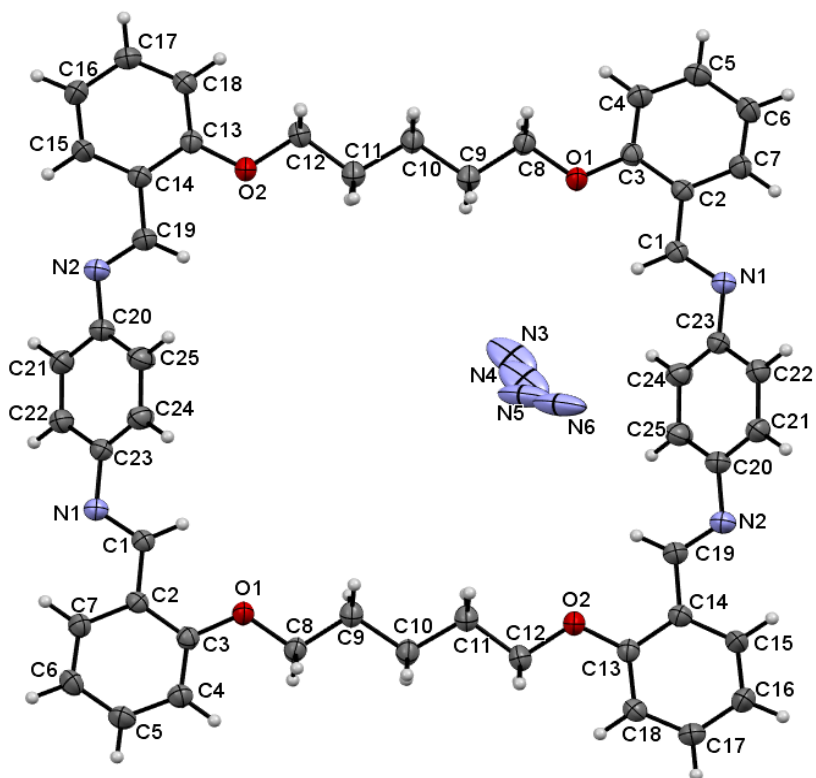
Opći podaci:	Bez maske otapala	S maskom otapala
Formula spoja	$\text{C}_{51}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{O}_6$	$\text{C}_{50}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{O}_4$
Relativna molekulska masa, M_r	812.93	768.963
Kristalografski podaci:		
Kristalni sustav i prostorna grupa	monoklinski, $P 2_1/c$	monoklinski, $P 2_1/c$
Parametri jedinične ćelije:		
$a / \text{Å}$	6.5809(10)	6.5809(10)
$b / \text{Å}$	21.674(3)	21.674(3)
$c / \text{Å}$	16.433(3)	16.433(3)
$\beta / ^\circ$	99.402(3)°	99.402(3)°
$V / \text{Å}^3$	2312.4(6)	2312.4(6)
Broj formulskih jedinica, Z	2	2
Računata gustoća, $D_x / \text{g cm}^{-3}$	1.168	1.104
Boja i oblik kristala	žuta, prizma	žuta, prizma

$R [F^2 \geq 2\sigma (F^2)]$	0.0545	0.1056
$wR(F^2)$	0.1659	0.3891
Valjanost slaganja, S	1.036	1.020

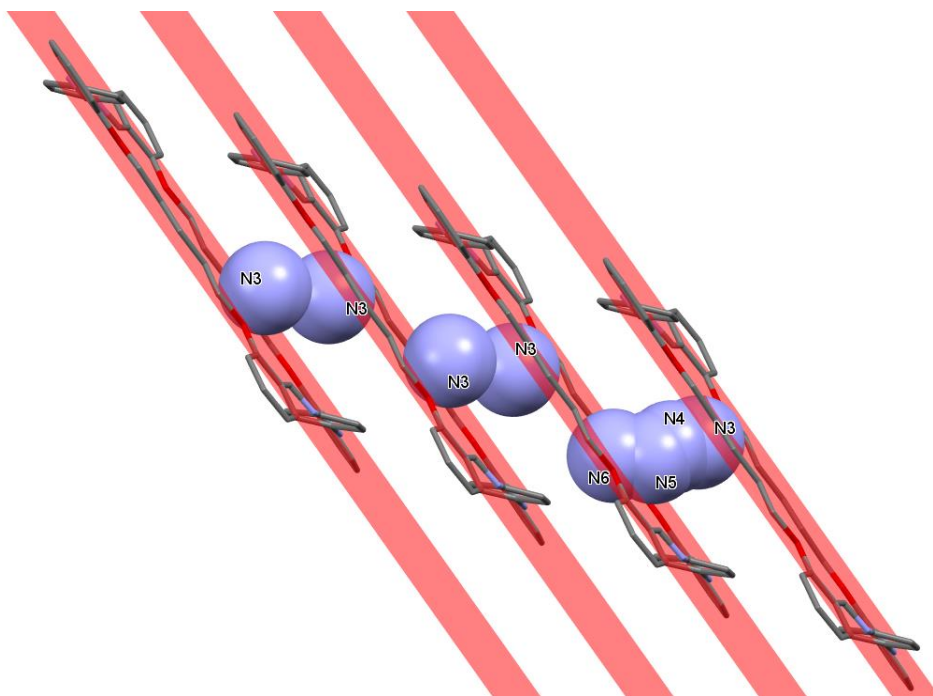
Tijekom utočnjavanja kristalne strukture uočeno je da su molekule CO₂ u neredu. Iz tog razloga pokušano je utočnjavanje istog spoja korištenjem maske otapala (BYPASS metoda) koju Olex² program ima ugrađenu u svom softveru. Navedenom metodom može se ukloniti višak elektronske gustoće u kristalnoj strukturi te se pomoću toga može odrediti koliki bi bio približni udio pojedinog plina koji se inkludirao. Kristalografski podaci dobiveni tom metodom prikazani su u **Tablici 2**. Takvim utočnjavanjem dobiven je domaćin: gost omjer 1:1,6.

4.4. Kristalna struktura spoja 1xNH₃

Spoj 1xNH₃ kristalizira u monoklinskom kristalnom sustavu, prostornoj grupi $P 2_1/c$. Opći i kristalografski podaci za spoj dani su u **Tablici 3**. Molekulska građa spoja prikazana je na **slici 19**. U kristalnoj strukturi 1xNH₃, molekule amonijaka su u položajnom neredu na četiri različita mjesta s ukupnim omjerom domaćin: gost od 1:3. Za razliku od 1xCO₂, u spoju koji sadrži amonijak, položaj molekula amonijaka značajno odstupa od ravnine koja je izračunata kroz makrociklički prsten (**Slika 20**).



Slika 19. Molekulska građa spoja 1xNH₃.



Slika 20. Prikaz atoma dušika amonijaka (svjetloplave kuglice) u kristalnoj strukturi. Crvene ravnine predstavljaju ravnine izračunate kroz makrociklički prsten.

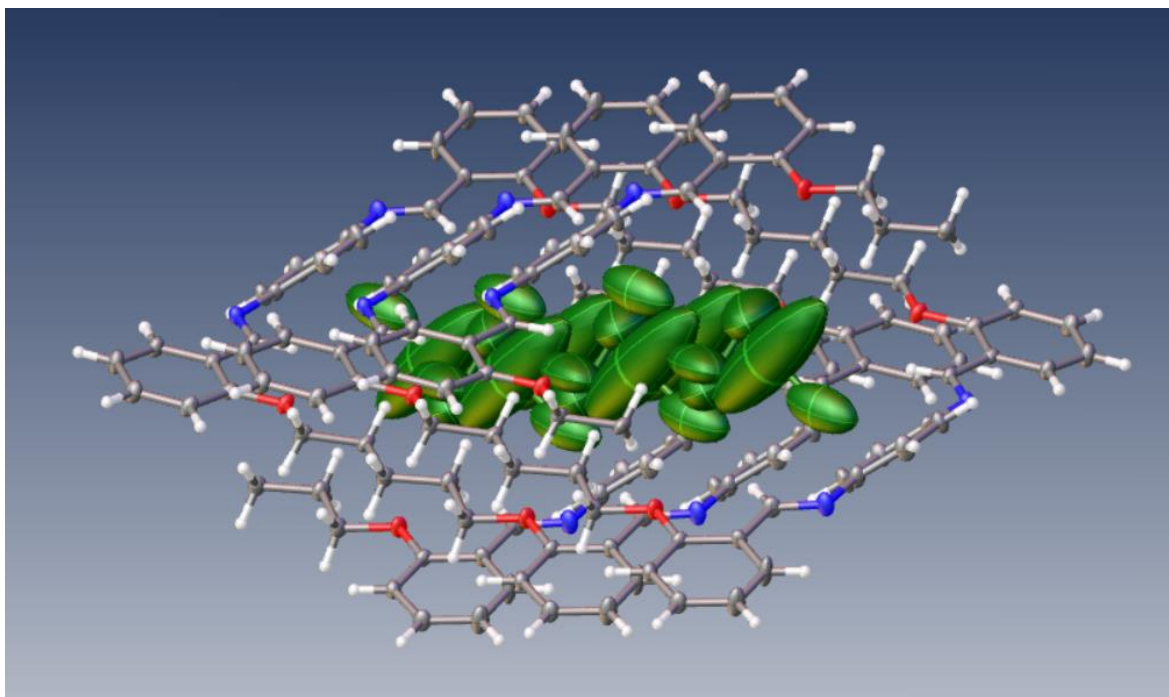
Tablica 3. - Opći i kristalografski podaci za spoj $1xNH_3$.

Opći podaci:	Bez maske otapala	S maskom otapala
Formula spoja	$C_{50}H_{48}N_7O_4$	$C_{50}H_{48}N_4O_4$
Relativna molekulska masa, M_r	810.983	768.963
Kristalografski podaci:		
Kristalni sustav i prostorna grupa	monoklinski, $P 2_1/c$	monoklinski, $P 2_1/c$
Parametri jedinične ćelije:		
$a / \text{Å}$	6.5874(3)	6.5874(3)
$b / \text{Å}$	21.5601(10)	21.5601(10)
$c / \text{Å}$	16.6824(9)	16.6824(9)
$\beta / ^\circ$	98.838(4)	98.838(4)
$V / \text{Å}^3$	2341.2(2)	2341.2(2)
Broj formulskih jedinki, Z	2	2
Računata gustoća, $D_x / \text{g cm}^{-3}$	1.150	1.091
Boja i oblik kristala	žuta, prizma	žuta, prizma
$R [F^2 \geq 2\sigma (F^2)]$	0.0808	0.0473
$wR(F^2)$	0.2689	0.1437
Valjanost slaganja, S	1.035	1.037

Tijekom utočnjavanja kristalne strukture uočeno je da su molekule NH_3 u neredu, stoga je pokušano utočnjavanje istog spoja korištenjem maske otapala (BYPASS metoda). Kristalografski podaci dobiveni tom metodom prikazani su u **Tablici 3**. Takvim utočnjavanjem dobiven je domaćin: gost omjer 1:5.

4.5. Kristalna struktura spoja $1xCl_2$

Spoj $1xCl_2$ kristalizira u monoklinskom kristalnom sustavu, prostornoj grupi $P 2_1/c$. Opći i kristalografski podaci za spoj dani su u **Tablici 4**. Molekulska građa spoja prikazana je na **slici 21**.



Slika 21. Molekulska građa spoja $1xCl_2$.

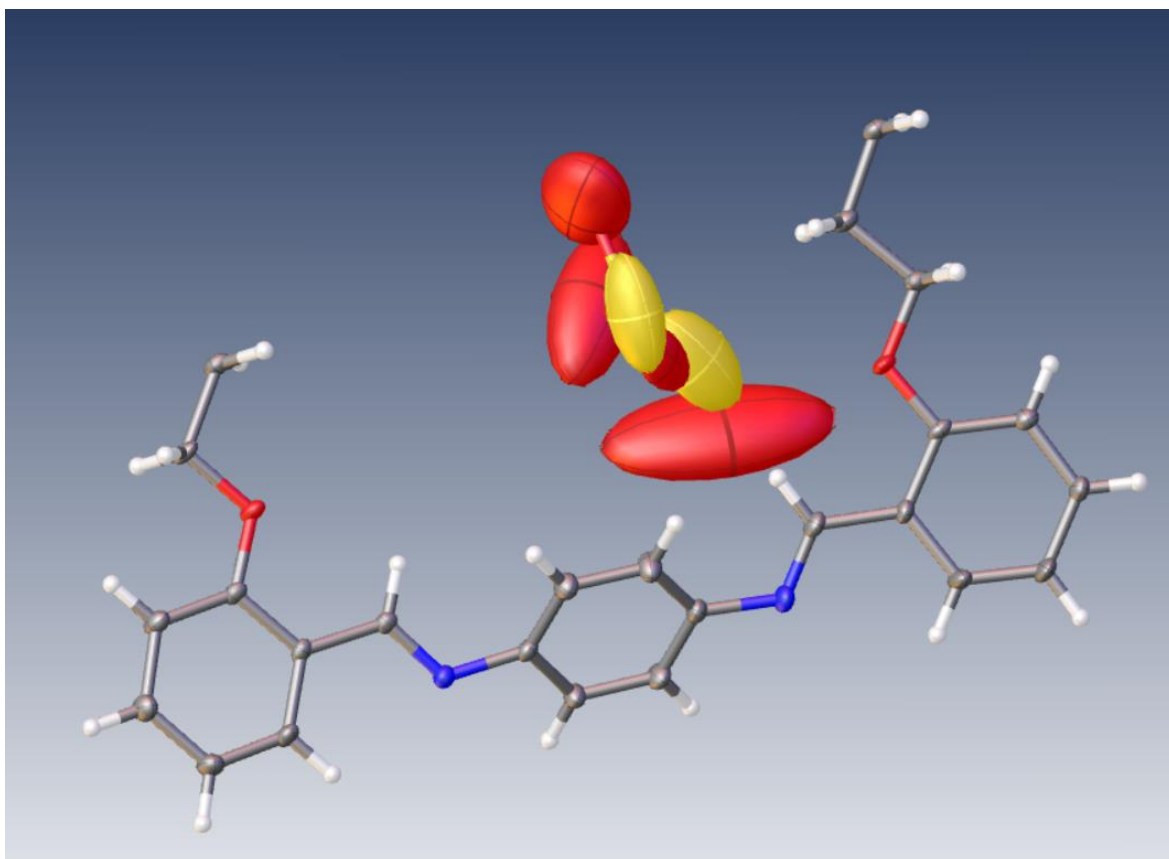
Tablica 4. - Opći i kristalografski podaci za spoj $1xCl_2$.

Opći podaci:	Bez maske otapala	S maskom otapala
Formula spoja	$C_{50}H_{48}Cl_8N_4O_4$	$C_{50}H_{48}N_4O_4$
Relativna molekulska masa, M_r	1052.583	768.963
Kristalografski podaci:		
Kristalni sustav i prostorna grupa	monoklinski, $P 2_1/c$	monoklinski, $P 2_1/c$
Parametri jedinične ćelije:		
$a / \text{Å}$	6.5799(4)	6.5799(4)
$b / \text{Å}$	21.6381(13)	21.6381(13)
$c / \text{Å}$	16.5694(10)	16.5694(10)
$\beta / ^\circ$	99.326(2)	99.326(2)
$V / \text{Å}^3$	2327.9(2)	2327.9(2)
Broj formulskih jedinki, Z	2	2
Računata gustoća, $D_x / \text{g cm}^{-3}$	1.502	1.097
Boja i oblik kristala	tamnocrvena, prizma	tamnocrvena, prizma
$R [F^2 \geq 2\sigma(F^2)]$	0.1486	0.0777
$wR(F^2)$	0.4554	0.1860
Valjanost slaganja, S	2.074	1.039

Tijekom utočnjavanja kristalne strukture uočeno je da su molekule Cl_2 u neredu, stoga je pokušano utočnjavanje istog spoja korištenjem maske otapala (BYPASS metoda). Kristalografski podaci dobiveni tom metodom prikazani su u **Tablici 4**. Takvim utočnjavanjem dobiven je domaćin: gost omjer 1:2.

4.6. Kristalna struktura spoja $1x\text{SO}_2$

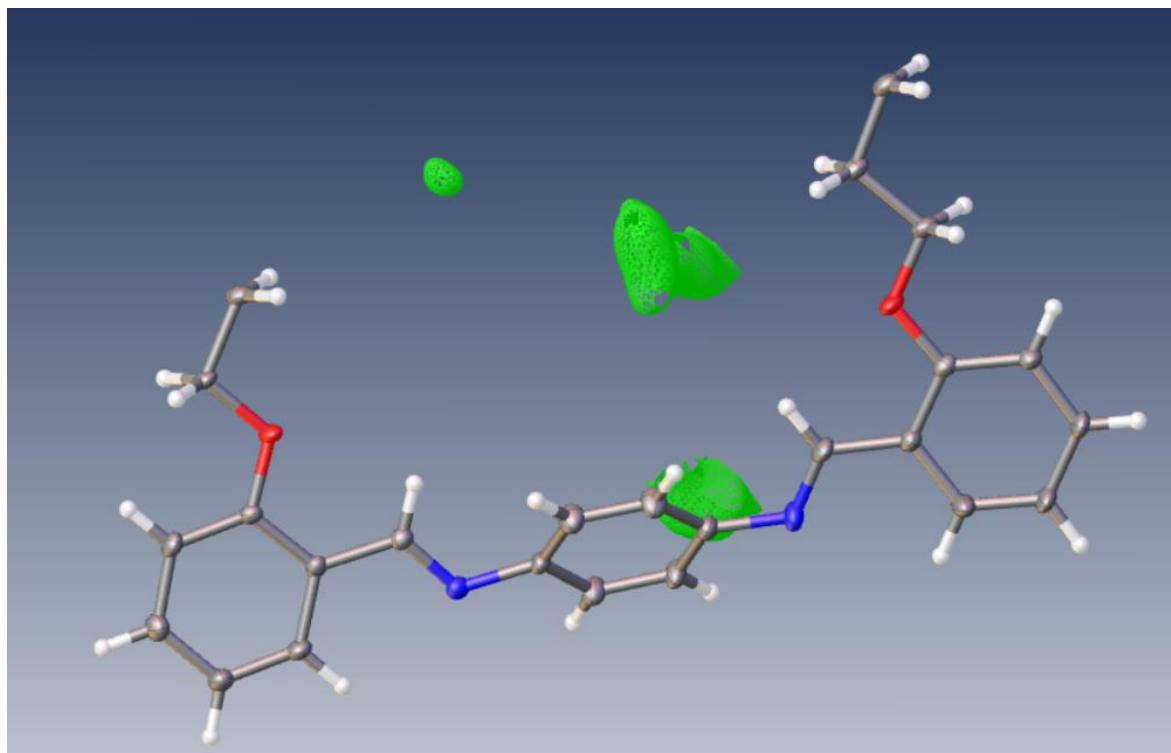
Spoj $1x\text{SO}_2$ kristalizira u monoklinskom kristalnom sustavu, prostornoj grupi $P 2_1/c$. Opći i kristalografski podaci za spoj dani su u **Tablici 5**. Molekulska građa spoja prikazana je na **slici 22**.



Slika 22. Molekulska građa spoja $1x\text{SO}_2$.

Tablica 5. - Opći i kristalografski podaci za spoj $1xSO_2$.

Opći podaci:	Bez maske otapala	S maskom otapala
Formula spoja	$C_{50}H_{48}N_4O_{12}S_4$	$C_{50}H_{48}N_4O_4$
Relativna molekulska masa, M_r	1025.222	768.963
Kristalografski podaci:		
Kristalni sustav i prostorna grupa	monoklinski, $P 2_1/c$	monoklinski, $P 2_1/c$
Parametri jedinične ćelije:		
$a / \text{Å}$	6.5819(3)	6.5819(3)
$b / \text{Å}$	21.5819(11)	21.5819(11)
$c / \text{Å}$	16.5785(8)	16.5785(8)
$\beta / ^\circ$	99.238(2)	99.238(2)
$V / \text{Å}^3$	2324.43(19)	2324.43(19)
Broj formulskih jedinki, Z	2	2
Računata gustoća, $D_x / \text{g cm}^{-3}$	1.465	1.099
Boja i oblik kristala	narančasta, prizma	narančasta, prizma
$R [F^2 \geq 2\sigma(F^2)]$	0.1326	0.0779
$wR(F^2)$	0.4217	0.1788
Valjanost slaganja, S	1.915	1.047



Slika 23. Molekulska građa spoja s maskom otapala.

Tijekom utočnjavanja kristalne strukture uočeno je da su molekule SO₂ u neredu, stoga je pokušano utočnjavanje istog spoja korištenjem maske otapala (BYPASS metoda), prikazana na **slici 23**. Kristalografski podaci dobiveni tom metodom prikazani su u **Tablici 5**. Takvim utočnjavanjem dobiven je domaćin: gost omjer 1:2.

4.7. Kristalna struktura spoja 1xH₂S

Spoj 1xH₂S kristalizira u monoklinskom kristalnom sustavu, prostornoj grupi *P 2₁/c*. Opći i kristalografski podaci za spoj dani su u **Tablici 6**.

Tablica 6. - Opći i kristalografski podaci za spoj 1xH₂S.

Opći podaci:	Bez maske otapala	S maskom otapala
Formula spoja	C ₅₀ H ₄₈ N ₄ O ₄ S ₄	C ₅₀ H ₄₈ N ₄ O ₄
Relativna molekulska masa, <i>M_r</i>	897.227	768.963
Kristalografski podaci:		
Kristalni sustav i prostorna grupa	monoklinski, <i>P 2₁/c</i>	monoklinski, <i>P 2₁/c</i>
Parametri jedinične ćelije:		
<i>a</i> / Å	6.5812(3)	6.5812(3)
<i>b</i> / Å	21.7108(12)	21.7108(12)
<i>c</i> / Å	16.6800(8)	16.6800(8)
β / °	98.747(5)	98.747(5)
<i>V</i> / Å ³	2355.6(2)	2355.6(2)
Broj formulskih jedinki, <i>Z</i>	2	2
Računata gustoća, <i>D_x</i> / g cm ⁻³	1.265	1.084
Boja i oblik kristala	narančasta, prizma	narančasta, prizma
<i>R</i> [<i>F</i> ² ≥ 2σ (<i>F</i> ²)]	0.1362	0.0771
<i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0.4516	0.1437
Valjanost slaganja, <i>S</i>	1.999	1.037

Tijekom utočnjavanja kristalne strukture uočeno je da su molekule H₂S u neredu, stoga je pokušano utočnjavanje istog spoja korištenjem maske otapala (BYPASS metoda), kristalografski podaci dobiveni tom metodom prikazani su u **Tablici 6**. Takvim utočnjavanjem dobiven je domaćin: gost omjer 1:3,8.

U ovom diplomskom radu pokušali smo metodom utočnjavanja podataka dobivenih rendgenskom difrakcijom odrediti kristalnu građu 5 spojeva s inkludiranim plinovima. S obzirom da molekule plina, koje su inkludirane u poroznu strukturu molekule domaćina (spoj $1xCLF$) u takvom okruženju nisu čvrsto vezane za molekule domaćina dolazi do njihovog slobodnog gibanja, pri čemu se uočava položajni nered u kristalnoj strukturi. Kod spojeva $1xCO_2$ i $1xNH_3$ takva poteškoća je uspješno riješena utočnjavanjem kristalnih struktura te se vrlo pouzdano može odrediti točan položaj molekula gosta. Na taj način je određen omjer domaćin: gost u tim spojevima. Na žalost kod ostalih spojeva položajni nered je većeg obujma (molekule se pojavljuju na više od 6 specifičnih položaja) te nije u potpunosti moguće odrediti položaj i zauzetost tih specifičnih položaja. Iz tog razloga kod spojeva $1xSO_2$, $1xH_2S$ i $1xCl_2$ najbolji rezultat utočnjavanja je postignut korištenjem maske otapala (BYPASS metoda). Na taj način određeni su omjeri domaćin: gost prikazani u **Tablici 7**.

Tablica 7. - Određeni omjeri domaćin: gost kod istraživanih spojeva.

Spoj	$1xSO_2$	$1xH_2S$	$1xNH_3$	$1xCl_2$	$1xCO_2$
Utočnjene molekule gosta	*	*	1:3	*	1:1
Maska otapala	1:2	1:3,8	1:5	1:2	1:1,6

* nije određeno

Kako se može vidjeti iz **Tablice 7** postoji određeni nerazmjer u omjerima kod spojeva $1xCO_2$ i $1xNH_3$. Prema dobivenim rezultatima može se zaključiti da metoda maske otapala u određenoj mjeri precjenjuje udio inkludiranog gosta. Ova pojava se može objasniti činjenicom da ta metoda računa udio gosta na način da uključuje apsolutno sav višak elektronske gustoće, koji zasigurno ne pripada samo molekulama gosta već ga dijelomično možemo pripisati elektronskoj gustoći molekula domaćina. Iz tog razloga rezultate analize korištenjem maske otapala treba uzeti s rezervom te je svakako potrebno eksperimentalno odrediti omjer nekom komplementarnom metodom kao što je termička analiza ili NMR spektroskopija.

5. Zaključak

Sintetizirana je i istražena porozna, makrociklička Schiffova baza kao potencijalna organska molekula domaćina za vezanje plinova štetnih po okoliš. Hvatanje plinova štetnih za okoliš u poroznoj makrocikličkoj Schiffovoj bazi istraživano je izlaganjem **1xCLF** parama CO₂, NH₃, Cl₂, SO₂ i H₂S. Ove razmjene gostiju odvijale su se na način od monokristala do monokristala (SC-SC). Unosom Cl₂, SO₂ i H₂S dolazi do gotovo trenutne promjene boje kristala iz žute u narančastu (**1xSO₂** i **1xH₂S**) ili tamnocrvenu (**1xCl₂**), dok u slučaju izlaganja NH₃ i CO₂ nema promjene boje.

U ovome radu utočnjeno je i riješeno pet kristalnih struktura makrocikličkih spojeva pomoću programa Olex². Kod spojeva **1xCO₂** i **1xNH₃** uspješno je riješena struktura te se vrlo pouzdano može odrediti točan položaj molekula gosta i na taj je način određen omjer domaćin: gost u tim spojevima. Međutim, s obzirom na položajni nered većeg obujma u kristalnoj strukturi do kojeg dolazi zbog slobodnog gibanja čestica plina, na žalost kod ostalih spojeva nije u potpunosti moguće odrediti položaj i zauzetost tih specifičnih položaja. Iz tog razloga kod spojeva **1xSO₂**, **1xH₂S** i **1xCl₂** najbolji rezultat utočnjavanja je postignut korištenjem maske otapala (BYPASS metoda). Zaključno, ovaj porozni materijal ima potencijalnu primjenu za uklanjanje i otkrivanje plinova štetnih za okoliš.

6. Reference

1. T. Balić, B. Marković, J. Jazwinski, D. Matković-Čalogović, *Synthesis and structural characterization of microporous N_4O_4 -donor Schiff base macrocycle: Study of host–guest interactions and iodine sorption*, *Microporous and mesoporous materials*, **226** (2016), 53-60.
2. P.S. Liu, G.F. Chen, *Porous materials, Processing and Applications* (2014)
3. Y. Zhu, H. Long, W. Zhang, *Imine-Linked Porous Polymer Frameworks with High Small Gas (H_2, CO_2, CH_4, C_2H_2) Uptake and CO_2/N_2 Selectivity*, *Chemistry of materials* (2013)
4. P. Falcaro, K. Okada, T. Hara, K. Ikigaki, Y. Tokudome, A.W. Thornton, Takahashi, Y. Tokudome, A. W. Thornton, A. J. Hill, T. Williams, C. Doonan, M. Takahashi, *Centimetre-scale micropore alignment in oriented polycrystalline metal–organic framework films via heteroepitaxial growth*, *Nature Materials*, **16** (3) (2016), 342–348.
5. Z.-A. Qiao, Q.-S. Huo, *Synthetic Chemistry of the Inorganic Ordered Porous Materials*, *Modern Inorganic Synthetic Chemistry*, (2017) 389–428.
6. M. Golomeova, A. Zendelska, *Application of Some Natural Porous Raw Materials for Removal of Lead and Zinc from Aqueous Solutions*, *Microporous and Mesoporous Materials* (2016)
7. Harada, *Preparation, Properties, and Stereochemical Aspects of Inclusion Compounds of Organometallic Complexes with Cyclodextrins*, Department of Macromolecular Science, Faculty of Science, Osaka University, Japan
8. X. L. Cui, Q. W. Yang, L. F. Yang, Z. G. Zhang, Z. B. Bao, Q. L. Ren, H. B. Xing, *Ultrahigh and Selective SO_2 Uptake in Inorganic Anion-Pillared Hybrid Porous Material*, *Adv. Mater.* 2017.
9. M. Khabazipour, M. Anbia, *Removal of Hydrogen Sulfide from Gas Streams Using Porous Materials: A Review*, Department of Chemistry, Research Laboratory of Nanoporous Materials, Iran University of Science and Technology, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019, 58, 22133–22164
10. D. V. Soldatov, J. A. Ripmeester, *Studies in Surface Science and Catalysis, Organic zeolites* (2005) 37-54.

11. C. M. Da Silva, D. L. da Silva, L. V. Modolo, R. B. Alves, M. A. de Resende, C. V. B. Martins, Â. de Fátima, *Schiff bases: A short review of their antimicrobial activities. Journal of Advanced Research*, **2** (1) (2011), 1–8.
12. X. Zhuang , F. Zhang , D. Wu, X. Feng, *Graphene Coupled Schiff-base Porous Polymers: Towards Nitrogen-enriched Porous Carbon Nanosheets with Ultrahigh Electrochemical Capacity. Advanced Materials*, **26** (19) (2014), 3081–3086.
13. J. L. Segura, M. J. Mancheno, F. Zamora, *Covalent organic frameworks based on Schiff-base chemistry: synthesis, properties and potential applications. Chemical Society Reviews*, **45** (20) (2016), 5635–5671.
14. *Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje. Leksikografski zavod Miroslav Krleža*, 2021. (20. 9. 2021.)
15. Li-ling Ooi, *Principles of X-ray crystallography*, New York, US, Oxford University Press, 2010.
16. [Olex2 | Computing \(cam.ac.uk\)](https://www.olex2.com/Computing/cam.ac.uk) (23.09.2021.)
17. [Mercury - The Cambridge Crystallographic Data Centre \(CCDC\)](https://www.ccdc.cam.ac.uk/mercury) (24.09.2021.)
18. F.H. Allen, O. Kennard, D.G. Watson, L. Brammer, A.G. Orpen, R. Taylor, *Tables of bond lengths determined by X-ray and neutron diffraction. Part 1. Bond lengths in organic compounds*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2** (1987) 1.
19. T. Balić, B. Marković, J. Jaźwiński, D. Matković-Čalogović, *Synthesis and structural characterization of new N₂O₂-donor Schiff base macrocycles and their silver(I) coordination polymers*, *Inorganica Chimica Acta*, **435** (2015) 283-291.
20. T. Balic, F. Perdihb, M. Pockaj, M. Molnar, M. Komar, I. Balic, *Polymorphism of coumarin thione-triazole - 4-methyl-7-[(4-phenyl-5-thioxo-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-3-yl)methoxy]-2H-chromen-2-one*, *Journal of molecular structure*, **1231** (2021), 129957, 11.
21. J. Zhang, A. Zhu, X. Chen, *Chem. Commun.* **48** (2012) 11395.