Utjecaj bočnog ogranka prirodnih aminokiselina na topologiju pakiranja koordinacijskih polimera bakra(II)

Smokrović, Kristina

Doctoral thesis / Disertacija

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:180160

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-28**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb

Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Kristina Smokrović

UTJECAJ BOČNOG OGRANKA PRIRODNIH AMINOKISELINA NA TOPOLOGIJU PAKIRANJA KOORDINACIJSKIH POLIMERA BAKRA(II)

DOKTORSKI RAD

Mentor: izv. prof. dr. sc. Ivica Đilović

Zagreb, 2021.

University of Zagreb
FACULTY OF SCIENCE

Kristina Smokrović

SIDE-CHAIN EFFECT OF NATURAL AMINO-ACIDS ON PACKING TOPOLOGY OF COPPER(II) COORDINATION POLYMERS

DOCTORAL DISSERTATION

Supervisor: dr. sc. Ivica Đilović, Associate Professor

Zagreb, 2021.

Ova doktorska disertacija izrađena je na Zavodu za opću i anorgansku kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Ivice Đilovića.

Doktorska disertacija izrađena je uz potporu projekata Hrvatske zaklade za znanost: ”Esencijalni metalni ioni u proteinima iz *Helicobacter pylori* i modelnim spojevima – struktura i funkcija/svojstvo” (HRZZ-IP-2014-09-4274; voditeljica: prof. dr. sc. Dubravka Matković-Čalogović) i ”Projekt razvoja karijera mladih istraživača – izobrazba novih doktora znanosti” (HRZZ-DOK-2015-10; voditelj projekta: izv. prof. dr. sc. Ivica Đilović).

“Coffee is a way of stealing time that should by rights belong to your older self.”

—Terry Pratchett, Thud!

Htjela bih se zahvaliti svom mentoru, izv. prof. dr. sc. Ivici Điloviću, na prenesenom znaNju, podršci i vođenju kroz ovaj dio mog znanstvenog puta. Hvala na poticanju kreativnosti i individualnosti u istraživačkom radu, a posebice hvala na velikom strpljenju kad bi me takav pristup istraživačkom radu odveo u nepoznate vode.

Hvala prof. dr. sc. Dubravki Matković-Čalogović na konstruktivnim kritikama i savjetima, osobito onim kristalografskim te na nizu prilika za znanstveno usavršavanje na raznim školama i radionicama.

Hvala mag. chem. Senadi Muratović na magnetskim mjerenjima, i mag. chem. Ediju Topiću na izvođenju eksperimenta temperaturno ovisne difrakcije na polikristalnom uzorku. Hvala zaposlenicima sinkrotrona Elettra na kvalitetnoj podršci prilikom izvođenja eksperimenta, kao i na brzom i efikasnom otklanjanju kvarova u sustavu za prikupljanje podataka.

Darko, Dino, Ivana i Nikola, hvala vam na podršci, svim konstruktivnim i nekonstruktivnim raspravama, te slušanju mojih jadikovki (kristalografskih, sintetskih i ostalih). Hvala efikasnom održavanju optimalnih količina kave u uredu i na tome što ste bili pokusni kunići za kolače svaki put kad bih stres liječila isprobavanjem novih recepata.

Hvala Ireni što mi je ustupila mjesto u digestoru u praktikumu metodike dok smo čekali da se novi laboratorij uredi, te na pomoći prilikom seljenja u isti. Hvala Zlatku na svoj pomoći prilikom uređenja novog laboratorija. Hvala prof. dr. sc. Nenadu Judašu na svim savjetima i raspravama, znanstvenim i nastavnim.

Hvala svim ZOAK-ovcima i ostalim djelatnicima Kemijskog odsjeka, a posebice članovima laboratorija 108, na druženjima i razgovorima, a posebno na ugodnoj i kolegijalnoj atmosferi.

Hvala Mirni, Tani, Karolini, Ivi, Luciji, Ani, Mateji, Ivanu, Moniki i Danku na svim kavama, izletima i drugim okupljanjima, bez kojih bi ove četiri godine bile puno tmurnije.

Hvala Zoranu i serviserima što su održavali stari monokristal na životu ovaj dugi niz godina.

Hvala mami i djedu na svemu, posebice na podršci, tijekom svih ovih godina.

Sadržaj

SAŽETAK xiii

ABSTRACT xiii

§1. UVOD 1

§2. LITERATURNI PREGLED 3

2.1. Aminokiseline 3

2.1.1. Svojstva i kompleksni spojevi proteinogenih aminokiselina 4

2.1.2. Struktura i međumolekulske interakcije 12

2.2. Koordinacijski polimeri 16

2.2.1. Koordinacijski polimeri bakra(II) s 4,4'-bipiridinom, aminokiselinama i njihovim derivatima 18

2.2.2. Topološka klasifikacija koordinacijskih polimera 21

§3. EKSPERIMENTALNI DIO 25

3.1. Sinteza koordinacijskih spojeva 25

3.1.1. Materijali 25

3.1.2. Sinteza u otopini 26

3.1.3. Mehanokemijski postupci sinteze 26

3.2. Rentgenska strukturna analiza 29

3.2.1. Difrakcija rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu 29

3.2.2. Difrakcija rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku 29

3.2.3. Rješavanje kristalnih struktura 29

3.3. Ostale metode karakterizacije spojeva 30

3.3.1. Infracrvena spektroskopija uz prigušenu totalnu refleksiju (ATR) 30

3.3.2. Termogravimetrijska analiza/diferencijalna pretražna kalorimetrija spregnuta s infracrvenom spektroskopijom 30

3.4. Topološka analiza koordinacijskih polimera: TOPOSPRO 31

3.5. Tablice kristalografskih podataka 32

§4. REZULTATI I RASPRAVA 43

4.1. O dizajnu eksperimenta i imenovanju 43

4.1.1. Odabir aminokiselina ... *43*
4.1.2. Sinteza i kristalizacija ... *43*
4.1.3. Podjela pripravljenih spojeva u skupine temeljem topološke analize ... *46*
4.1.4. Utjecaj promjene sintetskog postupka na topologiju dobivenog koordinacijskog polimera ... *48*
4.1.5. Imenovanje atoma unutar kristalne strukture ... *49*
4.2. Diskretni dimerni kompleks bakra(II) s L-histidinom i 4,4'-bipiridinom ... **51**
4.3. Dvodimenzijski koordinacijski polimeri bakra(II) s aminokiselinama i 4,4'-bipiridinom ... **55**
4.4. Trodimenzijski koordinacijski polimeri bakra(II) s aminokiselinama i 4,4'-bipiridinom ... **61**
*4.4.1. Kristalna struktura, pakiranje i topološka analiza koordinacijskih polimera tipa **III*** ... *62*
*4.4.2. Kristalna struktura, pakiranje i topološka analiza koordinacijskih polimera tipa **IV*** ... *67*
*4.4.2.1. Opis kristalne strukture mreža tipa **IVa*** ... *67*
*4.4.2.2. Opis kristalne strukture mreža tipa **IVb*** ... *74*
*4.4.3. Kristalna struktura, pakiranje i topološka analiza koordinacijskih polimera tipa **V*** ... *80*
*4.4.4. Koordinacijski polimer tipa **VI*** ... *82*
*4.4.5. Koordinacijskih polimeri tipa **SQ*** ... *84*
4.5. Strukturne promjene prilikom gubitka otapala ... **85**
4.5.1. Strukturne promjene 2D-koordinacijskih polimera ... *85*
4.5.2. Strukturne promjene 3D-koordinacijskih polimera prilikom gubitka otapala *85*
4.6. Konformacijska analiza aminokiselina u bazama podataka CSD i PDB ... **89**

§5. ZAKLJUČAK ... **99**

POPIS OZNAKÂ, KRATICÂ I SIMBOLÂ ... **103**

LITERATURNA VRELA ... **105**

§6. DODATAK ... **i**
6.1. Obrada baze od 8000 najboljih PDB struktura programskim jezikom R ... **i**
6.2. Asimetrične jedinice ... **ii**
6.3. Tablice vodikovih veza ... **xiv**

§7. ŽIVOTOPIS xv

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Doktorska disertacija

SAŽETAK

UTJECAJ BOČNOG OGRANKA PRIRODNIH AMINOKISELINA NA TOPOLOGIJU PAKIRANJA KOORDINACIJSKIH POLIMERA BAKRA(II)

Kristina Smokrović

Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Horvatovac 102a, 10000 Zagreb, Hrvatska

Istražen je utjecaj bočnog ogranka aminokiselina na topologiju koordinacijskih polimera bakra(II) s aminokiselinama i 4,4'-bipiridinom. U provedbi eksperimenata korištene su sve proteinogene aminokiseline. Priređeno je i strukturno karakterizirano dvadeset različitih koordinacijskih polimera, jedan koordinacijski polimer s glicilglicinom i jedan diskretni kompleksni spoj s histidinom, te tri vrste koordinacijskih polimera koji sadrže samo bakrove(II) i nitratne ione, te 4,4'-bipiridin kao premošćujući ligand. Osim utjecaja strukture bočnog ogranka, proučen je i utjecaj otapala na dimenzionalnost i topologiju priređenih spojeva. Svi spojevi su strukturno karakterizirani difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu, difrakcijom rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku, termogravimetrijskom analizom te infracrvenom spektroskopijom uz prigušenu totalnu refleksiju.

(110 + XVIII, 78 slika, 26 tablica, 116 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici, Horvatovac 102a, Zagreb i Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb.

Ključne riječi: bakar(II) / aminokiseline / strukturna analiza / koordinacijski polimeri / kristalografija / topologija

Mentor: izv. prof. dr. sc. Ivica Đilović

Rad prihvaćen: 7. travnja 2021.

Ocjenitelji:

1. doc. dr. sc. Đani Škalamera, PMF, Zagreb
2. izv. prof. dr. sc. Vladimir Stilinović, PMF, Zagreb
3. dr. sc. Krešimir Molčanov, v. zn. sur., IRB, Zagreb

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Doctoral Thesis

ABSTRACT

SIDE-CHAIN EFFECT OF NATURAL AMINO-ACIDS ON PACKING TOPOLOGY OF COPPER(II) COORDINATION POLYMERS

Kristina Smokrović
Division of General and Inorganic Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, Horvatovac 102a, 10000 Zagreb, Croatia

The influence of the amino-acids side-chain on the topology of coordination polymers of copper(II) with selected amino-acids and 4,4'-bipyridine was investigated. All proteinogenic amino-acids were used in the experiments. Twenty different coordination polymers, one coordination polymer with glycylglycine and one discrete complex complex with histidine, and three types of coordination polymers containing only copper(II) and nitrate ions, and 4,4'-bipyridine as a bridging ligand were prepared and structurally characterized. In addition to the influence of the side-chain structure, solvent impact on the dimensionality and topology of the target compounds was also studied, as well as the counterion influence. The compounds were structurally characterized by single crystal X-ray diffraction and X-ray diffraction on a polycrystalline sample, thermogravimetric analysis, and attenuated total reflectance spectroscopy.

(110 + XVIII, 78 figures, 26 tables, 116 references, original in Croatian)

Thesis deposited in Central Chemical Library, Horvatovac 102A, Zagreb, Croatia and National and University Library, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb, Croatia.

Keywords: copper(II) / amino-acids / structure analysis / coordination polymers / crystallography / topology

Supervisor: Dr. Ivica Đilović, Associate Professor

Thesis accepted: 7 April, 2021

Reviewers:

1. Dr. Đani Škalamera, Assistant Professor, Faculty of Science, Zagreb
2. Dr. Vladimir Stilinović, Associate Professor, Faculty of Science, Zagreb
3. Dr. Krešimir Molčanov, Senior Research Associate, Ruđer Bošković Institute, Zagreb

§1. UVOD

Koordinacijski polimeri i metaloorganske mreže su u zadnja tri desetljeća privukli veliki interes u nizu različitih istraživačkih polja, od bazičnih istraživanja do industrijske primjene. Naime, ti spojevi su često karakterizirani velikom poroznošću te je od velikog interesa postao dizajn materijala koji mogu vezati ciljane kemijske vrste.

Koordinacijski polimeri građeni su od organskih i anorganskih kemijskih vrsta koje premošćuju ione metala ili kompleksnije klustere, tvoreći tako neprekinuti lanac u barem jednom smjeru u prostoru. Ukoliko su ti lanci povezani premošćujućim ligandima dobivamo višedimenzijske koordinacijske polimere. Promjenom iona metala i odabirom rigidnijih premošćujućih liganada mogu se dobiti spojevi u kojima veliki dio strukture zauzima otapalo koje se zagrijavanjem ili kemijskom aktivacijom može ukloniti. Ono što je preostalo jest porozni koordinacijski polimer koji ovisno o odabiru liganada i iona metala može selektivno apsorbirati određene kemijske vrste. Da bi takvi spojevi bili komercijalno isplativi, njihova sinteza mora biti jednostavna, jeftina i ekološki prihvatljiva. Od velikog interesa je i uvođenje kiralnosti u strukturu koordinacijskih polimera, a time i potencijalne selektivnosti prema jednom od enantiomera, s potencijalnom primjenom u enantioselektivnoj katalizi brojnih organskih reakcija ili u razdvajanju kiralnih molekula.

Prirodne aminokiseline su iznimno privlačna skupina spojeva za sintezu kompleksnih spojeva s bakrom(II) iz više razloga. Lako su dostupne u enantiomerno čistom obliku, načini vezanja iona metala su dobro istraženi, biološki su aktivne te ekološki prihvatljive. Velika strukturna raznolikost bočnih ogranaka prirodnih aminokiselina pokriva cijeli niz kemijskih i fizikalnih svojstava koje mogu utjecati na strukturu i svojstva koordinacijskih polimera. Jedini nedostatak jest mala udaljenost između atoma za koje očekujemo da će povezati dva metalna centra, a to je raspon između atoma kisika karboksilatne skupine. Korištenjem samo aminokiselina i bakrovih(II) iona u sintezi ne možemo očekivati produkte s velikim udjelom otapala u strukturi. Zato je kao pomoćni premošćujući ligand odabran 4,4'-bipiridin, koji je jedan od prvih liganada koji su korišteni u sintezi koordinacijskih polimera. Udaljenost između koordinirajućih atoma molekule 4,4'-bipiridina dovoljno je velik da u kristalnoj strukturi možemo očekivati značajan udio molekula otapala, a strukturno je dovoljno rigidan da možemo očekivati nastanak višedimenzijskog polimera. S druge pak strane, afinitet bakrovih(II) iona prema piridinskim ligandima također je dobro poznat u literaturi,[1] i postoji mogućnost da će u kompeticiji između molekula aminokiselina i 4,4'-bipiridina u vezanju

bakrovih(II) iona piridinski ligand nadvladati, te ćemo dobiti koordinacijski polimer kod kojeg aminokiseline nisu među sastavnim komponentama.

Ispitat će se i kontrola procesa nastanka koordinacijskih polimera izmjenom eksperimentalnih parametara, poput odabira otapala ili različitih bakrovih(II) soli. Spojevi će se u prvom redu strukturno karakterizirati difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu, te gdje je bude bilo potrebno i/ili moguće, difrakcijom rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku, termogravimetrijskom analizom te te infracrvenom spektroskopijom uz prigušenu totalnu refleksiju.

§2. LITERATURNI PREGLED

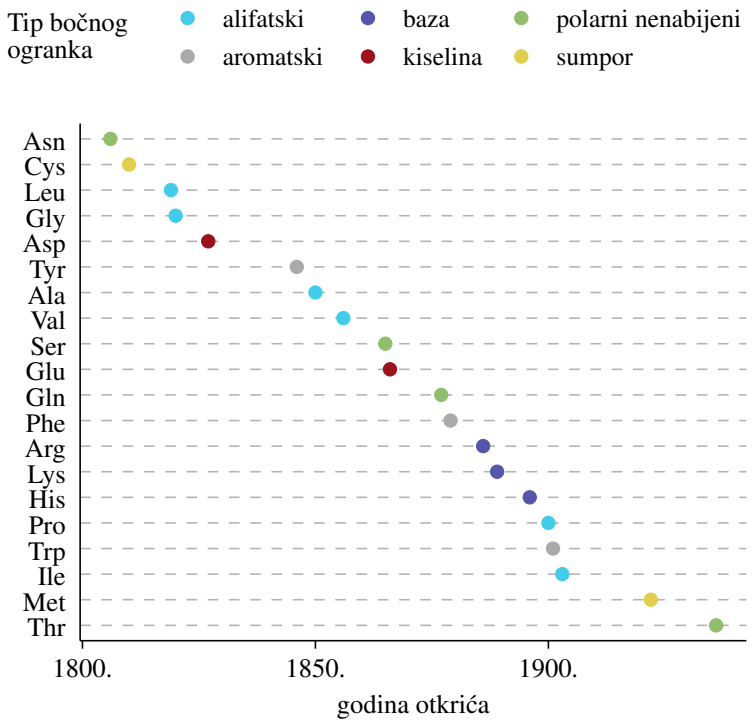
2.1. Aminokiseline

Aminokiseline su iznimno važna skupina malih organskih molekula. Ključne su građevne jedinice proteina, a u prirodi ih je poznato više od pet stotina.[2] Od tih aminokiselina, samo njih dvadeset je zapisano u genetskom kodu te ih nazivamo proteinogenim aminokiselinama (tablica 2.1). Ostale, ili neproteinogene aminokiseline, javljaju se kao slobodni spojevi u prirodi te kao metabolički međuprodukti koji nastaju prilikom sinteze, razgradnje ili posttranslacijske modifikacije proteina.

Tablica 2.1. Popis aminokiselina, kratica, molarnih masa te godina otkrića.

Aminokiselina	Troslovna kratica	Jednoslovna kratica	$M/\mathrm{g\,mol^{-1}}$	Godina otkrića	Otkrio
alanin	Ala	A	89,10	1850.	Strecker[3]
arginin	Arg	R	174,20	1887.	Schulze[4]
asparagin	Asn	N	132,12	1806.	Vauquelin, Robiquet[5]
asparaginska kiselina	Asp	D	133,11	1827.	Plisson, Henry[6]
cistein	Cys	C	121,16	1810.	Wollaston[7]
glutaminska kiselina	Glu	E	147,13	1886.	Ritthausen[8]
glutamin	Gln	Q	146,15	1877.	Schulze[6]
glicin	Gly	G	75,07	1820.	Bracannot[9]
histidin	His	H	155,16	1896.	Kossel, Hedin[10]
izoleucin	Ile	I	131,18	1904.	Ehrlich[11]
leucin	Leu	L	131,18	1819.	Proust[12]
lizin	Lys	K	146,19	1889.	Drechsel[13]
metionin	Met	M	149,21	1922.	Mueller[14]
fenilalanin	Phe	F	165,19	1879.	Schulze[15]
prolin	Pro	P	115,13	1900.	Willstätter[16]
serin	Ser	S	105,09	1865.	Cramer[17]
treonin	Thr	T	119,12	1936.	Schryver, Rose[18,19]
triptofan	Trp	W	204,23	1901.	Hopkins, Cole[20]
tirozin	Tyr	Y	181,19	1846.	Liebig[21]
valin	Val	V	117,15	1856.	von Gorup-Besanez[22]

Dugačko vremensko razdoblje otkrivanja proteinogenih aminokiselina započelo je asparaginom 1806. godine,[5] a završilo je 1936. godine kad su Rose i suradnici izolirali i karakterizirali L-treonin.[19] Ne postoje određena razdoblja u kojima dolazi do grupacije otkrića, već su ona ravnomjerno raspoređena kroz period od 130 godina (slika 2.1).



Slika 2.1. Vremenski period tijekom kojeg su otkrivene proteinogene aminokiseline.

Prirodne aminokiseline dobivane su na dva načina. Prvi način bio je iz lako dobavljivih, prirodnih izvora proteina. Različite tvari biološkog podrijetla sadrže proteine u kojima su prirodne aminokiseline prisutne u različitim omjerima. Drugi način priprave aminokiselina bio je laboratorijskom sintezom spojeva. Kemijska i fizikalna svojstva priređenih spojeva zatim su uspoređivana s aminokiselinama izoliranim iz prirodnih izvora.[9] Rose i suradnici primijetili su da ishranom laboratorijskih štakora smjesom koja je sadržavala sve dotad poznate aminokiseline oni poboljevaju i eventualno ugibaju puno brže od kontrolne skupine. To ih je navelo na zaključak da postoje još neke aminokiseline, uz dotad poznatih devetnaest, koje nisu bile izolirane i karakterizirane. Kad su u hranu dodali i L-treonin, životni vijek štakora hranjenih posebnom smjesom se povećao. Otkrićem kodona kojima su pojedine proteinogene aminokiseline zapisane u genetskom kodu završeno je razdoblje otkrića novih proteinogenih aminokislina.[23,24]

2.1.1. Svojstva i kompleksni spojevi proteinogenih aminokiselina

Aminokiselinama (AA) nazivamo sve organske spojeve koji sadrže karboksilnu ($-$COOH) i amino- ($-NH_n$) funkcijsku skupinu vezanu na ugljikovodični kostur. Prvi atom ugljika vezan na karboksilnu skupinu nazivamo C_α, drugi C_β, itd. Kod svih proteinogenih aminokiselina

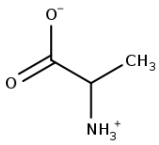
amino-skupina vezana je na atom ugljika C_α, na kojeg je također vezan i bočni ogranak *R* (slika 2.2). To čini atom ugljika C_α kiralnim centrom jer su na njega vezana tri stereokemijski neekvivalentna atoma.

Sve molekule proteinogenih aminokiselina, osim glicina (*R* = H), su kiralne, a neke imaju i više stereokemijskih centara (treonin i izoleucin). Sve proteinogene aminokiseline uglavnom su L-stereoizomeri, uz neke rijetke iznimke koje se javljaju kod prokariota. Kod svih proteinogenih aminokiselina atom ugljika C_α ima apsolutnu konfiguraciju *S*, osim cisteina kod kojeg je ona *R*.* Kod L-treonina apsolutna konfiguracija atoma ugljika C_β je *R*, dok je kod L-izoleucina ona *S*. Dijastereomere treonina i izoleucina u kojima je apsolutna konfiguracija atoma ugljika C_β suprotna onoj od C_α označavamo s prefiksom *allo*.

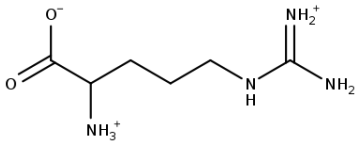
Proteinogene aminokiseline dalje dijelimo prema strukturi bočnog ogranka. Sama veličina i vrsta funkcijskih skupina prisutnih na ogranku bitno utječu na kemijska i fizikalna svojstva aminokiselina (poput topljivosti u različitim otapalima). Najzastupljenije kemijske vrste u vodenim otopinama čistih aminokiselina su upravo *zwitterioni*, tj. ukupno električki neutralne vrste koje posjeduju jednu ili više pozitivno i negativno nabijenih funkcijskih skupina. To znači da je jedan kraj aminokiseline jako polaran i da struktura bočnog ogranka ima velik utjecaj na topljivost same aminokiseline. Postoji pet glavnih skupina bočnih ogranaka: alifatski, aromatski, polarni neutralni, polarni ionski (koje dijelimo na bazične i kisele) te ogranci koji sadrže atom sumpora. Alifatske i aromatske aminokiseline s većim bočnim ograncima slabije su topljive od onih s manjim i rigidnijim ograncima (tirozin i triptofan naspram glicina i prolina). Kod takvog bočnog ogranka jedino nastanak *zwitteriona* i uspostava kiselo-bazne ravnoteže s molekulama vode pogoduje nastanku vodene otopine.† To se najbolje vidi na primjeru prolina, kod kojeg je zbog cikličke strukture bočnog ogranka nastajanje unutarmolekulske vodikove veze povoljnije, a time je i sam prijenos protona s karboksilne na amino-skupinu bitno olakšan. Uvođenjem dodatnih polarnih funkcijskih skupina (hidroksilna, fenolna, amidna, karboksilna, aminska, gvanidinijeva) povećavamo broj potencijalnih donora i akceptora vodikove veze, čime opet dolazi do povećanja topljivosti u vodenim otopinama (slika 2.3). Utjecaj strukture bočnog ogranka na topljivost proteinogenih

* Relativna konfiguracija atoma ugljika C_α je ista za sve proteinogene aminokiseline. Različita oznaka konfiguracije kiralnog centra cisteina posljedica je Cahn–Ingold–Prelogovih pravila za određivanje prioriteta. Kad bi smo sve atome u bočnom ogranku zamijenili oznakom *R* i pripisali joj prioritet ekvivalentan prioritetu metilne skupine, i cistein bi imao konfiguraciju *S*.

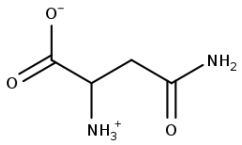
† Osim u otopinama, *zwitterioni* se nalaze i u kristalnim strukturama čistih aminokiselina, kao i u njihovim kokristalima s drugim molekulama i ionskim vrstama. Još u 19. stoljeću znanstvenici su pretpostavili da aminokiseline postoje u kemijski dva različita oblika, *zwitterionskom* i molekulskom, na osnovi opažanja dobivenih prilikom pokušaja određivanja tališta izoliranih spojeva. Kad je zagrijavanje izvedeno brzo, došlo bi do raspada aminokiseline prilikom kojeg se razvijao ugljikov(IV) oksid. Kod sporog zagrijavanja su pak primijetili da dolazi do sublimacije i kristalizacije aminokiseline.[6]



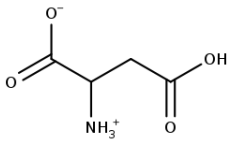
a) alanin, Ala



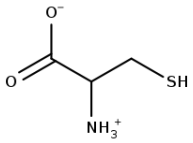
b) argininski kation, Arg



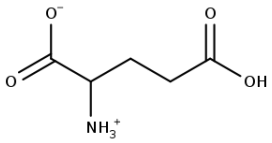
c) asparagin, Asn



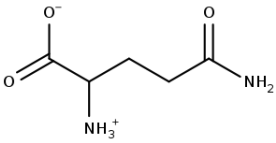
d) asparaginska kiselina, Asp



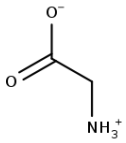
e) cistein, Cys



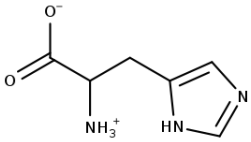
f) glutaminska kiselina, Glu



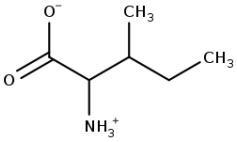
g) glutamin, Gln



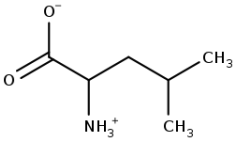
h) glicin, Gly



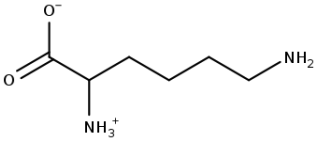
i) histidin, His



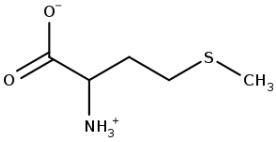
j) izoleucin, Ile



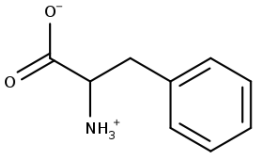
k) leucin, Leu



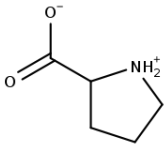
l) lizin, Lys



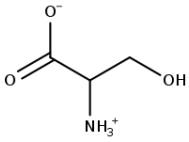
m) metionin, Met



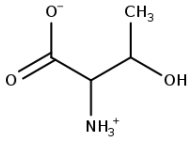
n) fenilalanin, Phe



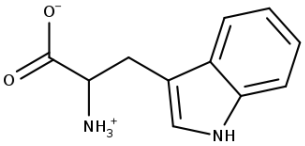
o) prolin, Pro



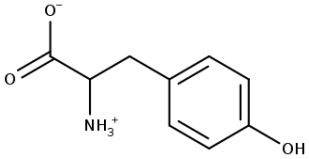
p) serin, Ser



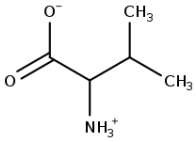
q) treonin, Thr



r) triptofan, Trp



s) tirozin, Tyr

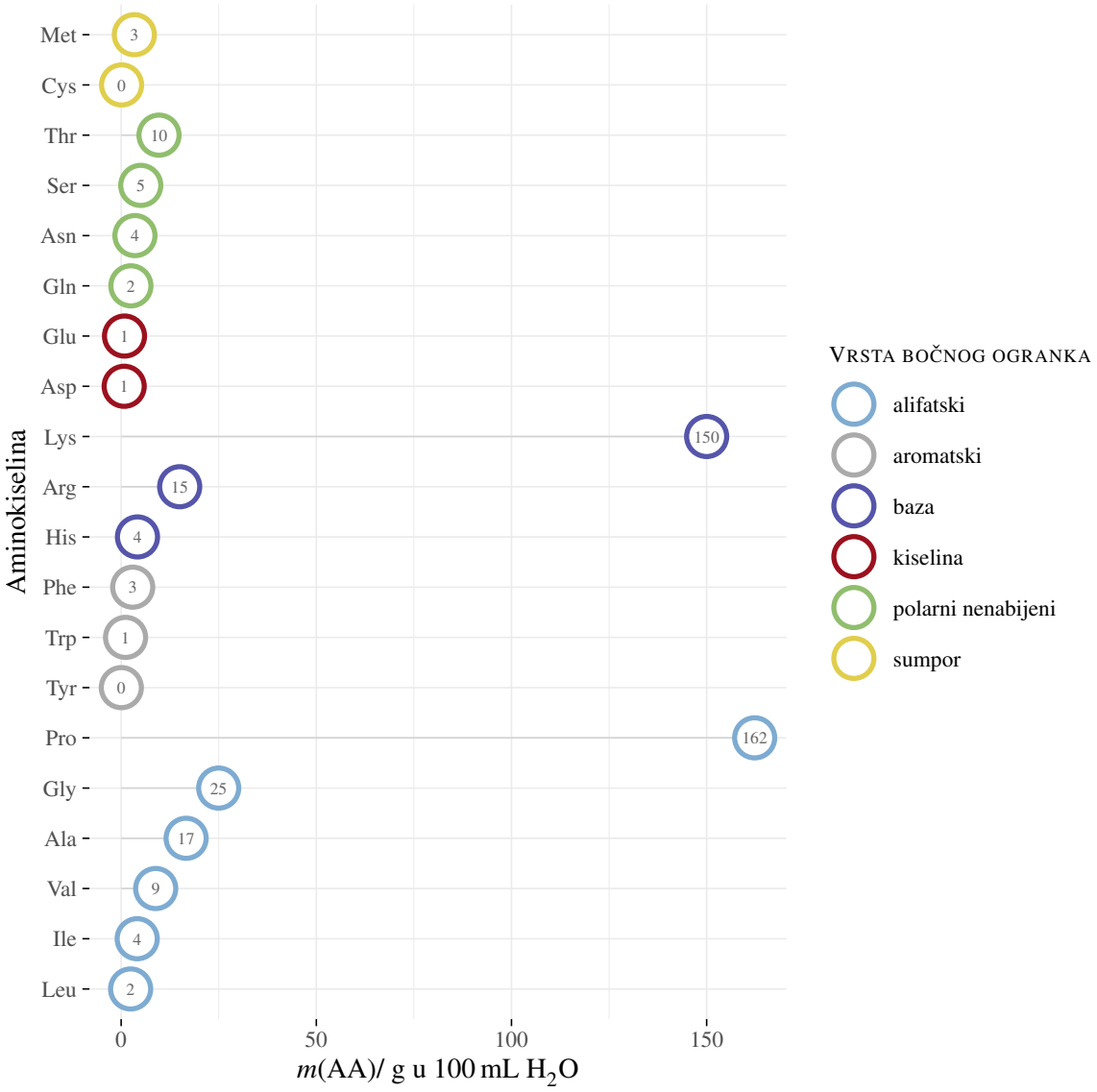


t) valin, Val

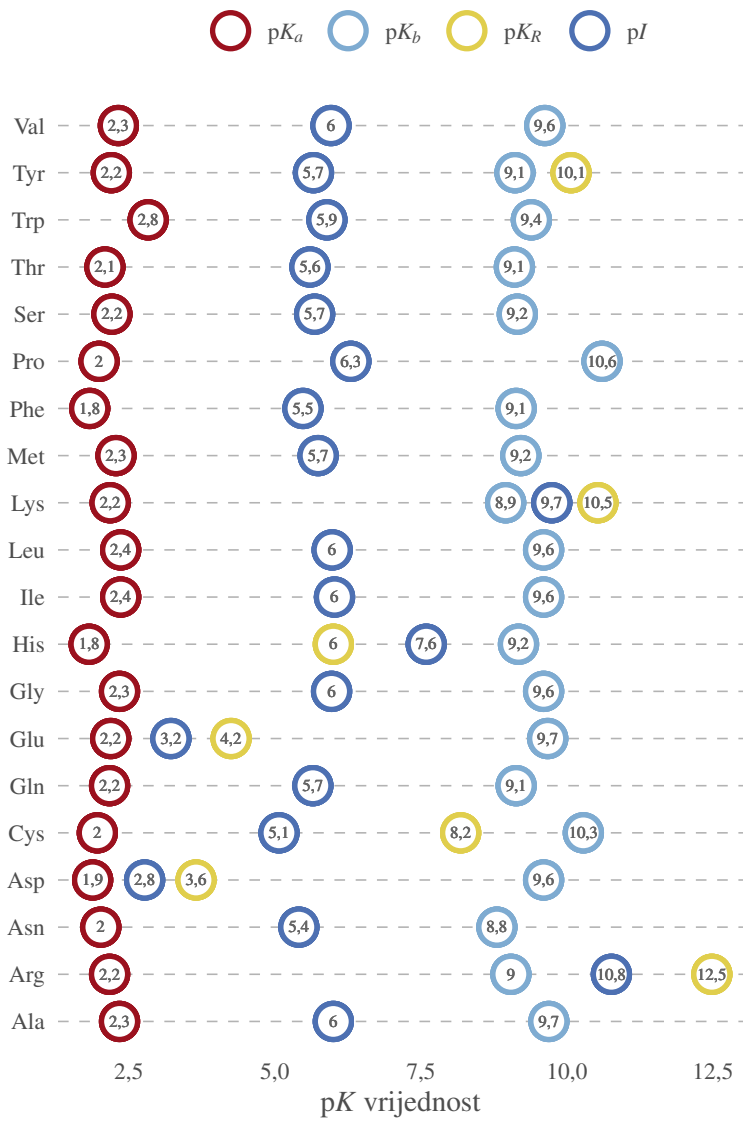
Slika 2.2. Molekulske strukturne formule aminokiselina, tj. aminokiselinskih vrsta koja je najzastupljenija u vodenim otopinama kad je vrijednost pH jednaka 7.

aminokiselina bitan je ukoliko želimo procijeniti topljivost organskih derivata aminokiselina i njihovih kompleksa s ionima metala. Proteinogene aminokiseline lako se vežu na metalne ione. Najzastupljeniji način vezanja je kelatni, tj. atom kisika iz karboksilne i atom dušika iz α-amino-skupine vežu se na ione metala kovalentnom vezom tvoreći tako peteročlani prsten. Vezanjem na ion metala dolazi do smanjenja steričke dostupnosti karboksilatne i amino-skupine koje su potencijalni donori i akceptori vodikove veze, te se utjecaj bočnog ogranka na topljivost povećava. Ukoliko je omjer površina nepolarnog i polarnog dijela kompleksa velik, on će biti manje topljiv. Prisutnost polarnih funkcijskih skupina u bočnom ogranku, a osobito onih nabijenih, znatno olakšava solvataciju kompleksne vrste. Krajnji primjeri su kompleksne vrste koje sadrže dvije aminokiselinske vrste koordinirane na bakar(II). Dok je kompleksna vrsta s L-izoleucinom, $[Cu(L\text{-}Ile)_2]$, neutralna, kemijska vrsta koja sadrži L-arginin, $[Cu(L\text{-}Arg)_2(NO_3)]^+$, kompleksni je kation.[25,26] Argininski kompleks se lako otapa u vodi, a izoleucinski je skoro pa netopljiv. Arginin, za razliku od izoleucina, u bočnom ogranku sadrži pozitivno nabijenu gvanidinsku funkcijsku skupinu koja može tvoriti veliki broj vodikovih veza. Sam kompleks nije neutralna kemijska vrsta kao što je slučaj s izoleucinom, već se radi o kationu što dodatno pospješuje solvataciju.[27] Druga bitna podjela proteinogenih aminokiselina je na one s jako koordinirajućim [glutaminska kiselina (Glu), asparaginska kiselina (Asp), histidin (His), tirozin (Tyr), cistein (Cys) i metionin (Met)), slabo koordinirajućim (asparagin (Asn), glutamin (Gln), lizin (Lys), treonin (Thr), serin (Ser) i triptofan (Trp)) i nekoordinirajućim (alanin (Ala), arginin (Arg), glicin (Gly) izoleucin (Ile), leucin (Leu), fenilalanin (Phe), prolin (Pro) i valin (Val)] bočnim ograncima. Kako su aminokiseline glavne građevne jedinice proteina, u kojima se povezuju u lance peptidnom vezom između karbokisilne i amino-skupine, funkcijske skupine u bočnim ograncima imaju velik utjecaj na samu sekundarnu i tercijarnu strukturu proteina. Veličina ogranka određuje fleksibilnost peptidnog lanca, a funkcijske skupine koje mogu tvoriti usmjerene interakcije sa susjednim ograncima, kofaktorima i ionima metala omogućavaju proteinu da zadrži sekundarnu i tercijarnu strukturu koja pogoduje ciljanoj biološkoj funkciji.[28,29]

Ukoliko postoji dodatna koordinirajuća funkcijska skupina na bočnom ogranku, kelatni efekt aminokiseline još je veći. Jakost vezanja pojedine aminokiseline na ione metala ovisi najviše o vrsti funkcijske skupine prisutne na bočnom ogranku te omjeru naboja na metalnom ionu i njegova polumjera (tvrde i meke kiseline i baze). Aminokiseline s karboksilnim (Asp i Glu), hidroksilnim (Ser, Thr, Tyr) i imidazolnim skupinama (His) bolje vežu tvrđe (manji kationi s većim nabojem, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{3+}) metalne ione, dok skupine koje sadrže atom sumpora preferiraju mekše ione (veći kationi s manjim nabojem, npr. Cu^+, Hg^{2+}, Ag^+). Čak i najjednostavnije aminokiseline koje nemaju koordinirajuće bočne ogranke, poput glicina



Slika 2.3. Topljivosti pojedinih aminokiselina u vodi pri 20 °C.[30]



Slika 2.4. Vrijednosti pK i pI pojedinih aminokiselina u vodenoj otopini pri standardnim uvjetima i 20 °C.[30] Vrijednosti pK_a odnose se na konstantu disocijacije karboksilne skupine, vrijednosti pK_b na konstantu disocijacije protoniraneα-amino-skupine, a vrijednosti pK_R na konstantu disocijacije funkcijske skupine prisutne na bočnom ogranku. Vrijednosti pI odgovaraju iznosu vrijednosti pH u vodenoj otopini u kojoj je ukupan naboj koji nose aminokiselinske vrste jednak nuli.

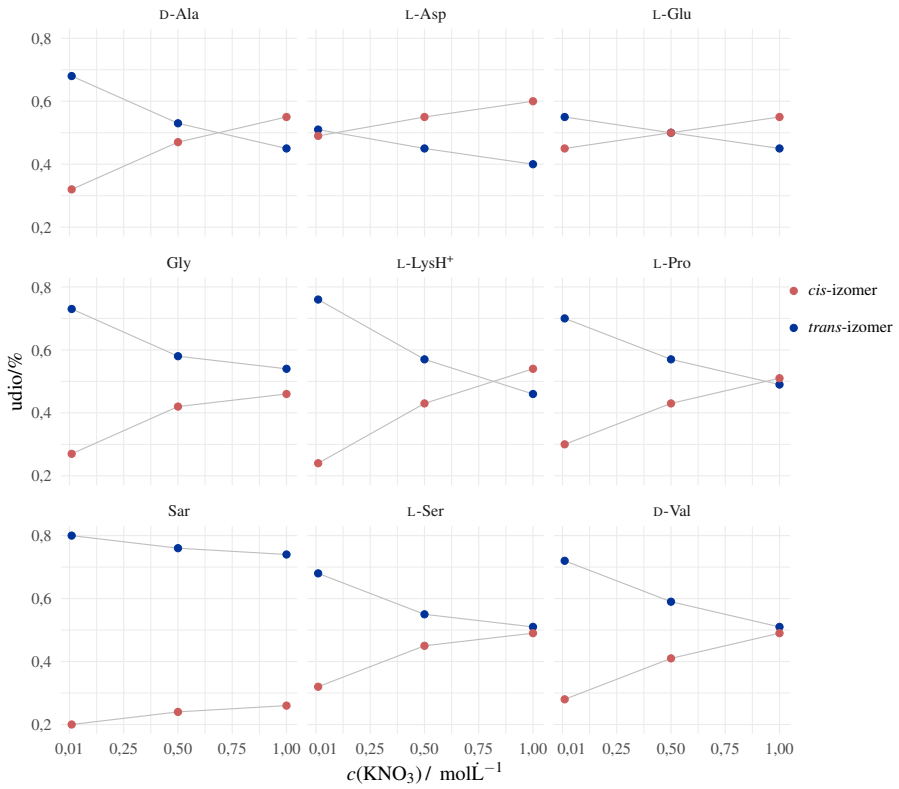
ili alanina, imaju više načina na koje mogu vezati metalne ione (poglavlje section 2.2.1). Kelatni način najzastupljeniji je način koordinacije aminokiselina na ione metala u kristalografskoj bazi podataka CSD.[31] U otopini su svi ti oblici prisutni u nekom udjelu, uz dodatak kiselo-baznih ravnoteža u kojima dolazi do protonacije i deprotonacije amino- i karboksilnih skupina. Shtyrlin i suradnici istražili su sustav bakra(II) s L-/DL-histidinom[32] pH-potenciometrijom i spektrofotometrijom u rasponu vrijednosti pH od 2 do 14. Pokrili su i veliki raspon omjera ligand:bakar(II), koji su iznosili od 1:1 do 15:1. Ustanovili su da u slučaju L-histidina postoji barem 13 različitih koordinacijskih vrsta bakra(II) za koje su odredili i konstante ravnoteže za procese nastajanja, protonacije i deprotonacije.* Zastupljenost pojedine vrste u sustavu ovisi o omjeru ligand:bakar(II) i o vrijednosti pH. Ukoliko omjer ligand:bakar(II) iznosi 1, neovisno o vrijednosti pH, najzastupljenija kemijska vrsta nikad nije neutralni Cu(L-His)$_2$ kompleks. Povećanjem omjera na 5, neutralni Cu(L-His)$_2$ kompleks postaje najzastupljenija kemijska vrsta u rasponu vrijednosti pH od 6 do 11,5. Osim broja aminokiselinskih vrsta vezanih na metalni ion, i njihovog stupnja protonacije, treba uvesti i dodatnu ravnotežu između *cis*- i *trans*-izomera.

Bukharov i suradnici istražili su ovisnost zastupljenosti *cis*- i *trans*-izomera kompleksa bakra(II) u sustavu s nizom različitih aminokiselina (Gly, D-Ala, D-Val, L-Ser, L-Asp, L-Glu, L-Lys, L-Pro i *N*-metilglicin) ovisno o ionskoj jakosti kombiniranjem elektronske paramagnetske spektroskopije (EPR) i nuklearne magnetske rezonancije (NMR).[33] Odabrali su niz aminokiselina koje pokrivaju velik raspon strukturno različitih bočnih ogranaka, od malih alifatskih do polarnih koordinirajućih.

Trend koji se javlja kod svih aminokiselina jest smanjenje udjela *trans*-izomera s povećanjem ionske jakosti (slika 2.5). Taj trend su povezali s dipolnim momentom pojedinog izomera. *Cis*-izomeri u pravilu imaju veći dipolni moment od odgovarajućih *trans*-izomera. Također, supstituenti na amino-skupinama imaju veliki utjecaj na omjer broja *cis*- i *trans*-izomera, gdje je čak i prisutnost metilne skupine dovoljna da pomakne ravnotežu prema *trans*-izomeru. Utjecaj bočnog ogranka aminokiseline nije se pokazao značajnim, čak ni u slučajevima u kojima su ogranci pozitivno ili negativno nabijeni. To opažanje objasnili su činjenicom da su nabijene skupine bočnih ogranaka previše udaljene jedna od druge, neovisno o tome radi li se o *cis*- ili *trans*-izomeru, da bi značajno povećale stabilnost jednog izomera u odnosu na drugi. Ukupna koncentracija vrsta koje sadrže bakar(II) bila je dovoljno niska da eventualni dimeri nisu bili prisutni u značajnijem udjelu.

Ukoliko se radi o racemičnoj smjesi L- i D-aminokiseline, situacija se dodatno komplicira. Umjesto *cis*- i *trans*-izomera, u smjesi su sad prisutni kompleksi s (L,L), (L,D) i (D,D)

* Pri 25 °C i stalnoj koncentraciji kalijeva nitrata od 1,0 mol L^{-1}.



Slika 2.5. Brojevni udjeli *cis*- i *trans*-kompleksa bakra(II) s pojedinim aminokiselinama ovisno o koncentraciji kalijeva nitrata.Koncentracija bakrovih(II) iona iznosila je oko 4,87 mmol L^{-1}, koncentracija aminokiselina bila je tri puta veća, a vrijednost pH bila je oko 7,2.

parovima aminokiselina. Svaki od tih kompleksa ima *cis*- i *trans*-izomer, što je ukupno šest različitih neutralnih $Cu(AA)_2$ kompleksa. To je također istraženo u Shtyrlinovoj studiji sustava bakra(II) s L-/DL-histidinom. Dekompozicijom EPR spektara utvrdili su da pri vrijednosti pH od 5,59, 33,3 % vrsta koje sadrže bakar(II) čini kompleks [Cu(L-His)(D-His)H^+], 39,0 % čini kompleks [Cu(L-His)(L-HisH^+)], a 25,5 % je kompleks [$Cu(DL\text{-His})_2$]. Omjer pojedinih izomera također se mijenja ovisno o vrijednosti pH sustava: kad vrijednost pH otopine iznosi 8, deprotonacija imidazolne funkcijske skupine bočnog ogranka histidina uzrokuje promjenu načina koordinacije bakrovih(II) iona. Zastupljenost pojedinih parova *cis*- i *trans*-izomera ne odgovara onoj koju bismo dobili čisto statističkom analizom uz pretpostavku da su (L,L) i (D,D) kompleksi jednako stabilni. Promjenom kiralnosti aminokiseline dolazi do promjene dipolnog momenta u kompleksu [$Cu(AA)_2$], što uz promjene u prostornoj raspodjeli donora i akceptora vodikovih veza uzrokuje povećanje ili smanjenje stabilnosti kompleksa. Porast zastupljenosti *cis*-izomera s porastom ionske jakosti također je objašnjen s povoljnijim položajima karboksilatnih skupina za koordinaciju kalijevih iona i amino-skupina koje vežu nitratne ione preko para vodikovih veza. Ista grupa je proučila

sustav kompleksa bakra(II) s glicinom, glicilglicinom, glicilglicilglicinom i iminodioctenom kiselinom u vodenima otopinama spektroskopijama EPR i NMR.[34] Utvrdli su da se glicin i njegovi derivati koordiniraju u ekvatorijalnoj ravnini, i da je u samo jednom aksijalnom položaju koordinirana molekula vode, tj. da je koordinacijski poliedar bakra(II) u ovom sustavu četverostrana piramida. Utvrdili su da je udaljenost aksijalno koordinirane molekule vode i bakrova(II) iona oko 2,4 Å.

U prethodnim studijama koristile su se relativno niske koncentracije bakrovih(II) iona, u usporedbi s onima prisutnima tijekom kristalizacije. Pri niskim koncentracijama polinuklearne vrste nisu značajno zastupljene i s porastom koncentracije bakrovih(II) iona njihova zastupljenost raste. Ekstrapolacijom rezultata Bukharova i suradnika možemo pretpostaviti da će udio *cis*-izomera nastaviti rasti, a udio *trans*-izomera se smanjivati sve do trenutka kad udio polinuklearnih vrsta ne postane značajan.

Pretragom kristalografske baze CSD dobije se puno manji broj struktura koji sadržavaju neutralne $Cu(AA)_2$ komplekse koje možemo podijeliti u nekoliko kategorija.[31] Strukture koje su centrosimetrične (DL-AA) ili kiralne (u pravilu samo L- ili D-aminokiselina),[35] one koje sadrže *cis*- ili *trans*-komplekse, te one u kojima se radi o diskretnim ili polinuklearnim (polimernim) kompleksima. Diskretni kompleksi su uglavnom *cis*-izomeri, a kombinacija *cis*- i *trans*-izomera u istoj strukturi ne postoji.

Kompleksi nekih aminokiselina s bakrovim(II) ionima kristaliziraju samo kao *cis*- ili samo kao *trans*-izomer. U nekim slučajevima racemični kompleks kristalizira kao *cis*-izomer, dok L- ili D-kompleks aminokiselinom kristalizira samo kao *trans*-izomer. Ne postoji jasna korelacija između strukture bočnog ogranka aminokiseline i toga kristaliziraju li njeni kompleksi kao *cis*- ili *trans*-izomeri. Serin i treonin imaju jako slične ogranke (mali, alifatski lanac s hidroksilnom skupinom), a kristalne strukture kompleksa s bakrom(II) su im jako različite. Serinski kompleks kristalizira samo kao *cis*-kompleks,[36] dok treoninski kompleks kristalizira samo kao *trans*-izomer.[37,38] Slična je situacija i kod kompleksnih spojeva bakra(II) s L-fenilalaninom i L-tirozinom. Prvi kristalizira samo kao *trans*-izomer,[39] a drugi samo kao *cis*-izomer.[40] Ta činjenica upućuje na to da je utjecaj gustog kristalnog pakiranja puno veći od čimbenika koji utječu na stabilnost i zastupljenost pojedinog tipa kompleksa u otopini. Čak i usmjerene interakcije poput vodikovih i koordinacijskih veza nisu toliko bitne koliko sveukupna suma disperzijskih i elektrostatskih interakcija.[41–43]

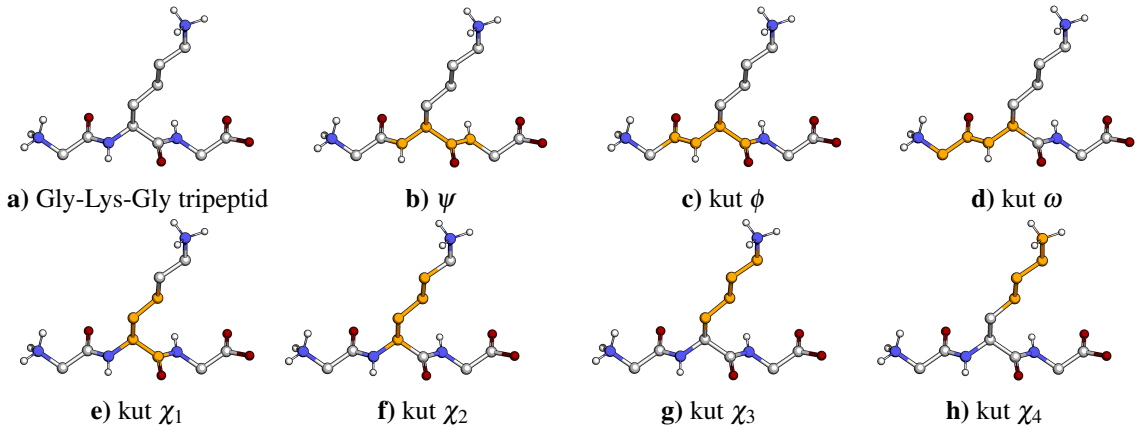
2.1.2. Struktura i međumolekulske interakcije

Utjecaj strukture bočnog ogranka aminokiselina na svojstva njihovih derivata i većih supramolekulskih sustava najbolje se vidi primjeru proteina, gdje ju je i najlakše analizirati.

Osnovna strukturna okosnica svakog proteina jest lanac koji je izgrađen od niza aminokiselina međusobno povezanih peptidnom vezom. Na tu okosnicu se zatim mogu vezati različite kemijske vrste koje doprinose daljnjoj funkciji proteina, poput iona metala, različitih kofaktora, oligosaharida i ostalih kemijskih vrsta prisutnih u citološkim uvjetima. Svaka od aminokiselina ima različite preferirane konformacije uvjetovane strukturom bočnog ogranka. Određene aminokiseline su zastupljenije u određenim elementima sekundarne strukture proteina. Primjerice prolinski fragmenti su zbog svoje konformacijske rigidnosti zastupljeniji u petljama.[44] Manja konformacijska sloboda uzrokuje stabilnost tog strukturnog elementa proteina, te olakšava poprimanje ispravne tercijarne i kvaterne strukture za biološku funkciju dotičnog proteina.[45] Zamjena jedne aminokiseline strukturno sličnom aminokiselinom često nema bitan utjecaj na funkciju proteina, dok zamjena s bitno različitom može biti fatalna.

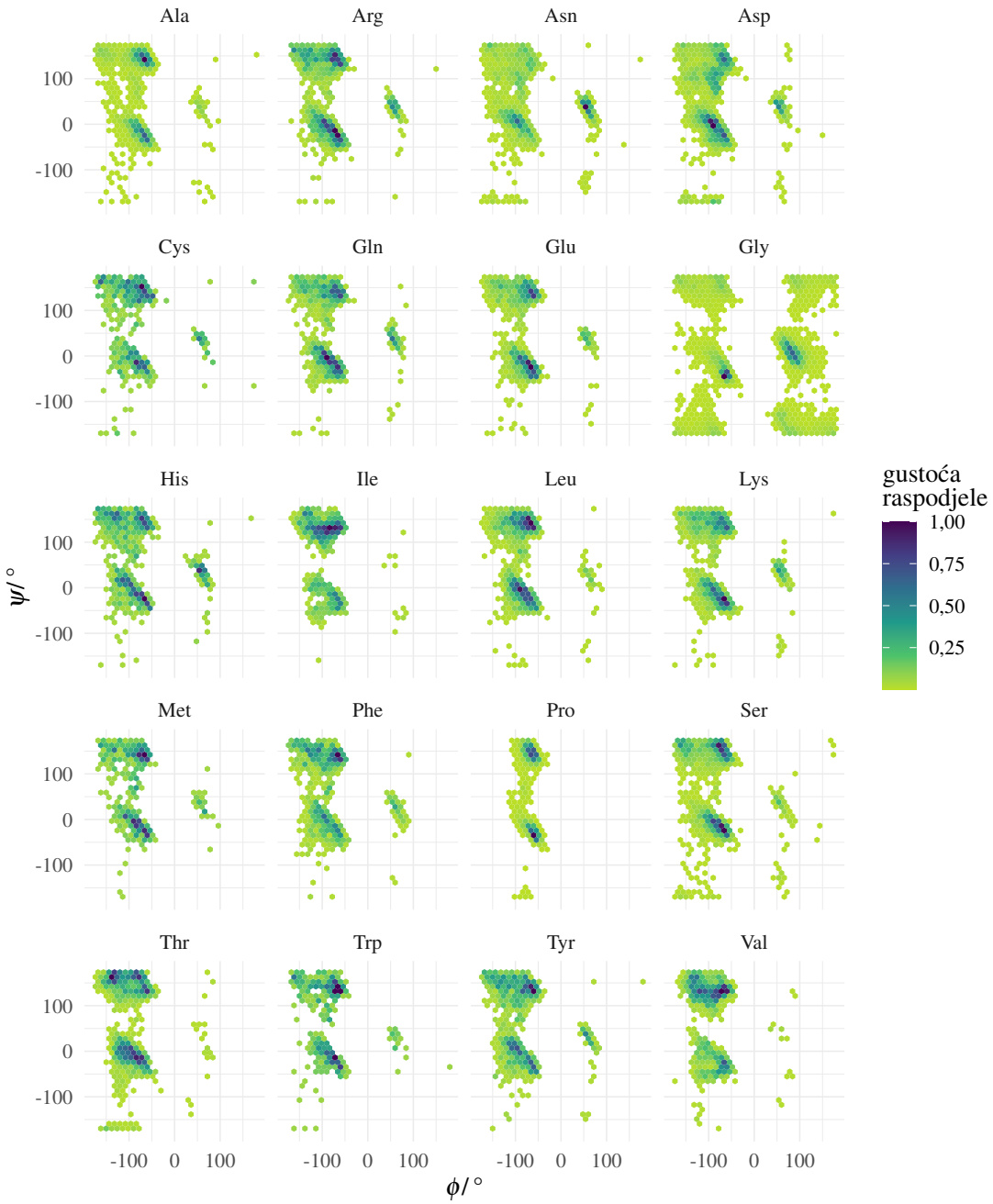
Određivanje kristalne strukture proteina bitno je teže od određivanja strukture malih molekula, što zbog same veličine sustava, problema prilikom kristalizacije ili same kvalitete eksperimentalnih podataka dobivenih difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu.[46] Iako se prilikom skupljanja podataka koristi rentgensko zračenje visokog intenziteta (sinkrotroni), kristali obično slabije difraktiraju i nije moguće prikupiti podatke dovoljno visoke rezolucije da bi se razlučili zasebni atomi u elektronskoj gustoći. U takvim slučajevima u diferencijskoj mapi elektronske gustoće obično je moguće prepoznati samo oblik bočnog ogranka aminokiseline. Ramachandran i suradnici su 1963. razvili matematički model kojim su pokušali odrediti sve energetski povoljne kombinacije torzijskih kutova peptidnog lanca, a time odrediti preferirane konformacije kako bi olakšali izgradnju matematičkih modela proteinskih struktura.[47–49] U peptidnom lancu definirali su niz torzijskih kutova koji opisuju konformaciju pojedinog aminokiselinskog fragmenta i njegovog bočnog ogranka (slika 2.6).

Nakon što je broj eksperimentalno određenih struktura značajno porastao, pokazalo se da je Ramachandranov dijagram odličan alat u provjeri točnosti strukturnog modela proteina. Prilikom validacije strukturnog modela proteina sve vrijednosti kutova ψ i ϕ u modelu iscrtaju se na Ramachandranovim dijagramima izrađenima iz velikog skupa podataka dobivenih pri visokoj rezoluciji. Ukoliko vrijednosti kutova ψ i ϕ bitno odstupaju, obično se radi o grešci u modelu ili o nekom posebnom slučaju kojeg je potrebno dodatno argumentirati, poput koordinacije bočnog ogranka na metalni ion ili disulfidnog mosta. Pojedine aminokiseline preferiraju određene konformacije što se vidi na Ramachnadranovom dijagramu (slika 2.7). Glicin, jedina aminokiselina bez bočnog ogranka, ima jako široku raspodjelu konformacija sa slabo izraženim sklonostima prema pojedinim rasponima kutova ψ i ϕ . Kod aminokiselina s dugačkim alifatskim lancima, poput leucina i izoleucina,



Slika 2.6. U prikazima (slike **b)** - **h)**) kationa tripeptida Gly-Lys-Gly (slika **a)**) na lizinskom fragmentu narančastom su bojom istaknuti atomi čijim su položajima definirani torzijski kutovi $\psi, \phi, \omega, \chi_1, \chi_2, \chi_3$ i χ_4. Atomi vodika vezani na atome ugljika izostavljeni su radi jasnoće prikaza.

raspon preferiranih kutova ψ i ϕ je bitno uži. To govori o velikom utjecaju bočnog ogranka aminokiseline na konformaciju peptidnog lanca.



Slika 2.7. Ramachandranov dijagram ovisnosti gustoće raspodjele kuta ψ o kutu ϕ za sve prirodne aminokiseline. Pokraj grafa prikazana je skala boja koja opisuje gustoću raspodjele pojavnosti parova kutova (ϕ ,ψ).

2.2. Koordinacijski polimeri

Koordinacijski polimeri su kompleksni spojevi u kojima su metalni ioni (ili klusteri metalnih iona koje nazivamo i sekundarnim građevnim jedinicama, SBU) premošteni organskim ili anorganskim ligandima čineći tako koordinacijske jedinice koje se ponavljaju u jednoj, dvije ili tri dimenzije.[50] Svojstva takvih spojeva bitno se razlikuju od diskretnih kompleksa s istim ili sličnim ligandima, osobito po pitanju topljivosti te magnetskih svojstava.[51–53] U novije se vrijeme koriste u medicinskim istraživanjima (kao potencijalni teranostici) i u brojnim industrijski važnim procesima, od katalize do separacije.[54–58]

Istraživanje poveznice strukture i svojstva koordinacijskih polimera dobilo je zamaha tijekom devedesetih godina dvadesetog stoljeća, a tek u zadnjih dvadesetak godina počinje sustavna primjena aminokiselina u njihovoj sintezi. Velika pažnja posvećuje se ciljanoj pripravi robustnih metaloorganskih mreža visoke poroznosti, a u sintezi se obično koristile rigidni premošćujući ligandi s funkcijskim skupinama koje tvore snažne veze s kationima metala poput dikarboksilnih kiselina. Promjenom prostornog rasporeda, vrste i broja funkcijskih skupina liganda kontrolira se način povezivanja i udaljenost metalnih kationa u 2D- i 3D-mrežama. Također, što je simetrija i rigidnost premošćujućeg liganda veća, to je lakše predvidjeti topologiju željenog koordinacijskog polimera. Derivatizacijom liganda, bilo prije ili poslije sinteze, mogu se mijenjati fizikalna i kemijska svojstva materijala (mreža), poput selektivnog vezanja pojedinih molekula ili katalize određenih reakcija.[59–64]

Podskup koordinacijskih polimera su koordinacijske mreže koje sadrže koordinacijske jedinice koje se ponavljaju u dvije ili tri dimenzije. Osim naziva koordinacijski polimer u literaturi se javljaju još i pojmovi metaloorganski materijali, metalooorganske mreže (MOF) te porozni koordinacijski polimeri, koji nisu tako dobro definirani, osobito pojam metaloorganske mreže. Ovisno o istraživačkoj grupi, definicija MOF-a se temelji na strukturnim karakteristikama, robustnosti strukture i poroznosti (potencijalnoj ili izmjerenoj).

Termin MOF-a prvi put spominju Yaghi i suradnici 1995. godine prilikom opisa strukture bakrova kompleksa s 4,4'-bipiridinom, čiju su formulu zapisali kao $[Cu(\mathbf{bpy})_{1,5}(NO_3)]_n$. Seth i Matzger tvrde da u definiciju MOF-a trebaju biti uključeni difraktogrami uzorka koji pokazuju da je prisutno periodično dugodosežno strukturno uređenje.[65] Yaghi i suradnici su ustvrdili da je ključna karakteristika metaloorganskih mreža prisutnost jakih veza ligand-metal koje uzrokuju robustnost mreže, što kasnije objašnjavaju na primjeru koordinacijskih polimera s dikarboksilatnim ligandima. Pod pojmom robustnosti mreže misle na spojeve kod kojih uklanjanjem molekula otapala i drugih kemijskih vrsta koje nisu dio koordinacijskog polimera ne dolazi do urušavanja njegove strukture. Tako nastaju šupljine u koje se zatim

mogu vezati neke druge kemijske vrste, odnosno, da je bitna karakteristika metaloorganskih mreža poroznost.[66–69] Robustnost mreže ne povlači nužno i poroznost, i obrnuto.

Metaloorganske mreže možemo podijeliti prema poroznosti u tri generacije mreža. Spojevi prve generacije sadrže veliki udio otapala, ali prilikom njegova gubitka osnovni kostur koordinacijskog polimera se urušava. Takvi spojevi mogu pokazivati adsorpcijska svojstva i nakon što postanu amorfni, ali ih nije moguće regnerirati ponovnim izlaganjem otapalu. Druga generacija metaloorganskih mreža su robusne mreže kojima se struktura po gubitku otapala ne mijenja, iako može doći do raspada kristala na manje dijelove. Iako dolazi do povećanja amorfnosti, poroznost ostaje očuvana i u više ciklusa punjenja i pražnjenja pora. Treću i najnoviju generaciju čine fleksibline metaloorganske mreže kod kojih gubitak otapala uzrokuje konformacijsku promjenu u metaloorganskoj okosinici, te dolazi do djelomičnog ili potpunog zatvaranja pora. Taj fenomen nazivamo *disanjem* metaloorganske mreže. Zadnja generacija spojeva zasad je najslabije istražena i od velikog je interesa.[68]

Također postoje koordinacijski polimeri koji imaju robustne mreže, sa šupljinama nekomplementarnog oblika za vezanje molekula gostiju. Treba li poroznost eksperimentalno odrediti ili je dovoljno ustvrditi prisutnost šupljina analizom kristalne strukture još uvijek je predmet rasprave, kao i sam zapis kemijskih formula 2D- i 3D-dimenzijskih koordinacijskih polimera te njihovo sustavno kemijsko imenovanje.[70] Svojstva koordinacijskih polimera bitno se razlikuju od diskretnih kompleksa s istim ili sličnim ligandima, osobito po pitanju topljivosti te magnetskih svojstava.

U novije vrijeme koriste se u medicinskim istraživanjima (kao potencijalni teranostici) i u brojnim industrijski važnim procesima, od katalize do separacije. Istraživanje poveznice strukture i svojstva koordinacijskih polimera dobilo je zamaha tijekom devedesetih godina dvadesetog stoljeća, a tek u zadnjh dvadesetak godina počinje sustavna primjena aminokiselina u njihovoj sintezi. Osnovna namjera sinteze bila je ciljana priprava robustnih metaloorganskih mreža visoke poroznosti, a u sintezi su se koristili rigidni premošćujući ligandi s funkcijskim skupinama (koje tvore snažne veze s kationima metala). Promjenom prostornog rasporeda, vrste i broja funkcijskih skupina liganda kontrolira se način povezivanja i udaljenost metalnih kationa u 2D- i 3D-mrežama. Također, što je simetrija i rigidnost premošćujućeg liganda veća, to je lakše predvidjeti topologiju željenog koordinacijskog polimera. Derivatizacijom liganda, bilo prije ili poslije sinteze, mogu se mijenjati fizikalna i kemijska svojstva materijala (mreža), poput selektivnog vezanja pojedinih molekula ili katalize određenih kemijskih reakcija.

2.2.1. *Koordinacijski polimeri bakra(II) s 4,4'-bipiridinom, aminokiselinama i njihovim derivatima*

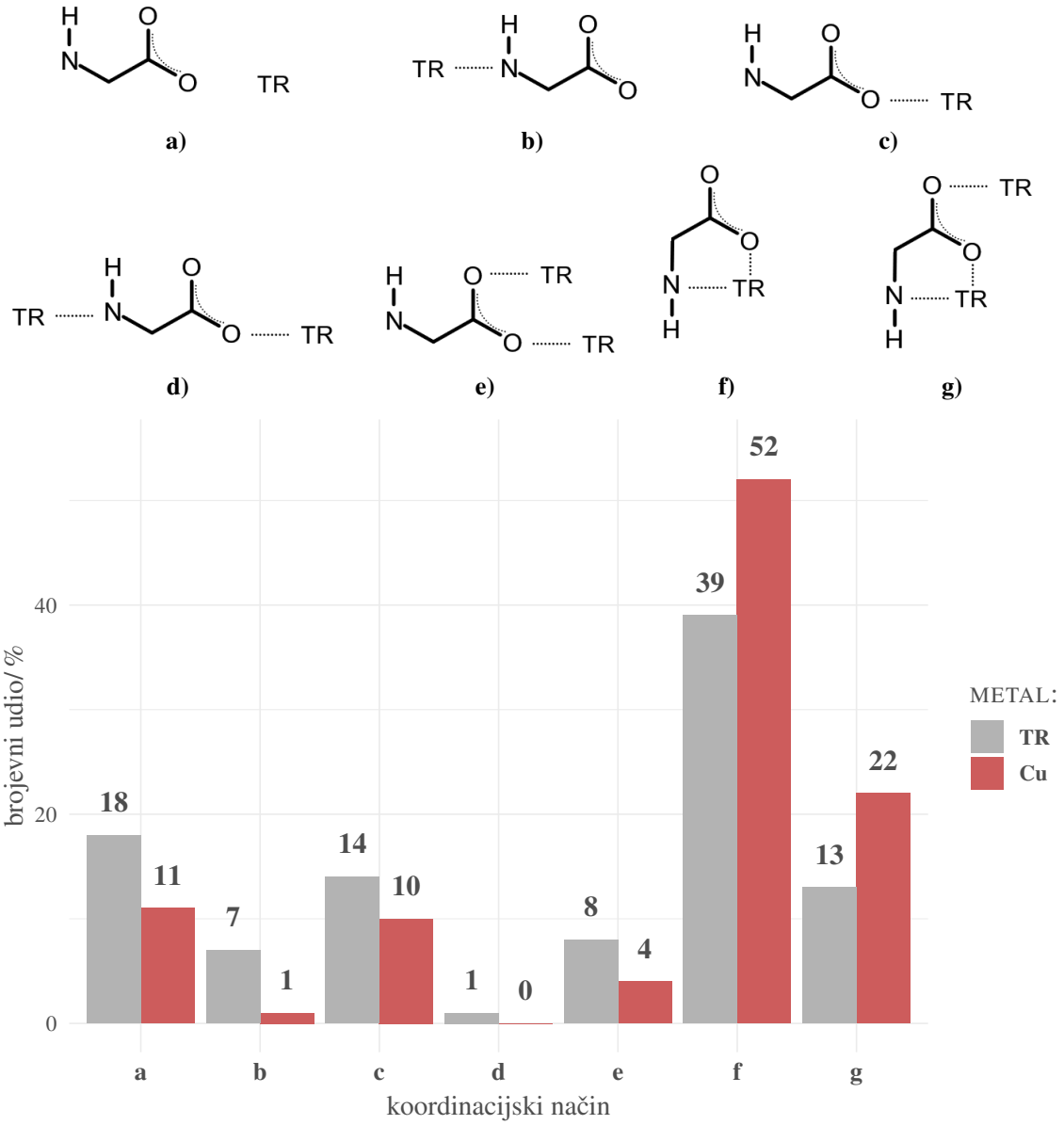
Od neutralnih premošćujućih liganada najbolje je istražen 4,4'-bipiridin koji u većini slučajeva s prijelaznim metalima tvori koordinacijske polimere. U kristalografskoj bazi podataka CSD postoji 7480 zapisa kristalnih struktura spojeva koje sadrže 4,4'-bipiridin, od čega ih je 5065 koordinacijskih polimera i 846 koje ne sadrže ione metala. Čak 83 % struktura koje sadrže bakar i 4,4'-bipiridin su koordinacijski polimeri.

S aminokiselinama i njihovim derivatima situacija je slična. Od ukupno 14041 kristalne strukture u bazi podataka CSD koje sadrže aminokiselinu ili njen derivat, 5251 sadrži i ione metala od kojih je skoro jedna četvrtina sadrži bakar (njih 1220). Na slici 2.8 prikazani su najčešći načini vezanja aminokiselina i iona metala. Očekivano, najzastupljeniji način je kelatni (slika 2.8f), koji uz to može premošćivati par iona metala preko karboksilatne skupine (slika 2.8g). U presjeku skupova struktura koje sadrže komplekse bakra(II) s aminokiselinama i njihovim derivatima i onih koji sadržavaju 4,4'-bipiridin nalazi se samo 40 struktura (tablice 2.2 i 2.3).

Tablica 2.2. Popis koordinacijskih spojeva bakra(II) s aminokiselinama (AA) i 4,4'-bipiridinom kao premošćujućim ligandom.

REFKOD †	Topologija‡	AA	Dim.*	Prostorna grupa	opis
GULHUS[71]	/	L – Arg	1D	$P322_1$	lanci
HEYMUU[72]	**hcb**	L – Val	2D	$P2_1$	slojevi
IDAGEA[73]	**sra**	DL-Phe	3D	$C2/c$	
IFAKIK[73]	/	DL-Ala	1D	$Pbca$	helikat, lanci
KIWGON[74]	/	L – Val	0D	$P1$	diskretni kompleks
MOKZUI[75]	**hcb**	L – Tyr	2D	$P2_1$	slojevi
ODEYIG[76]	**hcb**	L – Trp	2D	$P2_12_12_1$	slojevi
OGOBER[77]	**hcb**	L – Tyr	2D	$P2_1$	slojevi
OVAZUH[51]	**sra**	L – Asp	3D	$P2_12_12$	slojevi
RAGRIC[78]	**hcb**	L – Phe	2D	$P2_12_12_1$	slojevi
VAVQEP[79]	/	L – Ala	1D	$P2_12_12_1$	helikat, lanci
VAVQIT[79]	/	L – Thr	1D	$P4_12_12$	helikat, lanci
WIWJAO[80]	**sra**	L – Asp	3D	$P2_12_12$	

†Identifikacijska oznaka u bazi CSD
‡Identifikacijska oznaka u bazi RSCR
*Dimenzionalnost



Slika 2.8. Zastupljenost pojedinih načina koordinacije aminokiselinskog fragmenta na ione prijelaznih metala (TR) i bakrove ione (Cu) u bazi podataka CSD. Na apcisi navedene su oznake strukturnih formula pojedinih načina koordinacije (slike **a)**–**g)**).

Tablica 2.3. Popis koordinacijskih spojeva bakra(II) s *N*-derivatima aminokiselina i 4,4'-bipiridinom kao premošćujućim ligandom.

REFKOD*	Topologija†	Derivati	Dim.‡	Prostorna grupa	opis
ACABEM[81]	$\{4^{12}.6^3\}$§	L – Ala	3D	$P4_322$	
CAZGUH[82]	/	DL-Val	0D	$P2_1/c$	diskretni kompleks
EZUYAA[83]	/	L – Cys	3D	$Pbca$	interpenetrirane mreže
FIZBEV, FIZBEV01[84]	**hcb**	L – Gly	2D	$P2_1/c$	interpenetrirane mreže
GESSAB[85]	$\{7^5.9\}$	L – Ala	3D	$P6_1$	
GUWKEP[86]	/	L – Gly	0D	$P2_1/n$	diskretni kompleks
HOCZOR[87]	**cds**	L – Ala	3D	$P4_322$	/
MEHYED, MEHYED01, NUVBUB[88–90]	/	Gly	0D	$P1$, $P\bar{1}$, $P\bar{1}$	dimer
OPOJOU[91]	**sra**	L – Glu	3D	$P2_1$	dimer
PIGYIO[92]	/	DL-Ala	0D	$Pbca$	diskretni kompleks
ROHWOC[93]	**bnn**	L – Glu	3D	$P2_12_12$	
RUKWEA[94]	/	L – Tyr	0D	$P2_1$	diskretni kompleks
SEBPUN[94]	/	Gly	1D	$C2/m$	lanci
TAZZUR[95]	/	DL-Ala	1D	$C2/m$	dimer
WEFYAJ[96]	/	D – Val	0D	$Pbcn$¶	lanci
ZOBTAN, ZOBTER, ZOCBAW[97]	/	D – Ser	0D	$C2$	dimer

*Identifikacijska oznaka u bazi CSD
†Identifikacijska oznaka u bazi RSCR i Schläflijevi simboli.
‡Dimenzionalnost
§Određena je kristalna struktura, ali ne i topologija.
¶Autori su pogrešno odredili prostornu grupu.

2.2.2. *Topološka klasifikacija koordinacijskih polimera*

Uspoređivanje kristalnih struktura nije trivijalan zadatak, pogotovo kad se radi o strukturama kemijskih vrsta koje se jako razliku, ne kristaliziraju u jediničnim ćelijama sličnih dimenzija sa sličnim simetrijskim elementima. Ovisno o broju dimenzija u kojima dolazi do bitnih razlika u strukturi i strukturnih sličnosti kemijskih vrsta koje izgrađuju, zadatak od naizgledno jednostavnog postaje skoro nemoguć. Primjerice, ukoliko se radi o dvjema kristalnim strukturama gdje je razlika među kemijskim vrstama samo jedan element (npr. imamo kompleksne spojeve s nikolm(II) i kobaltom(II) s istim ligandima i protuionima) potrebno je samo usporediti kristalno pakiranje. Kako su te vrste slične po obliku, nije teško uočiti razlike. Želimo li usporediti način povezivanja metalnih iona u nekom malom ionskom spoju koji kristalizira u rompskom sustavu s mrežom vodikovih veza velikog organskog spoja koji kristalizira kao solvat u triklinskom sustavu trebati ćemo neusporedivo puno više vremena (ako je uopće postoji potreba za njihovom usporedbom).

Razlog je način na koji ljudi interpretiraju vizualne podatke.[98] Usporediti dvije vrijednosti s grafa prikazanog pomoću Kartezijevih koordinata jednostavnije je nego u onom s polarnim koordinatama, osobito ako su točke vrlo udaljene. Za vrijednosti prikazane na grafovima s različitim tipovima koordinacijskog sustava i različitim mjernim skalama trebat će nam i mala doza mentalne gimnastike. Kod analize kristalnih struktura pokušavamo usprediti dva (ili više) trodimenzijska objekta pomoću dvodimenzijskog prikaza strukture, na računalnom zaslonu ili papiru, što dovodi do izmjena u prikazu duljina i kutova kako bi se dobio efekt perspektive. Ljudi u pravilu lakše procjenjuju razlike u duljinama dviju linija od razlika u kutovima među njima, što znači da je kod analize grafičkih prikaza podataka s jako velikim brojem elemenata potrebno procesirati veliku količinu vizualnih informacija ili pojednostavniti prikaz i/ili model kojim opisujemo podatke.

Kristalna struktura, tj. struktura asimetrične jedinke,* već je sama po sebi pojednostavljeni model strukture kristala. Strukturni defekti koji postoje u svakom kristalu nisu prikazani u modelu kristalne strukture,† već se kriju u statističkim deskriptorima koji nam govore o tome koliko naš model odstupa od realnog.[99] Kristalografski model zapravo se sastoji od položaja i vrste atoma, njihovih paramatara atomskog pomaka (najčešće opisan tenzorom) i okupancije, te podataka o parametrima jedinične ćelije i simetrijskim elemen-

* Translacijom jedinične ćelije u sva tri smjera u prostoru može se izgraditi čitav kristal. Neki elementi simetrije u ćeliji djeluju na atome unutar ćelije (mogu ih "multiplicirati"). Asimetrična jedinica je skup objekata koji je dovoljan za opis svih položaja, cijelog sadržaja jedinične ćelije, kad primijenimo sve simetrijske operacije prostorne grupe. Asimetrična jedinica ne smije imati internu simetriju.

† U krajnjem slučaju čak i idealni kristal ima površinu koja je sama po sebi defekt jer narušava translacijsku simetriju kristala.

tima. Ukoliko se radi o podatcima prikupljenima pri visokoj rezoluciji (<0,7 Å) u mapi elektronske gustoće moguće je uočiti maksimume koji odgovaraju većoj elektronskoj gustoći u vezi između dva atoma.

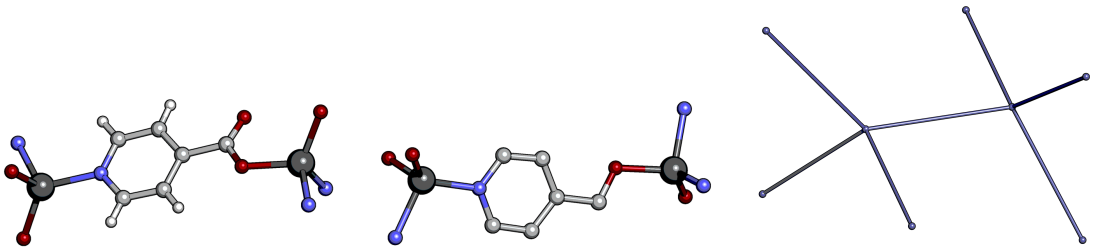
Program u kojem vizualiziramo kristalografski model procjenjuje radi li se o vezi (koordinacijskoj ili kovalentnoj) između dva atoma, obično temeljem razlike između udaljenosti i zbroja van der Waalsovih radijusa.[100] Kod drugih usmjerenih interakcija, poput vodikovih ili halogenskih veza, potrebno je definirati još i kut koji ta interakcija zatvara s kovalentnom vezom između vodika ili halogenida, te atoma na koji je potonji vezan. Jednom kad smo odredili sve usmjerene međuatomske interakcije možemo reći da imamo potpunu topološku reprezentaciju kristalne strukture. Skup objekata koji su na neki način povezani (u ovom slučaju doslovno) nazivamo grafom, gdje svaki objekt nazivamo čvorom, a parove povezanih objekata bridom.[101]

Graf se sastoji od čvorova ($n = i, j, \ldots$, gdje je n prirodni broj) i bridova (i, j) koji ih povezuju. Ukoliko je vrh (i, j) različit od vrha (j, i), kažemo da je brid usmjeren. Put je slijed čvorova međusobno povezanih bridovima. Ako je prvi i zadnji čvor u tom slijedu isti, za graf kažemo da je zatvoren. U povezanom grafu postoji barem jedan neprekinuti put između svaka dva vrha.[102]

Kemijski smisleni koordinacijski polimeri su nužno povezani jednostavni grafovi, a ukoliko su koordinacijski polimeri i kristalne tvari pripadni povezani jednostavni grafovi još su i periodični. U grafu položaji čvorova i duljine bridova nisu specificirani, što znači da jedan graf može opisivati cijeli niz bitno različitih koordinacijskih polimera, simetrije kristalne strukture i gustoća pakiranja nisu bitne. Jedino što je opisano jest konektivnost metalnih centara i liganada.

Svaka n-periodična mreža [vjerna realizacija grafa u n-dimenzijskom prostoru, ali ne i u $(n-1)$-dimenzijskom prostoru] ima svoju, ne nužno vjerodostojnu, realizaciju u Euklidskom prostoru s translacijskom simetrijom u točno n neovisnih smjerova. Grafove međusobno raspoznajemo pomoću njihovih točkinih ili Schläflijevih simbola ($A^a.B^b.C^c$) gdje su označene duljine (velika slova) i broj (mala slova) svih zatvorenih puteva za koje ne možemo naći kraći put u svakom od kutova između bridova pojedinog čvora. Topologija periodične mreže u potpunosti je definirana ako specificiramo odnose između bridova i čvorova u ponavljajućoj jedinici. Ambijentno izotopne mreže su realizacije grafova koje se mogu pretvoriti jedna u drugu deformacijom kutova između bridova. Tijekom deformacije ne smije doći do križanja bridova, a nijedan brid ne smije imati nultu duljinu.

Ovo nam je bitno zbog kompleksnosti strukture metaloorganskih mreža, za koje često nije očigledno jesu li izoretikularne. Naime, u točkinim ili Schläflijevim simbolima duljina



a) b) c)

Slika 2.9. Prikazi pojednostavljivanja implementacije grafa u Euklidskom prostoru grafa kompleksa izonikotinske kiseline vezane na dva atoma cinka. Prikazan je dio **a)** strukturnog modela prije pojednostavljenja topološke reprezentacije, **b)** nakon uklanjanja čvorova sa samo jednim bridom i **c)** nakon uklanjanja čvorova s jednim ili dva brida.

pojedinog brida (koja obično odgovara duljini pojednog premošćujućeg liganda) nije uzeta u obzir iako nam je jako važna kod vizualne usporedbe kristalnih struktura.

Drugim riječima, atomi nam predstavljaju čvorove, a međuatomski kontakti predstavljeni su bridovima u periodičnom grafu neke ne-trivijalne topologije. Topologiju pak definiramo kao svojstvo grafa koje je očuvano kad ga podvrgnemo neprekinutoj deformaciji koja ne rezultira pucanjem ili nastajanjem novih bridova.

Potpunu topološku reprezentaciju želimo pojednostavniti što je više moguće, a da pri tome ne promjenimo topologiju. Prvi korak je da odredimo koje sve bridove želimo uključiti u našu analizu, želimo li analizirati mrežu vodikovih veza ili samo koordinacijske i kovalentne veze. Drugi korak je da pojedine skupine atoma i veze među njima svedemo na strukturne jedinice koje su povezane s jednakim brojem bridova s ostalim objektima. Primjerice, ako imamo strukturu s izonikotinskom kiselinom koja premošćuje dva tetraedarski koordinirana metalna iona, potpunu topološku reprezentaciju možemo pojednostaviti uklanjanjem pojedinih čvorova koristeći broj pripadnih bridova kao kriterij. Ako topološku reprezentaciju pojednostavimo tako da uklonimo sve čvorove koji imaju samo jedan brid, dobit ćemo strukturu u kojoj smo uklonili sve vatome vodika i nekoordinirani atom kisika karboksilne skupine. Topologija je očuvana, ali i dalje nije trivijalna. Sljedeći je korak ukloniti sve čvorove koji imaju dva ili tri brida, nakon čega imamo model u kojem su čvorovi atomi metala od kojih svaki ima četiri brida (slika 2.9). Drugi način da dođemo do iste pojednostavljene topološke reprezentacije jest da ligand (izonikotinat) zamijenimo strukturnom jedinicom. Strukturna jedinica postaje novi čvor koji ima dva brida. Ako sad uklonimo čvorove koji imaju samo dva brida opet dobivamo prethodnu pojednostavljenu topološku reprezentaciju. Daljnje pojednostavljivanje modela više nije moguće bez promjene topologije.

Zatim slijedi određivanje Schläflijevih simbola kojima opisujemo pojednostavljenu topološku reprezentaciju. Egzaktno određivanje topologije kristalne strukture omogućuje pretraga topoloških baza podataka RSCR i TTD koje sadrže sve već poznate topološke tipove dobivene analizom kristalnih struktura deponiranih u bazama podataka ICSD i CSD koje održavaju NIST i CCDC .[31,103,104]

§3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Sinteza koordinacijskih spojeva

3.1.1. Materijali

Sve navedene kemikalije korištene su bez dodatnog pročišćavanja. Aminokiseline i 4,4'-bipiridin nabavljeni su od *Carbolution Chemicals GmbH*, bakrov(II) nitrat trihidrat nabavljen je od *Fluka, Thermo Fisher Scientific*, a natrijev hidrogenkarbonat i natrijev hidroksid od proizvođača *CarloErba*. Ostale soli bakra(II) nabavljene su od *SigmaAldrich*. Otapala su nabavljena od proizvođača *CarloErba* i *TTT*, i korištena su bez dodatnog pročišćavanja.

Popis korištenih kemikalija:

Aminokiseline i njihovi derivati: L-alanin, D- i L-valin, L-izoleucin, L-leucin, L-asparagin, L-glutamin, L-histidin, D- i L-serin, D- i L-treonin, L-triptofan, L-fenilalanin, L-metionin, L-homoserin, glicilglicin, glicilglicilglicin.

Soli bakra(II): bakrov(II) nitrat trihidrat, bakrov(II) klorid dihidrat, bakrov(II) acetat monohidrat, bakrov(II) perklorat heksahidrat.

Otapala: metanol (MeOH, *p. a.*, 99,9 %),
etanol (EtOH, *p. a.*, 96 %),
propan-1-ol (*n*-PrOH, *p. a.*, 99,9 %),
propan-2-ol (*i*-PrOH, *p. a.*, 99,9 %),
butan-1-ol (*n*-BuOH, *p. a.*, 99,9 %),
butan-2-ol (*i*-BuOH, *p. a.*, 99,9 %),
N,N-dimetilformamid (DMF, *p. a.*, 99,9 %),
tetrahidrofuran (THF, *p. a.*, 99,9 %),
propan-2-on (AcMe, *p. a.*, 99,9 %),
acetonitril (MeCN, *p. a.*, 99,9 %),
etilen glikol (MEG, *p. a.*, 99,9 %),
propan-1,2,3-triol (glicerol, *p. a.*, 99,9 %).

3.1.2. Sinteza u otopini

Sintezom u vodenoj otopini dobiveni su jedinični kristali koordinacijskih polimera bakra(II) s aminokiselinama (HAA)* i 4,4'-bipiridinom (bpy). Stehiometrijski omjer reaktanata bio je 1 : 1 : 1 u svim slučajevima.

Bakrov(II) nitrat trihidrat (1,0 mmol) otopi se u 10 mL destilirane vode i polagano se dokapa uz miješanje u 10 mL vodene otopine natrijeva hidrogenkarbonata (0,5 mmol) i odabrane aminokiseline (1,0 mmol) zagrijane na 40 °C. Nastaje tamnoplava otopina koju se dalje zagrijava 30 min uz miješanje. Zatim se u tu otopinu uz miješanje doda 10 mL metanolne otopine 4,4'-bipiridina. Nastavi se sa zagrijavanjem još 30 min. Dobivena otopina se zatim prebaci u posudicu za kristalizaciju volumena 60 mL (promjer posudice iznosi 6 cm, a visina 3 cm). Nakon desetak dana nastaju jedinični kristali pogodni za analizu difrakcijom rentgenskog zračenja.

Isti sintetski postupak u otopini ponovljen je sa bakrovim(II) kloridom, bromidom, perkloratom, sulfatom i acetatom. Zamjenom bakrovog(II) nitrata drugim solima bakra(II) nisu dobiveni koordinacijski polimeri s aminokiselinama i 4,4'-bipiridinom.

Sintetski postupak je ponovljen i s drugim otapalima: EtOH, *n*-PrOH i *i*-PrOH, DMF, AcMe, MeCN, THF, MEG i glicerol, te *n*-BuOH i *i*-BuOH u smjesi s metanolom u omjeru 2:1. DMF, MEG i glicerol korišteni su i kao krioprotektanti prilikom priprave jediničnih kristala za analizu pri niskim temperaturama. S istim otapalima izvedeni su i pokusi nadslojavanja, koji također nisu bili uspješni. Popis dobivenih spojeva nalazi se u tablici 3.1.

3.1.3. Mehanokemijski postupci sinteze

Tekućinom potpomognuta mehanokemijska sinteza koordinacijskih polimera bakra(II) s aminokiselinama i 4,4'-bipiridinom provedena je u stehiometrijskom omjeru reaktanata 1 : 1 : 1 (tablica 3.2). Provedena je u kugličnom mlinu (Retsch MM 200), u posudicama od polimetilmetakrilata (PMMA) volumena 40 cm^3. Korištene su dvije čelične kuglice promjera 5 mm, a sinteza je trajala 30 min pri frekvenciji od 25 Hz. Produkti reakcije zatim su prekristalizirani iz smjese vode i metanola (1 : 1).

* U daljnjem tekstu oznaka HAA korištena je za *zwitterionske* oblike aminokiselina, dok kratica AA označava aminokiselinske vrste s deprotoniranom karboksilnom skupinom i neutralnom amino-skupinom.

Tablica 3.1. Popis dobivenih spojeva. Kod oznaka tipova spojeva u indeksu je navedena aminokiselina (H_xAA) koja se nalazi u kristalnoj strukturi, a u eksponentu temperatura pri kojoj su prikupljeni difrakcijski podatci (oznaka T/K). Kod nekih oznaka navedeno je i otapalo ukoliko ono nije smjesa vode i metanola.

Kemijska formula	H_xAA	Prostorna grupa	Oznaka topološkog tipa
$[Cu_2(AA)_4(bpy)] \cdot bpy \cdot 3H_2O$	L-His	$P2_12_12$	$\mathbf{I}_{AA}^{T/K}$
$[Cu_2(AA)_4(bpy)] \cdot bpy \cdot 3H_2O$	L-Leu L-Ile D-Val	$P2_1$	$\mathbf{II}_{AA}^{T/K}$
	L-Phe L-Trp	$P2_12_12_1$	
$[Cu_2(NO_3)_2(AA)_2(\mathbf{bpy})_2(NO_3)]NO_3 \cdot 2MEG \cdot 2H_2O$	L-Thr D-Thr	$P2_12_12_1$	$\mathbf{III}_{AA}^{T/K}$
$[Cu_2(NO_3)_2(AA)_2(\mathbf{bpy})_2(NO_3)]NO_3 \cdot 2DMF \cdot 2H_2O$	L-Thr D-Thr	$P2_1$	
$[Cu_3(AA)_2(\mathbf{bpy})_4](NO_3)_4 \cdot xH_2O$	L-Ala L-Ser L-Thr L-Val	$P4_322$	$\mathbf{IVa}_{AA}^{T/K}$
	D-Ser D-Thr D-Val	$P4_122$	
$[Cu_3(AA)_2(\mathbf{bpy})_4](NO_3)_4 \cdot xH_2O$	L-Ser L-hSer	$I4_122$	$\mathbf{IVb}_{AA}^{T/K}$
	L-Ser L-Thr	$P4_222$	
$[Cu(NO_3)(AA)(\mathbf{bpy})] \cdot xH_2O$	L-Pro	$P3_1$	$\mathbf{V}_{AA}^{T/K}$
$[Cu_4(AA)(NO_3)_2(\mathbf{bpy})_4(H_2O)_4]NO_3 \cdot xH_2O$	$H_2GlyGly$	$I2/a$	$\mathbf{VI}_{AA}^{T/K}$

Tablica 3.2. Popis korištenih reaktanata, njihovih formula i masa prilikom sinteze mehanokemijskim postupkom potpomognutim dodatkom vode.

Reaktant	Oznaka/ kemijska formula	m_{reaktant}/ mg	$m^{\dagger}_{\text{ukupno}}$/ mg	η^{*}/ µL mg^{-1}
bakrov(II) nitrat trihidrat	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	241		
4,4'-bipiridin	**bpy**	156		
natrijev hidrogenkarbonat	$NaHCO_3$	84		
Aminokiseline				
Alanin	HAla	89	570	0,11
Fenilalanin	HPhe	165	646	0,09
Histidin	HHis	155	636	0,09
Izoleucin	HIle	131	612	0,10
Leucin	HLeu	131	612	0,10
Metionin	HMet	135	616	0,10
Prolin	HPro	115	596	0,10
Serin	HSer	105	586	0,10
Homoserin	HhSer	119	600	0,10
Treonin	HThr	119	600	0,10
Triptofan	HTrp	204	685	0,09
Valin	HVal	117	598	0,10
Glicilglicin	$H_2GlyGly$	132	613	0,10

†Ukupna masa krutih reaktanata u posudici.

$^{*}\eta$-vrijednost se računa prema sljedećoj formuli: $\eta = \frac{V_{\text{voda}}}{m_{\text{reaktanti}}}$

3.2. Rentgenska strukturna analiza

3.2.1. Difrakcija rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu

Kristali su zalijepljeni pomoću šelaka* na staklenu iglicu utaknutu u držač, koji je zatim postavljen na goniometarsku glavu. Prema potrebi kristali su premazani uljem Paratone® N kako bi se spriječio raspad kristala zbog gubitka otapala. Difrakcijski podatci za uzorke s velikim volumnim djelom otapala u strukturi snimani su pri sobnoj temperaturi u zataljenoj kapilari. Kristal je bio priljubljen uz unutarnju stijenku kapilare. Centimetar ispod njega kapilara je ispunjena matičnicom, postavljena na staklenu iglicu i zatvorena voskom.

Difrakcijski podaci pogodni za određivanje molekulske i kristalne strukture pripravljenih spojeva prikupljeni su pri sobnoj temperaturi na četverokružnom difraktometru *Oxford Diffraction Xcalibur 3 Kappa CCD* s monokromatskim MoK_α zračenjem s grafitnim monokromatorom (λ = 0,710 73 Å). Radni napon cijevi iznosio je 50 kV, a anoda je grijana strujom jakosti 40 mA. Za prikupljanje podataka korišten je programski paket *CrysAlis CCD 171.26*,[105] a podaci su skupljeni u ω-pretražnom načinu. Obrada prikupljenih difrakcijskih podataka napravljena je programom *CrysAlis RED 171.40.53*.[106]

Prikupljanje difrakcijskih podataka pri temperaturi od 100 K provedeno je na linijama XRD1 i XRD2 sinkrotrona Elettra u Trstu (Elettra Sincrotrone Trieste) s detekorskim sustavima *Dectris* PILATUS 2M i *Dectris* PILATUS 6M koristeći monokromatsko zračenje (λ = 0,700 00 Å). Skupovi podataka prikupljeni su u ϕ-pretražnom načinu.

3.2.2. Difrakcija rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku

Difrakcija rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku (PXRD) izvedena je na difraktometrima *PANalytical Aeris* i *PANalytical Empyrean* (Bragg-Brentano geometrija, držač za uzorak bez pozadinskog signala, Ni-filtrirano *CuK* zračenje). Radni napon cijevi iznosio je 40 kV, a anoda je grijana strujom jakosti 7,5 mA. Temperaturno ovisna snimanja provedena su u niskotemperaturnoj kameri TTK 600 (Anton Paar) u refleksijskom modu uz sniženi tlak.

3.2.3. Rješavanje kristalnih struktura

Sve kristalne strukture riješene su direktnim metodama pomoću programa SHELXT,[107] te utočnjene metodom najmanjih kvadrata pomoću programa SHELXL u sklopu programskog

* Šelak je prirodna, plastomerna smola koju luče određene vrste fikusa nakon uboda ženke štitne uši (lat. *Coccus lacca*). Nakon obrade, smola je u obliku listića zlatne do tamnosmeđe boje, lako je topljiva u etanolu, a koristi se poliranje drva ili kao sastojak različitih lakova, ljepila i tuševa.

paketa OLEX^2.[108] Utočnjavanje je izvedeno metodom najmanjih kvadrata na vrijednostima F^2 nad svim refleksima, uključujući parametre anizotropnog pomaka svih ne-vodikovih atoma. Atomi vodika stavljeni su na računate položaje, osim u slučajevima kad su atomi vodika vezani na atome kisika ili dušika. Tada su položaji atoma vodika određeni pomoću geometrijskih parametara obližnjih potencijalnih atoma akceptora vodikove veze. Molekule otapala modelirane su uz niz ograničenja različitih geometrijskih parametara, ukoliko ih je uopće bilo moguće locirati iz mape elektronske gustoće. Kod struktura s visokim volumnim udjelom molekula otapala često ih nije bilo moguće locirati zbog dinamičkog nereda, osobito kod setova podataka snimljenih pri sobnoj temperaturi. U takvim slučajevima za modeliranje kontinuirane raspodjele elektronske gustoće korišten je program SQUEEZE.[109] Prethodno navedena ograničenja geometrijskih parametara korištena su prema potrebi kod modeliranja bočnih ogranakâ aminokiselina. Duljine kovalentnih veza ograničene su naredbom DIST *n m*, gdje je *n* prosječna duljina kovalentne veze dobivena pretragom baze CSD za željeni fragment, a *m* je iznos dopuštene devijacije prilikom utočnjavanja.* Prema potrebi korištene su i druge vrste tvrdih i mekih ograničenja, prvenstveno DANG, ISOR, DELU, SIMU, FLAT, CHIV i BIND. Iznosi svih ograničenja određeni su pretragom baze podataka CSD. Za ograničenja uzeti su medijani vrijednosti željenog geometrijskog parametra dobivene pretragom baze podataka CSD za prikladni fragment. Geometrijski izračuni i grafike izrađeni su pomoću PLATON[110], MERCURY[111], POV-RAY[112], QUTEMOL[113], PYMOL[114] i OLEX^2 programskih paketa.

3.3. Ostale metode karakterizacije spojeva

3.3.1. Infracrvena spektroskopija uz prigušenu totalnu refleksiju (ATR)

infracrvena spektroskopija uz prigušenu totalnu refleksiju (ATR) spektri snimljeni su u rasponu od 4000 do 40 cm^{-1} na spektrometru Perkin-Elmer Spectrum Two opremljenom s dijamantnom ćelijom i pri rezoluciji od 4 cm^{-1}. Podatci su obrađeni programskim paketom Spectrum (verzija 10.5.3.738, 2016).

3.3.2. Termogravimetrijska analiza/diferencijalna pretražna kalorimetrija spregnuta s infracrvenom spektroskopijom

Termogravimetrijska analiza izvedena je na uređaju *Mettler-Toledo TGA-DSC 3+* spregnutim s spektrometrom *Thermo Nicolet iS*[50] *FTIR*. Uzorci su zagrijavani u struji kisika

* U pravilu je devijacija iznosila 0,02 Å.

(50 mL/ min) uz dušik kao zaštitni plin (20 mL/ min) u rasponu od25 do 800 °C. Za određivanje udjela otapala uzorci su zagrijavani u struji dušika (50 mL/ min) u temperaturnom rasponu od 25 do 120 °C.

3.4. Topološka analiza koordinacijskih polimera: TOPOSPRO

TOPOSPRO[102] je programski paket koji služi topološkoj analizi kristalnih struktura. Takvim pristupom mogu se uspoređivati kemijski i kristalografski različite strukture temeljem njihovih topoloških karakteristika. Kristalne strukture svih dobivenih spojeva obrađene su na isti način. Prvo je određena potpuna topološka reprezentacija kristalne strukture u kojoj bridovi predstavljaju koordinacijske i kovalentne veze. Zatim je reprezentacija pojednostavljena uklanjanjem svih čvorova s jednim ili dva brida. Pojednostavljenoj reprezentaciji zatim je određen Schläflijev simbol te je pretražena TTD koja je uključena u programski paket TOPOSPRO.

3.5. Tablice kristalografskih podataka

Tablica 3.3. Kristalografski podatci za spoj **I**.

Spoj	$\mathbf{I}^{293}_{\mathrm{L-His}}$
Empirijska formula	$C_{44}H_{53}Cu_2N_{16}O_{11}$
M/g mol^{-1}	1109,10
T/ K	293(2)
Kristalni sustav	rompski
Prostorna grupa	$P2_12_12$
a/Å	27,9446(9)
b/Å	11,8265(4)
c/Å	7,1253(2)
α/°	90
β/°	90
γ/°	90
V/Å^3	2354,82(13)
Z	2
$F(000)$	1150,0
λ/ Å	0,71073
$2\theta_{min}$ - $2\theta_{maks}$/°	8,164 - 53,996
Raspon indeksa	$-35 \leq h \leq 33$ $-15 \leq k \leq 15$ $-9 \leq l \leq 9$
Br. prikupljenih refleksa	12865
Br. neovisnih refleksa	5018
R_{int}	0,0383
R_{sigma}	0,0509
Pod / ogr / prm*	5018/6/336
GooF†	1,058
$R_1[I \geq 2\sigma(I)]^{\diamondsuit}$	0,0368
$wR_2[I \geq 2\sigma(I)]^{\ddagger}$	0,0784
R_1[svi podatci]	0,0434
wR_2[svi podatci]	0,0815
$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$/ e/Å^3	$0{,}74/-0{,}34$
Flackov parametar	$-0{,}009(8)$

*Podatci/ograničenja/parametri

$^{\diamondsuit}R = ||F_O| - |F_c|| / \sum |F_O|$

$^{\ddagger}wR = [\sum(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$

†GooF $= \sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2 / N_{obs} - N_{param}]^{1/2}$

Tablica 3.4. Kristalografski podatci za spojeve tipa **II** s L-leucinom.

Spoj	$\mathbf{II}^{100}_{\text{L-Leu,EtOH}}$	$\mathbf{II}^{100}_{\text{L-Leu,MeOH}}$	$\mathbf{II}^{293}_{\text{L-Leu,EtOH}}$	$\mathbf{II}^{293}_{\text{L-Leu,MeOH}}$
Empirijska formula	$C_{26}H_{48}Cu_2N_6O_{14}$	$C_{24}H_{44}Cu_2N_6O_{14}$	$C_{22}H_{36}Cu_2N_6O_{12}$	$C_{24}H_{44}Cu_2N_6O_{14}$
M/ g mol^{-1}	795,78	767,73	703,65	767,73
T/ K	100	100,0	293(2)	293(2)
Kristalni sustav	monoklinski	monoklinski	monoklinski	monoklinski
Prostorna grupa	$P2_1$	$P2_1$	$P2_1$	$P2_1$
a/Å	8,473 60(10)	8,270 90(10)	8,2390(4)	8,5103(3)
b/Å	20,2351(3)	20,0275(4)	20,5846(8)	20,2693(6)
c/Å	20,2351(3)	20,0275(4)	20,5846(8)	20,2693(6)
α/°	90	90	90	90
β/°	94,6140(10)	92,518(2)	96,205(4)	94,850(3)
γ/°	90	90	90	90
V/Å^3	1707,15(5)	1653,17(5)	1666,56(12)	1716,83(9)
Z	2	2	2	2
$F(000)$	832,0	800,0	728,0	800,0
λ/ Å	0,700	0,700	0,71073	0,71073
$2\theta_{min}$ - $2\theta_{maks}$/°	3,978 - 51,99	4,01 - 53,998	8,246 - 51,994	8,16 - 53,986
Raspon indeksa	$-10 \leq h \leq 10$ $-12 \leq k \leq 12$ $-25 \leq l \leq 25$	$-10 \leq h \leq 10$ $-12 \leq k \leq 12$ $-25 \leq l \leq 25$	$-10 \leq h \leq 10$ $-12 \leq k \leq 12$ $-25 \leq l \leq 24$	$-10 \leq h \leq 10$ $-12 \leq k \leq 12$ $-25 \leq l \leq 24$
Br. prikupljenih refleksa	22217	22360	12523	16969
Br. neovisnih refleksa	7027	7420	6502	7459
R_{int}	0,0302	0,0741	0,0481	0,0525
R_{sigma}	0,0271	0,0527	0,0707	0,0694
Pod / ogr / prm	7027/74/440	7420/14/425	6502/100/378	7459/240/396
GooF	1,045	1,046	1,008	1,025
$R_1[I \geq 2\sigma(I)]$	0,0563	0,0373	0,0673	0,0517
$wR_2[I \geq 2\sigma(I)]$	0,1644	0,1062	0,1857	0,1195
R_1[svi podatci]	0,0598	0,0387	0,0919	0,0844
wR_2[svi podatci]	0,1686	0,1075	0,2102	0,1382
$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$/ e/Å^3	0,97/ − 1,02	0,63/ − 0,77	1,14/ − 0,87	0,55/ − 0,53
Flackov parametar	0,070(13)	0,015(9)	0,07(3)	0,018(19)

Tablica 3.5. Kristalografski podatci za spojeve tipa **II** s L-izoleucinom.

Spoj	$\mathbf{II}^{100}_{\text{L-Ile,EtOH}}$	$\mathbf{II}^{100}_{\text{L-Ile,MeOH}}$	$\mathbf{II}^{293}_{\text{L-Ile,MeOH}}$
Empirijska formula	$C_{46}H_{79}Cu_4N_{12}O_{26}$	$C_{68}H_{118}Cu_6N_{18}O_{39}$	$C_{22}H_{36}Cu_2N_6O_{12}$
M/g mol^{-1}	1463,86	2193,04	703,65
T/ K	100	100	293(2)
Kristalni sustav	monoklinski	monoklinski	monoklinski
Prostorna grupa	$P2_1$	$P2_1$	$P2_1$
a/Å	15,482 90(10)	23,3433(12)	8,2390(4)
b/Å	21,3733(2)	24,0893(12)	20,5846(8)
c/Å	21,3733(2)	24,0893(12)	20,5846(8)
α/°	90	90	90
β/°	98,6160(10)	117,849(7)	96,205(4)
γ/°	90	90	90
V/Å^3	3236,23(5)	4918,9(5)	1666,56(12)
Z	2	2	2
$F(000)$	1519,0	2276,0	728,0
λ/ Å	0,700	0,71073	0,71073
$2\theta_{min}$ - $2\theta_{maks}$/°	3,458 - 66,344	8,35 - 54	8,246 - 51,994
	$-23 \leq h \leq 23$	$-29 \leq h \leq 29$	$-10 \leq h \leq 10$
Raspon indeksa	$-15 \leq k \leq 15$	$-12 \leq k \leq 12$	$-12 \leq k \leq 12$
	$-30 \leq l \leq 30$	$-30 \leq l \leq 30$	$-25 \leq l \leq 24$
Br. prikupljenih refleksa	59 682	49 263	12 523
Br. neovisnih refleksa	22 095	21 391	6502
R_{int}	0,0224	0,0670	0,0481
R_{sigma}	0,0185	0,0921	0,0707
Pod / ogr / prm	22095/303/774	21391/147/1163	6502/78/375
GooF	1,046	1,040	0,996
$R_1[I \geq 2\sigma(I)]$	0,0697	0,0950	0,0666
$wR_2[I \geq 2\sigma(I)]$	0,2071	0,2504	0,1892
R_1[svi podatci]	0,0712	0,1182	0,0917
wR_2[svi podatci]	0,2092	0,2713	0,2153
$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$/ e/Å^3	$1{,}40/-1{,}28$	$2{,}80/-1{,}39$	$1{,}14/-0{,}91$
Flackov parametar	0,031(5)	0,026(10)	0,05(3)

Tablica 3.6. Kristalografski podatci za spojeve tipa **II** s D-valinom, L-fenilalaninom i L-triptofanom.

Spoj	$\mathbf{II}^{293}_{\text{D-Val}}$	$\mathbf{II}^{100}_{\text{L-Trp}}$	$\mathbf{II}^{293}_{\text{L-Phe}}$
Empirijska formula	$C_{24}H_{40}Cu_2N_6O_{14}$	$C_{32}H_{34}Cu_2N_8O_{12}$	$C_{28}H_{32}Cu_2N_6O_{12}$
M/g mol^{-1}	763,70	849,75	771,67
T/ K	298	100	273
Kristalni sustav	monoklinski	rompski	rompski
Prostorna grupa	$P2_1$	$P2_12_12_1$	$P2_12_12_1$
a/Å	9,4268(4)	9,81645(12)	9,9285(3)
b/Å	17,2308(6)	24,2708(3)	24,3790(11)
c/Å	17,2308(6)	24,2708(3)	24,3790(11)
α/°	90	90	90
β/°	93,203(4)	90	90
γ/°	90	90	90
V/Å^3	1612,94(10)	3457,16(8)	3220,4(2)
Z	2	4	4
$F(000)$	792,0	1744,0	1584,0
λ/ Å	0,71073	0,700	0,71073
$2\theta_{min}$ - $2\theta_{maks}$/°	8,112 - 53,99	3,306 - 51,976	8,21 - 53,984
	$-12 \leq h \leq 12$	$-12 \leq h \leq 12$	$-12 \leq h \leq 12$
Raspon indeksa	$-12 \leq k \leq 12$	$-18 \leq k \leq 18$	$-16 \leq k \leq 16$
	$-22 \leq l \leq 22$	$-30 \leq l \leq 30$	$-31 \leq l \leq 27$
Br. prikupljenih refleksa	14266	42037	26975
Br. neovisnih refleksa	7024	7106	6999
R_{int}	0,0395	0,0558	0,0478
R_{sigma}	0,0645	0,0315	0,0457
Pod / ogr / prm	7024/7/427	7106/0/489	6999/126/437
GooF	1,006	1,027	1,086
$R_1[I \geq 2\sigma(I)]$	0,0374	0,0312	0,0505
$wR_2[I \geq 2\sigma(I)]$	0,0713	0,0819	0,1094
R_1[svi podatci]	0,0483	0,0335	0,0650
wR_2[svi podatci]	0,0757	0,0834	0,1170
$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$/ e/Å^3	$0{,}61/-0{,}39$	$1{,}08/-0{,}27$	$0{,}87/-0{,}32$
Flackov parametar	$-0{,}013(7)$	$0{,}005(6)$	$-0{,}020(7)$

Tablica 3.7. Kristalografski podatci za spojeve tipa **III** s D- i L-treoninom.

Spoj	$\mathbf{III}^{293}_{\text{L-Thr,DMF}}$	$\mathbf{III}^{293}_{\text{D-Thr,MEG}}$	$\mathbf{III}^{100}_{\text{L-Thr,MEG}}$
Empirijska formula	$C_{64}H_{86}Cu_4N_{18}O_2$	$C_{28}H_{32}Cu_2N_6O_6$	$C_{32}H_{46}Cu_2N_8O_{17}$
M/g mol^{-1}	1763,70	675,67	941,85
T/ K	293	293(2)	100
Kristalni sustav	monoklinski	rompski	rompski
Prostorna grupa	$P2_1$	$P2_12_12_1$	$P2_12_12_1$
a/Å	9,6308(3)	9,4778(3)	9,483 77(6)
b/Å	18,7449(7)	18,7082(9)	18,704 46(12)
c/Å	23,2817(7)	23,0266(7)	22,963 92(12)
α/°	90	90	90
β/°	93,844(2)	90	90
γ/°	90	90	90
V/Å^3	4202,6(2)	4082,9(3)	4073,54(4)
Z	2	4	4
$F(000)$	1826,0	1392,0	1952,0
λ/ Å	0,710 73	0,700	0,700
$2\theta_{min}$ - $2\theta_{maks}$/°	8,374 - 61,224	8,284 - 53,996	3,494 - 53,994
	$-12 \leq h \leq 13$	$-10 \leq h \leq 12$	$-12 \leq h \leq 12$
Raspon indeksa	$-25 \leq k \leq 26$	$-23 \leq k \leq 23$	$-24 \leq k \leq 24$
	$-32 \leq l \leq 33$	$-21 \leq l \leq 29$	$-29 \leq l \leq 29$
Br. prikupljenih refleksa	44 763	18 573	59 234
Br. neovisnih refleksa	22 622	8872	9313
R_{int}	0,0402	0,0445	0,1240
R_{sigma}	0,0717	0,0741	0,0541
Pod / ogr / prm	22622/212/1024	8872/0/383	9313/216/538
GooF	1,015	1,035	1,074
$R_1[I \geq 2\sigma(I)]$	0,0600	0,0514	0,0679
$wR_2[I \geq 2\sigma(I)]$	0,1444	0,1275	0,1872
R_1[svi podatci]	0,0950	0,0695	0,0716
wR_2[svi podatci]	0,1656	0,1377	0,1940
$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$/ e/Å^3	$0{,}94/-0{,}49$	$0{,}68/-0{,}46$	$0{,}89/-0{,}88$
Flackov parametar	$-0{,}002(8)$	0,088(12)	0,015(7)

Tablica 3.8. Kristalografski podatci za spojeve tipa **IVa** s L-alaninom, D- i L-serinom i L-treoninom.

Spoj	$\mathbf{IVa}^{293}_{\text{L-Ala}}$	$\mathbf{IVa}^{100}_{\text{L-Ser}}$	$\mathbf{IVa}^{100}_{\text{D-Ser}}$	$\mathbf{IVa}^{293}_{\text{L-Thr}}$
Empirijska formula	$C_{23}H_{22}Cu_{1,5}N_5O_3$	$C_{46}H_{36}Cu_3N_{10}O_{12}$	$C_{46}H_{60}Cu_3N_{10}O_{14}$	$C_{23}H_{26}Cu_{1,5}N_5O_{4,5}$
T/ K	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)
Kristalni sustav	tetragonski	tetragonski	tetragonski	tetragonski
Prostorna grupa	$P4_322$	$P4_322$	$P4_122$	$P4_322$
a/Å	16,0925(13)	15,5613(2)	15,3227(11)	16,1718(8)
b/Å	16,0925(13)	15,5613(2)	15,3227(11)	16,1718(8)
c/Å	44,268(3)	44,3643(8)	45,067(3)	44,0636(19)
α/°	90	90	90	90
β/°	90	90	90	90
γ/°	90	90	90	90
V/Å^3	11464(2)	10743,0(3)	10581,2(17)	11523,8(12)
Z	8	4	4	8
$F(000)$	2100,0	2243,0	2420,0	2224,0
λ/ Å	0,71073	0,700	0,700	0,71073
$2\theta_{min}$ - $2\theta_{maks}$/°	8,19 - 51,994	3,148 - 66,14	3,702 - 60,382	8,584 - 51,998
	$-14 \leq h \leq 17$	$-22 \leq h \leq 22$	$-14 \leq h \leq 21$	$-15 \leq h \leq 17$
Raspon indeksa	$-8 \leq k \leq 19$	$-22 \leq k \leq 22$	$-7 \leq k \leq 19$	$-19 \leq k \leq 18$
	$-24 \leq l \leq 54$	$-56 \leq l \leq 57$	$-53 \leq l \leq 54$	$-54 \leq l \leq 35$
Br. prikupljenih refleksa	16260	189199	13388	29152
Br. neovisnih refleksa	10193	18485	10251	10138
R_{int}	0,0857	0,1144	0,0176	0,1374
R_{sigma}	0,2096	0,0410	0,0263	0,1456
Pod / ogr / prm	10193/28/304	18485/0/349	10251/28/341	10138/58/312
GooF	1,123	0,968	1,054	0,898
$R_1[I \geq 2\sigma(I)]$	0,1504	0,0674	0,0491	0,0808
$wR_2[I \geq 2\sigma(I)]$	0,3780	0,2061	0,1593	0,1872
R_1[svi podatci]	0,2940	0,0884	0,0646	0,1234
wR_2[svi podatci]	0,4510	0,2383	0,1731	0,2059
$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$/ e/Å^3	$0{,}73/-0{,}44$	$1{,}24/-0{,}40$	$0{,}45/-0{,}29$	$0{,}34/-0{,}52$
Flackov parametar	0,02(3)	0,10(3)	0,12(2)	0,10(2)

Tablica 3.9. Kristalografski podatci za spojeve tipa **IVa** s D- i L-valinom i D-treoninom.

Spoj	$\mathbf{IVa}^{293}_{\text{L-Val}}$	$\mathbf{IVa}^{293}_{\text{L-Val,DMF}}$	$\mathbf{IVa}^{100}_{\text{D-Val}}$	$\mathbf{IVa}^{150}_{\text{D-Thr}}$
Empirijska formula	$C_{23}H_{22}Cu_{1.5}N_5O_4$	$C_{23}H_{22}Cu_{1.5}N_5O_4$	$C_{23}H_{22}Cu_{1.5}N_5O_4$	$C_{48}H_{64}Cu_3N_{13}O_{54}$
T/ K	293(2)	293(2)	293(2)	150(2)
Kristalni sustav	tetragonski	tetragonski	tetragonski	rompski
Prostorna grupa	$P4_322$	$P4_322$	$P4_122$	$C222_1$
a/Å	16,0925(13)	15,8491(16)	15,3196(3)	21,2450(15)
b/Å	16,0925(13)	15,8491(16)	15,3196(3)	23,5002(18)
c/Å	44,268(3)	45,041(4)	45,5278(8)	45,081(2)
α/°	90	90	90	90
β/°	90	90	90	90
γ/°	90	90	90	90
V/Å^3	11464(2)	11314(2)	10684,9(5)	22507(3)
Z	8	4	8	8
$F(000)$	1989,0	2312,0	2224,0	7696,0
λ/ Å	0,71073	0,71073	0,700	0,71073
$2\theta_{min}$ - $2\theta_{maks}$/°	8,19 - 51,994	8,332 - 51,978	3,156 - 51,998	8,218 - 64,556
Raspon indeksa	$-14 \leq h \leq 17$ $-8 \leq k \leq 19$ $-24 \leq l \leq 54$	$-18 \leq h \leq 19$ $-12 \leq k \leq 19$ $-55 \leq l \leq 55$	$-19 \leq h \leq 18$ $-19 \leq k \leq 19$ $-57 \leq l \leq 57$	$-31 \leq h \leq 31$ $-34 \leq k \leq 35$ $-65 \leq l \leq 66$
Br. prikupljenih refleksa	16262	43462	91915	141874
Br. neovisnih refleksa	10194	11077	10996	37081
R_{int}	0,0856	0,4518	0,1692	0,2444
R_{sigma}	0,2095	0,4807	0,0614	0,3199
Pod / ogr / prm	10194/14/304	11077/96/325	10996/11/327	37081/196/1094
GooF	1,101	0,941	1,361	1,050
$R_1[I \geq 2\sigma(I)]$	0,1470	0,1641	0,1230	0,1230
$wR_2[I \geq 2\sigma(I)]$	0,3707	0,3737	0,3227	0,3542
R_1[svi podatci]	0,2897	0,4335	0,1347	0,3320
wR_2[svi podatci]	0,4433	0,4956	0,3358	0,4412
$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$/ e/Å^3	$0{,}66/-0{,}43$	$0{,}59/-0{,}33$	$1{,}14/-0{,}57$	$1{,}17/-0{,}64$
Flackov parametar	0,01(3)	0,10(4)	0,038(10)	0,087(9)

Tablica 3.10. Kristalografski podatci za spojeve tipa **IVb** s L-serinom.

Spoj	$\mathbf{IVb}^{293}_{\text{L-Ser}}$	$\mathbf{IVb}^{100}_{\text{L-Ser}}$
Empirijska formula	$C_{184}H_{172}Cu_{12}N_{44}O_{46}$	$C_{46}H_{42}Cu_3N_{13}O_{15}$
T/ K	293(2)	100(2)
Kristalni sustav	tetragonski	tetragonski
Prostorna grupa	$I4_122$	$P4_222$
a/Å	44,5966(17)	31,354 40(10)
b/Å	44,5966(17)	31,354 40(10)
c/Å	38,695(3)	18,221 90(10)
α/°	90	90
β/°	90	90
γ/°	90	90
V/Å^3	76 958(9)	17 913,92(15)
Z	8	8
$F(000)$	1840,0	4928,0
λ/ Å	0,710 73	0,600
$2\theta_{min}$ - $2\theta_{maks}$/°	8,266 - 54	3,094 - 52
Raspon indeksa	$-55 \leq h \leq 18$ $-21 \leq k \leq 56$ $-49 \leq l \leq 44$	$-41 \leq h \leq 45$ $-45 \leq k \leq 41$ $-26 \leq l \leq 26$
Br. prikupljenih refleksa	90 770	180 602
Br. neovisnih refleksa	41 778	29 292
R_{int}	0,2150	0,1547
R_{sigma}	0,3867	0,0846
Pod / ogr / prm	41778/1991/1097	29292/489/696
GooF	1,103	0,981
$R_1[I \geq 2\sigma(I)]$	0,1520	0,0699
$wR_2[I \geq 2\sigma(I)]$	0,3496	0,1911
R_1[svi podatci]	0,4259	0,0813
wR_2[svi podatci]	0,4356	0,2046
$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$/ e/Å^3	$0{,}82/-0{,}43$	$0{,}97/-0{,}60$
Flackov parametar	0,10(4)	0,076(14)

Tablica 3.11. Kristalografski podatci za spojeve tipa **V** s L-prolinom.

Spoj	$\mathbf{V}^{293}_{\text{L-Pro}}$	$\mathbf{V}^{293}_{\text{L-Pro}}$	$\mathbf{V}^{293}_{\text{L-Pro ,DMF}}$
Empirijska formula	$C_{90}H_{96}Cu_6N_{24}O_{32}$	$C_{90}H_{96}Cu_6N_{24}O_{30}$	$C_{90}H_{96}Cu_6N_{24}O_{30}$
T/ K	100	293(2)	293(2)
Kristalni sustav	trigonski	trigonski	trigonski
Prostorna grupa	$P3_1$	$P3_1$	$P3_1$
a/Å	32,6456(2)	33,3153(14)	33,4403(13)
b/Å	11,405 20(10)	11,3899(4)	11,3983(3)
c/Å	11,405 20(10)	11,3899(4)	11,3983(3)
α/°	90	90	90
β/°	90	90	90
γ/°	120	120	120
V/Å^3	10 526,47(16)	10 948,1(10)	11 038,5(9)
Z	3	3	3
$F(000)$	3702,0	3654,0	3654,0
λ/ Å	0,700	0,710 73	0,710 73
$2\theta_{min}$ - $2\theta_{maks}$/°	3,754 - 53,998	8,074 - 51,998	8,26 - 53,994
	$-42 \leq h \leq 42$	$-39 \leq h \leq 40$	$-42 \leq h \leq 42$
Raspon indeksa	$-42 \leq k \leq 42$	$-39 \leq k \leq 39$	$-42 \leq k \leq 42$
	$-14 \leq l \leq 14$	$-14 \leq l \leq 13$	$-14 \leq l \leq 14$
Br. prikupljenih refleksa	114 797	48 877	68 797
Br. neovisnih refleksa	31 438	27 099	31 964
R_{int}	0,0428	0,1495	0,0808
R_{sigma}	0,0275	0,3990	0,1407
Pod / ogr / prm	31438/6/1362	27099/20/1351	31964/1/1351
GooF	1,031	0,904	1,039
$R_1[I \geq 2\sigma(I)]$	0,0510	0,1141	0,0942
$wR_2[I \geq 2\sigma(I)]$	0,1526	0,2238	0,2106
R_1[svi podatci]	0,0513	0,3567	0,1922
wR_2[svi podatci]	0,1531	0,3197	0,2678
$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$/ e/Å^3	$1{,}33/-1{,}10$	$0{,}51/-0{,}40$	$0{,}91/-0{,}35$
Flackov parametar	0,002(6)	0,007(15)	−0,005(11)

Tablica 3.12. Kristalografski podatci za spoj **VI**.

Spoj	$\mathbf{I}^{293}_{\mathrm{L-His}}$
Empirijska formula	$C_{48}H_{64}Cu_4N_{16}O_{28}$
M/g mol^{-1}	1109,10
T/ K	293(2)
Kristalni sustav	monoklinski
Prostorna grupa	$I2/a$
a/Å	22.7645(11)
b/Å	11.0704(5)
c/Å	26.7454(17)
α/°	90
β/°	109,542(7)
γ/°	90
V/Å^3	6351,9(6)
Z	4
$F(000)$	3216,0
λ/ Å	0,71073
$2\theta_{min}$ - $2\theta_{maks}$/°	8,296 - 51,992
Raspon indeksa	$-28 \leq h \leq 28$ $-13 \leq k \leq 13$ $-32 \leq l \leq 28$
Br. prikupljenih refleksa	29166
Br. neovisnih refleksa	6208
R_{int}	0,0653
R_{sigma}	0,0608
Pod / ogr / prm	6208/0/452
GooF	1,020
$R_1[I \geq 2\sigma(I)]$	0,0511
$wR_2[I \geq 2\sigma(I)]$	0,1029
R_1[svi podatci]	0,0770
wR_2[svi podatci]	0,1130
$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$/ e/Å^3	$0{,}49/-0{,}37$

§4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. O dizajnu eksperimenta i imenovanju

4.1.1. Odabir aminokiselina

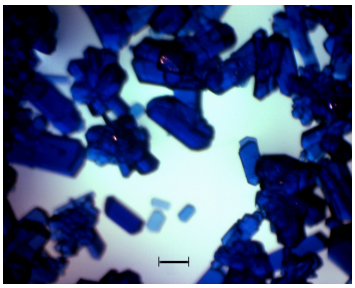
Pripravljena je serija spojeva bakra(II) s nizom odabranih aminokiselina i 4,4'-bipiridinom kao premošćujućim ligandom (tablica 3.1). Aminokiseline su odabrane iz skupa proteinogenih aminokiselina uz nekoliko iznimki. Asparaginska i glutaminska kiselina su odbačene jer se radi o dikiselinama. Dikiseline same po sebi čine odlične premošćujuće ligande i već su dobro istražene. Cistein je odbačen jer reducira bakar(II) u bakar(I). Izvede li se ta reakcija u otopini nastat će cistin, a u mehanokemijskim postupcima bakrov(II) sulfid. Arginin i lizin su odbačeni jer sadrže pozitivno nabijene bočne ogranke radi što lakšeg postizanja elektroneutralnosti u koordinacijskom polimeru.* Korišteni su i komercijalno dostupni peptidi glicilglicin i glicilglicilglicin.

Čak i uz sve iznimke preostaje nam niz aminokiselina s kojima možemo ispitati utjecaj različitih bočnih ogranaka na topologiju koordinacijskih polimera te time utvrditi potencijal ciljane sinteze spojeva sa željenim svojstvima. Alanin, valin, prolin, leucin i izoleucin daju seriju s alifatskim bočnim ogrankom čija se površina povećava redom kojim su navedeni. Treonin je površinom bočnog ogranka sličan valinu, ali mu je polarnost veća zbog prisutnosti hidroksilne skupine. Serin i homoserin slični su treoninu, zbog prisustva hidroksilne skupine, uz veću konformacijsku slobodu bočnog ogranka naspram treonina.† Tirozin, fenilalanin i triptofan imaju aromatske prstenove u bočnom ogranku zbog kojih možemo očekivati utjecaj π-interkcija na kristalno pakiranje.

4.1.2. Sinteza i kristalizacija

Svi kompleksi dobiveni su otapanjem ekvivalentnih količina bakrova(II) nitrata trihidrata i željene aminokiseline (1,0 mmol svakog reaktanta) i 0,5 mmol natrijeva hidrogenkarbonata u 15 mL destilirane vode u koju je dodano 25 mL metanolne otopine 4,4'-bipiridina (1,0 mmol). Otapanje je potpomognuto blagim zagrijavanjem otopine (ispod 60 °C). Otopina je zatim ostavljena na mirnom mjestu gdje su se kroz dva tjedna pojavili prvi kristali prikladni za analizu difrakcijom rentgenskog zračenja na monokristalnom uzorku (slika 4.1).

* U slučaju lizina bočni ogranak nije protoniran jedino kod jako visoke vrijednosti pH. † Gledajući jedino njihov zajednički torzijski kut χ_1.



Slika 4.1. Slika kristala 3D-koordinacijskog polimera dobivenog s L-prolinom.

Dobivene komplekse moguće je podijeliti u tri skupine:

- Disketni kompleksi
- 2D-dimenzijski koordinacijski polimeri
- 3D-dimenzijski koordinacijski polimeri.

Diskretni kompleksi, odnosno kompleks s histidinom koji je tridentatno vezan na metalni ion i time sprječava daljnje samoudruživanje kompleksa u 2D- ili 3D-mrežu. 2D-dimenzijski koordinacijski polimeri dobiveni su s leucinom, izoleucinom, valinom, fenilalaninom i triptofanom (tip **II**). Svi 2D-polimeri imaju istu topologiju, a sam ogranak određuje način na koji se mreže međusobno povezuju vodikovim vezama i slažu u samoj strukturi. 3D-dimenzijski koordinacijski polimeri dobiveni su s alaninom, valinom, prolinom, serinom, homoserinom, treoninom i glicilglicinom. Oni se dalje mogu podijeliti unutar skupine na tipove prema topologiji 3D-mreža (tipovi **III–VI**). Zadnju skupinu (tip **SQ**) čine 3D-koordinacijski polimeri bakra(II) s 4,4'-bipiridinom i nitratom koji ne sadrže aminokiseline. Činjenica da su istom metodom dobiveni kompleksni spojevi značajno različite stabilnosti i strukture upućuje na bitan utjecaj strukture bočnog ogranka odabrane aminokiseline na konačni produkt.

Cilj daljnjih kristalizacijskih pokusa bio je utvrditi koji još eksperimentalni parametri utječu na dimenzionalnost i topologiju ove skupine spojeva. Prvi parametar koji je ispitan bio je utjecaj otapala. Metanol je u seriji kristalizacija zamijenjen strukturno sličnim otapalima (etanol, propan-1-ol i propan-2-ol, te butan-1-ol i butan-2-ol u smjesi s metanolom u omjeru 2:1) i otapalima koja sadrže različiti omjer atoma koji su potencijalni akceptori ili donori vodikove veze kao što su *N,N*-dimetilformamid (DMF), aceton, tetrahidrofuran, glikol (MEG) i glicerol; otapala sličnog vrelišta (aceton, acetonitril). Napravljeni su i pokusi u kojima je vodena otopina bakovih(II) iona s aminokiselinom nadslojena otopinom 4,4'-bipiridina. Za nadslojavanje su korišteni metanol, etanol, aceton, tetrahidrofuran i dietil eter.

U 2D-polimerima L-leucina i L-izoleucina metanol je uspješno zamijenjen etanolom, a u strukturi D-valina s glikolom. Kod 3D-polimera dodatkom glikola, glicerola ili DMF-a u reakcijsku smjesu s L- ili D-treoninom, dobivena je serija koordinacijskih polimera iste topologije (tip **III**). Kod svih ostalih pokusa dobiveni su spojevi tipa **SQ** koji su identificirani određivanjem parametara ćelije difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu.

Starenjem svih pripravljenih spojeva u matičnici, svi kompleksi prelaze u spojeve tipa **SQ**. Pokusi starenja, tijekom koje su kristali ostavljeni u otopini pri različitim temperaturama (sobna temperatura, 20 °C i 4 °C), također su rezultirali nastankom spojeva tipa **SQ**. Činjenica da zamjena metanola etanolom ne rezultira nastankom 3D-polimera s aminokiselinama vodi k zaključku da su upravo kombinacija fizikalno-kemijskih svojstava karakterističnih za metanol bitna za nastanak željenih spojeva. Molekule metanola i etanola su strukturno jako slične, jedina razlika je jedna metilenska skupina više kod etanola. Obje molekule sadrže hidroksilnu skupinu, koja je dobar donor i akceptor vodikove veze. Alifatski dio molekula nije preveliki da bi utjecao na sposobnost miješanja otapala u svim omjerima.

4.1.3. Podjela pripravljenih spojeva u skupine temeljem topološke analize

Tijekom istraživanja određeno je 20 kristalnih struktura iz skupova podataka prikupljenih pri različitim temperaturama (100 K, 150 K i 293 K). U skoro svim slučajevima radi se o 2D-i 3D-koordinacijskim polimerima u kojima je jedna aminokiselina zamijenjena drugom, ili je koordinirana molekula otapala zamijenjena drugom molekulom otapala ili nitratnim anionom. Polimeri tipa **IV** mogu proći niz konformacijskih promjena tijekom kojih ne dolazi do pucanja koordinacijskih veza između bakrovih(II) iona, aminokiselinskih i 4,4'-bipiridinskih liganada.

Zbog toga je usporedba pojedinih kristalnih struktura, osobito u slučaju 3D-polimera, i određivanje radi li se o konformacijskim izomerima istog tipa mreže (u slučaju kad se radi o istoj aminokiselini) ili o izoretikularnim spojevima (nekoliko različitih aminokiselina) otežana. Najlakši način usporedbe jest pojednostavljenjem strukture na skup čvorova i bridova te određivanjem topološke oznake dobivenog grafa (tablica 4.1).

Tablica 4.1. Popis topoloških oznaka prema tipu dobivenog koordinacijskog polimera.

Prostorna grupa	RCSR* simbol	Schläflijev simbol	popločavanje
2D-koordinacijski polimeri			
$P2_1$	**hcb**	$\{6^3\}$	/
3D-koordinacijski polimeri			
$P3_1$	**uon**	$\{4^2.8^3.10\}$	$[4^2.8^2]+[8^2.12^2]$
$P4_122$, $P4_322$, $C222_1$	nova topologija	$\{4^2.6\}2\{4^4.6^2.8^5.10^4\}$	/
$I4_122$, $P4_222$	nova topologija	$\{4^2.6\}2\{4^4.6^7.8^3.10\}$	/
$P2_1$, $P2_12_12_1$	**sra**	$\{4^2.6^3.8\}$	$[4^2.6^2.8^2]$
$I2/a$	nova topologija	$\{6.7^4.10\}\{6^4.7.8\}$	/
$Fddd, P2_12_12_1, Ccca$	**lvt**	$\{4^2.8^4\}$	/

* baze podataka RSCR i TTD

Tablica 4.2. Broj poznatih struktura u različitim bazama podataka koje imaju istu topologiju kao i dobiveni koordinacijski polimeri s prirodnim aminokiselinama.

Tip	RSCR oznaka	Br. poznatih struktura		
		ICSD	CSD_{UKUPNO}*	CSD_{MOF}†
2D-koordinacijski polimeri				
II	**hcb**	195	61 594	4448
3D-koordinacijski polimeri				
III	**sra**	67	1007	445
V	**uon**	4	4	3 ‡
SQ	**lvt**	3	450	135

*CSD_{UKUPNO} uključuje i strukture u kojima su sekundarne građevne jedinice povezane Coulombovim silama te vodikovim i halogenskim vezama. †Podskup baze podataka CSD, CSD_{MOF}, sadrži samo koordinacijske polimere. ‡ REFKOD-ovi struktura u CSD bazi: ODONIF, ODONEB, PALJAO.

Programom TOPOSPRO analizirani su svi dobiveni koordinacijski polimeri. U matrici konektivnosti grafa dobivenoj za svaku strukturu, prvo su uklonjeni svi čvorovi koji imaju samo jedan brid.§ U sljedećem koraku su uklonjeni svi čvorovi koji imaju samo dva brida. Rezultat je graf u kojem svaki čvor predstavlja atome bakra, a bridovi između njih predstavljaju premošćujuće ligande.

Za svaki polimer određen je simbol RSCR, Schläflijev simbol te oznake popločavanja, ukoliko je to moguće (tablica 4.1). Dobivene koordinacijske polimere možemo podijeliti u šest skupina s istim čvornim simbolima, odnosno dobiveno je šest skupina polimera u kojima je način povezivanja između sekundarnih građevnih jedinica jednak.

Schläflijev simboli ne uzimaju u obzir duljine pojedinih bridova, kutove ili kiralnost, u pojedinim skupinama nalaze se i mreže različite simetrije. Zato se u nekim slučajevima radi o enantiomerima dobivenim korištenjem D- i L-aminokiseline. U drugim se pak slučajevima radi o koordinacijskim polimerima dobivenima s istom aminokiselinom, ali su torzijski kutovi među pojedinim sekundarnim građevnim jedinicama različiti, tj. radi se o konformacijskim izomerima iste mreže. Kristalne strukture dobivenih polimera su zatim temeljem topološke

§ U ovom trenutku su čvorovi predstavljaju atome, a bridovi veze.

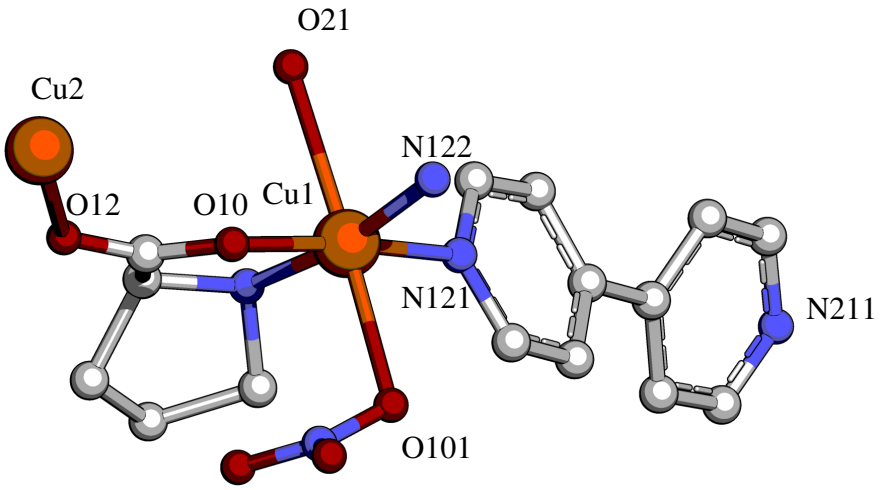
analize podijeljene u tipove **I-VI**, a koordinacijski polimeri bez aminokiselina svrstani su u zadnju skupinu **SQ**.

Pretraživanjem baze podataka RSCR (tablica 4.2) utvrđeno je da su već poznati koordinacijski polimeri tipa **II**, **III** i **V**, dok ostali predstavljaju posve nove topološke tipove. Najzastupljenija topologije je topologija tipa **II**, odnosno **hcb** koju još možemo nazvati i Šubnikovljevom mrežom, a karakterizira je lako prepoznatljiv motiv pčelinjeg saća. Najviša simetrija topologije tipa **hcb** jest $p6mm$ u 2D-prostoru ili $P6/mmm$ u 3D-prostoru. Ima samo jedan tip čvora koji je povezan ostalima s tri brida, a Schläflijev simbol je $\{6^3\}$. Sljedeća najzastupljenija topologije je **sra**, s jednim tipom čvora i tri tipa bridova, te topologija tipa **uon** s jednim tipom čvora i dva tipa brida. Za topologiju tipa **sra** može se opisati i popločavanje, odnosno podskup čvorova i bridova koji zatvaraju mnogokut. Ponavljanjem tog mnogokuta u 3D-prostoru dobivamo početni graf. Mnogokuti mogu dijeliti različiti broj bridova, čvorova i ploha, ovisno o topologiji pojedinog grafa. Za spojeve tipa **II** možemo odrediti motiv popločavanja samo u dvije dimenzije ukoliko samo kovalentne i koordinacijske veze svedemo na bridove. Ako dodamo bridove koji bi povezivali atome bakra iz susjednih slojeva koji su međusobno povezani nizom vodikovih veza preko molekula otapala, topologija postaje jednaka tipu **III**.

U dobivenom skupu kristalnih struktura opažen je trend da su spojevi koji pripadaju već poznatim topologijama znatno stabilniji od ovih novootkrivenih, odnosno topologije za koje možemo definirati popločavanje svođenjem kovalentnih, kooridinacijskih i vodikovih veza između atoma koje je moguće modelirati iz podataka dobivenih difrakcijom rentgenskog zračenja na monokristalnom uzorku daju stabilnije strukture od onih koje možemo svesti na otvorene periodičke grafove. S druge strane kod mreže koje možemo svesti na otvorene periodičke grafove vjerojatnije daju konformacijske izomere. Takvi koordinacijski polimeri lakše gube otapalo, što uzrokuje ubrzani raspad i bitno otežava samu analizu i identifikaciju.

4.1.4. Utjecaj promjene sintetskog postupka na topologiju dobivenog koordinacijskog polimera

Iako se pojedini tipovi dobivenih koordinacijskih spojeva razlikuju po stehiometrijskim omjerima pojednih komponenti, svi su dobiveni istom metodom priprave. Korištenjem različitih omjera početnih reaktanata, čak i onih koji odgovaraju omjerima prisutnim u formulskoj jedinki polimera željene topologije, nije nužno rezultiralo nastajanjem ciljanog spoja. Štoviše, povećanje omjera 4,4'-bipiridina uvijek je rezultiralo nastajanjem polimera tipa **SQ** u kojima aminokiselina uopće nije bila građevna jedninica. Povećanjem omjera aminokiseline u reakcijskoj smjesi nastajali kompleksni spojevi $[Cu(AA)_2]$ tipa. Sastav svih



Slika 4.2. Način označavanja za nevodikovih atoma na primjeru sekundarne građevne jedinice koordinacijskog polimera s L-prolinom.

dobivenih spojeva provjeren je difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu, određivanjem parametara jedinične ćelije i usporedbom s već poznatim strukturama.

Neki tipovi dobivenih kooridnacijskih polimera pokazali su se iznimno labilnima. Vađenjem kristala iz matičnice došlo je do njihova raspada i/ili gubitka kristalne strukture. Čuvanjem kristala 3D-koordinacijskih polimera u matičnici dulje vrijeme oni s prelazili u spojeva tipa **SQ** kod svih aminokiselina osim treonina. U slučaju treonina, i kod L-i kod D-izomera, koordinacijski polimera tipa **IV** prelaze u tip **III**. Duže izlaganje svjetlu ili temperaturama višim od 120 °C rezultiralo je promjenom boje u tamno zelenu i kasnije crnu koja je objašnjena nastankom bakrova(II) oksida.

4.1.5. Imenovanje atoma unutar kristalne strukture

Svi atomi bakra (Cun) u asimetričnoj jedinki su imenovani cijelim brojevima počevši od $n = 1$. Oznake svih atoma aminokiseline koja je kelatno vezana na atom bakra počinju s oznakom elementa i brojem atoma bakra, primjerice Cu1. Atomi ugljika Cunm su zatim imenovani brojevima $m = 0, 1, 2\ldots$ i $n = 1, 2\ldots$, gdje je n oznaka atoma bakra, a m broj atoma ugljika u glavnom lancu aminokiseline. Prvi atom u lancu je atom ugljika karboksilne skupine i on je označen kao C10.

Slijedi C_α atom ugljika s oznakom C11, C_β s oznakom C12, itd. N_α dušikov atom nosi oznaku N11 jer je kovalentno vezan na C11 i koordiniran na Cu1. Kako karboksilne skupine u pravilu premošćuju dva atoma bakra, atomi kisika iste skupine su imenovani kao O10 i O12, gdje su Cu1 i Cu2 oznake atoma bakra. Cu1 je atom bakra na koji je aminokiselina bidentatno koordinirana, a Cu2 atom bakra koji se veže na drugi atom kisika karboksilne skupine. Na

sličan način su imenovani i atomi nitratnog iona, N100, O101, O102 i O103, gdje je O101 koordiniran na Cu1. Oznake atoma 4,4'-bipiridina sadrže tri znamenke. Na prvom mjestu je broj atoma bakra na koje je piridinski atom dušika vezan, a na drugom je broj drugog atoma bakra s kojim je ligand povezan. Atomi ugljika su zatim označeni s ta dva broja, a treći je između 0 i 9. Primjerice, ako 4,4'-bipiridin premošćuje Cu1 i Cu2, atomi N_{py} imat će oznake N120 i N210, a atomi ugljika bit će označeni kao C120, C121, ..., C129. Koordinirane otapale, poput molekula vode, imenovana su kao i nitratni anioni. Nekoordinirane molekule otapala imenovane su na sličan način, a kao referentna oznaka je korišten nevodikov atom koji je donor ili akceptor najvećeg broja vodikovih veza.

Konzistentna i netradicionalna shema imenovanja potrebna je jer iz strukture asimetrične jedinice u kojoj se nalazi više od jednog atoma bakra često nije jasno na koji se atom bakra veže premošćujući ligand.

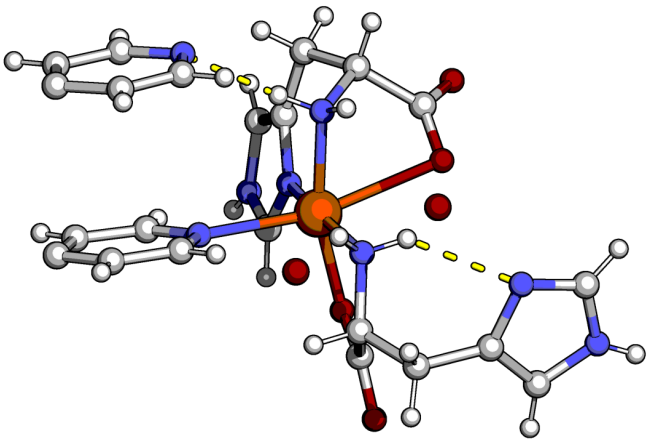
4.2. Diskretni dimerni kompleks bakra(II) s L-histidinom i 4,4'-bipiridinom

Jedini diskretni kompleks bakra(II) i 4,4'-bipiridina dobiven je s L-histidinom. Ovaj spoj kristalizira u prostornoj grupi $P2_1$ kao hidrat kokristala kompleksa s molekulom 4,4'-bipiridina, kemijske formule $[Cu_2(L\text{-His})_4(\mu\text{-}\mathbf{bpy})] \cdot \mathbf{bpy} \cdot 3\,H_2O$. Kristalna struktura ovog spoja određena je na 293 K. U asimetričnoj jedinki histidinskog kompleksa nalazi se pola formulske jedinke, odnosno pola jedinke kompleksnog dimera, pola molekule 4,4'-bipiridina te tri polovine molekule vode (slike 4.3a i 4.3b). Atom bakra(II) oktaedarski je koordiniran s izraženim Jahn-Tellerovim efektom na duljine veza aksijalnih liganada (tablica 4.3).

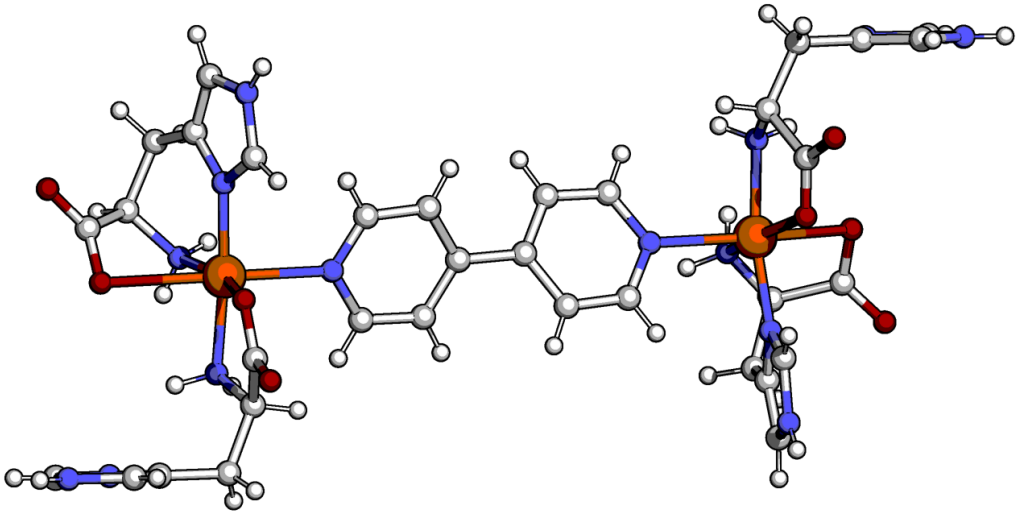
Diedarski kutovi između ravnina u kojima leže piridinski prstenovi koordinirane (34,7°) i nekoordinirane (28,2°) molekule 4,4'-bipiridina bitno se ne razlikuju, ali zato znatno odstupaju od prosječne vrijednosti u bazi CSD (3,14°). Bočni ogranak bidentatno koordiniranog histidinskog aniona povezan je vodikovom vezom s N_α amino-skupine istog liganda (slika 4.3a). Amino-skupina N_α tridentatno vezanog histidina tvori vodikovu vezu s atomom dušika N_{py} kokristalizirane molekule 4,4'-bipiridina. Takvi supramolekulski dimeri kompleksa i 4,4'-bipiridina povezuju se u 3D-mrežu vodikovim vezama. Imidazolni atomi dušika bočnog ogranka histidina su donori, a nekoordinirani atomi kisika karboksilatnih skupina susjednih kompleksa i molekule kristalizacijske vode su akceptori vodikove veze. Molekule vode također se povezuju vodikovim vezama u lance od po tri jedinke, a svaki trimer okružuje po četiri dimerna kompleksa (slika 4.6).

Tablica 4.3. Duljine veza između atoma bakra(II) i koordinirajućih atoma liganada.

Koordinirajući atom (L)	d(Cu, L) / Å
aksijalni ligandi	
N1	2,384(5)
O4	2,563(4)
ekvatorijalni ligandi	
O1	2,003(4)
N5	2,021(5)
N4	2,019(5)
N2	1,980(5)



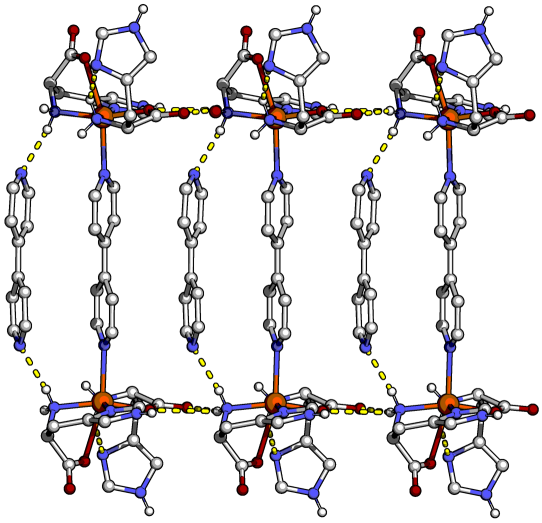
a)



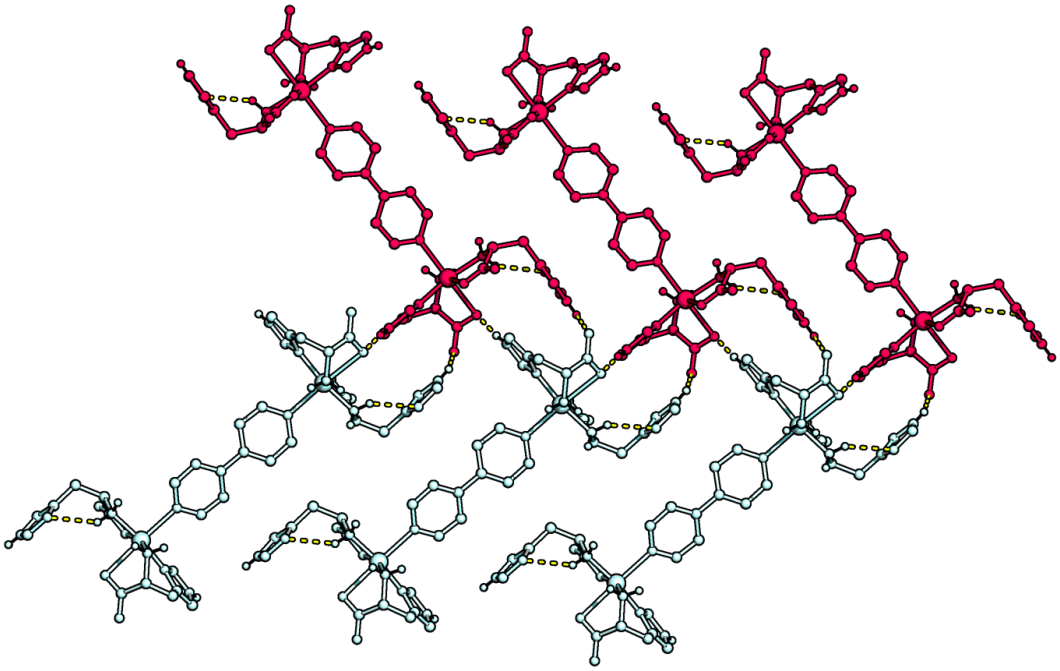
b)

Slika 4.3. Prikaz **a)** asimetrične jedinka kompleksa bakra(II) s L-histidinom i **b)** strukture dimera (atomi vodika izostavljeni su s prikaza molekula vode). Vodikove veze između 4,4'-bipiridina i kompleksa, te bočnog ogranka i kompleksa u asimetričnoj jedinki prikazane su žutim crticama.

Opis mreže vodikovih veza možemo pojednostavniti ako promatramo kako se međusobno povezuju samo jedinke kompleksa bakra(II) unutar kokristala. Gledano duž kristalografske osi *b*, supramolekulski dimeri kompleksa i 4,4'-bipiridina povezuju se vodikovim vezama u lance koji nalikuju ljestvama (slika 4.4a). Ti se lanci dalje međusobno povezuju vodikovim vezama u motiv riblje kosti duž kristalografske osi *a* (slika 4.4b). Na slici 4.5 može se vidjeti da se molekule 4,4'-bipiridina ne poklapaju, već su posmaknute. Nekoordinirane molekule 4,4'-bipiridina zakrenute su za 14° u odnosu na koordinirane molekule 4,4'-bipiridina u lancu.

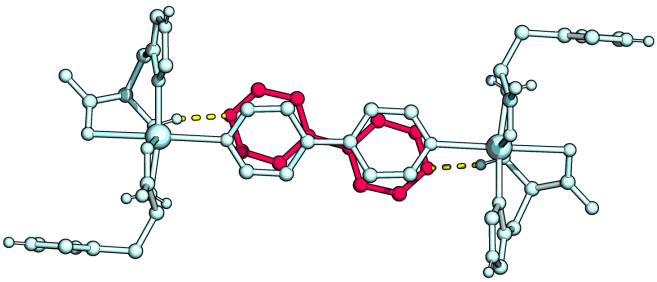


a)

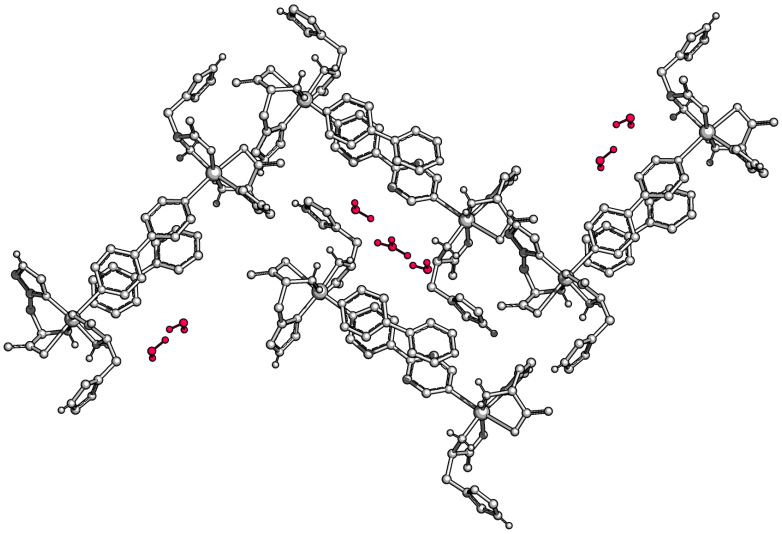


b)

Slika 4.4. Prikaz pakiranja **a)** duž i **b)** okomito na kristalografsku os *b*. Supramolekulski kompleksi povezuju se u lance koji nalikuju ljestvama. Kompleksi se međusobno povezuju vodikovim vezama u motiv riblje kosti okomito na kristalografsku os *b*. Dimeri su označeni različitim bojama radi jasnoće prikaza. Nekordinirane molekule 4,4'-bipiridina izostavljene su s prikaza pakiranja na slici **b)**.



Slika 4.5. Prikaz posmaka između molekula 4,4'-bipiridina (crveno) i premošćujućeg 4,4'-bipiridina (svijetloplavo) u kompleksu duž kristalografske osi *a*. Žutom bojom naznačene su vodikove veze između premošćujuće i nekooridnirane molekule 4,4'-bipiridina.



Slika 4.6. Prikaz slaganja molekula vode (crveno) šupljine između molekula kompleksa i nekoordiniranih molekula 4,4'-bipiridina (bijelo) u kristalnoj strukturi histidinskog kompleksa. Vodikovi atomi koji nisu vezani na atome donore vodikove veze nisu prikazani zbog jasnoće prikaza.

Udaljenost ravnina piridinskih prstenova koordinirane i nekoordinirane jedinke liganda iznosi 3,52 Å, dok ona između susjednih supramolekulskih dimera iznosi 3,38 Å. U drugom slučaju kod kontakta između dva supramolekulska dimera, udaljenost je kraća od zbroja van der Waalsovih radijusa ugljikovih atoma, i to samo za 0,03 Å. Obje su udaljenosti prevelike da bi kotakt između njih nazvali π-interakcijama. Uzrok takvog pakiranja vjerojatnije je kombinacija steričkih efekata potpomognuta prikladnim položajem potencijalnih donora vodikovih veza. Prostorna građa molekule 4,4'-bipiridina je takva da lijepo pristaje u šupljinu između dvije molekule dimera, te se tako postiže gusto pakiranje. Broj molekula vode u kristalnoj strukturi također je određen steričkim efektima, odnosno u preostale šupljine između molekula kompleksa i 4,4'-bipiridina stanu po tri molekule vode (slika 4.6).

4.3. Dvodimenzijski koordinacijski polimeri bakra(II) s aminokiselinama i 4,4'-bipiridinom

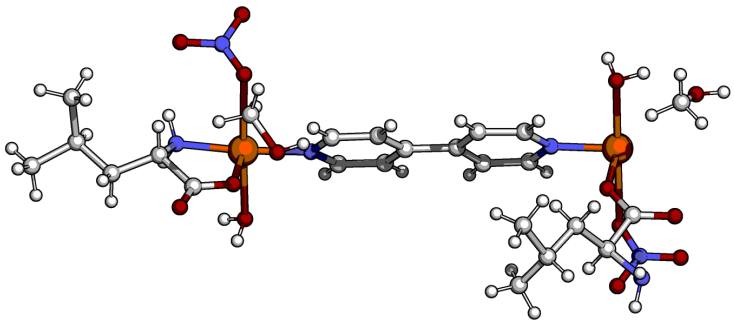
Dvodimenzijski koordinacijski polimeri bakra(II) s L-leucinom, L-izoleucinom, i D-valinom kristaliziraju u monoklinskom sustavu u prostornoj grupi $P2_1$ (tablica 4.4). Sekundarna građevna jedinica ista je kod svih dobivenih koordinacijskih polimera (slika 4.7). Svaki atom bakra(II) bidentatno je koordiniran s jednom aminokiselinom preko atoma kisika karboksilatne i atoma dušika α-amino-skupine. U *trans*-položaju naspram karboksilatne skupine nalazi se atom kisika iz druge sekundarne građevne jedinice koji pripada karboksilatnoj skupini aminokiseline koordinirane na drugi atom bakra(II). Na taj način nastaju lanci atoma bakra(II) premoštenih karboksilatnim skupinama duž jedne osi.

Tablica 4.4. Popis opisanih 2D-koordinacijskih polimera s pripadnim oznakama, formulskim jedinkama i prostornim grupama.

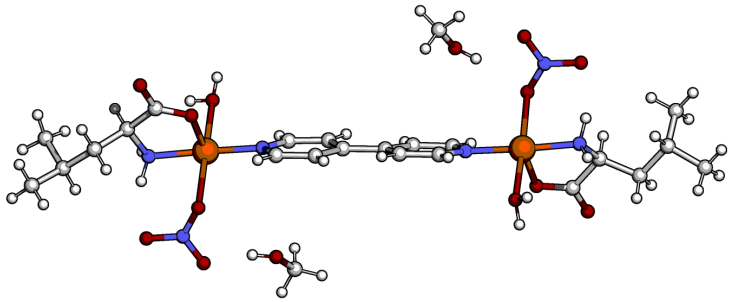
Oznaka	Formulska jedinka	Prostorna grupa
$\mathbf{II}^{293}_{\text{D-Val}}$	$[Cu_2(NO_3)(\text{D-Val})_2(\mathbf{bpy})(MEG)_2]NO_3$	
$\mathbf{II}^{293}_{\text{L-Leu}}$ $\mathbf{II}^{100}_{\text{L-Leu}}$	$[Cu_2(NO_3)(\text{L-Leu})_2(\mathbf{bpy})(H_2O)_2]NO_3 \cdot H_2O \cdot ROH^a$	$P2_1$
$\mathbf{II}^{293}_{\text{L-Ile}}$ $\mathbf{II}^{100}_{\text{L-Ile}}$	$[Cu_2(\text{L-Ile})_2(NO_3)_2(\mathbf{bpy})(H_2O)_2] \cdot H_2O \cdot ROH^a$	
$\mathbf{II}^{293}_{\text{L-Trp}}$	$[Cu_2(NO_3)_2(\text{L-Trp})_2(\mathbf{bpy})(H_2O)_2]$	$P2_12_12_1$
$\mathbf{II}^{100}_{\text{L-Phe}}$	$[Cu_2(NO_3)_2(\text{L-Phe})_2(\mathbf{bpy})(H_2O)_2]$	

[a] R = Me, Et

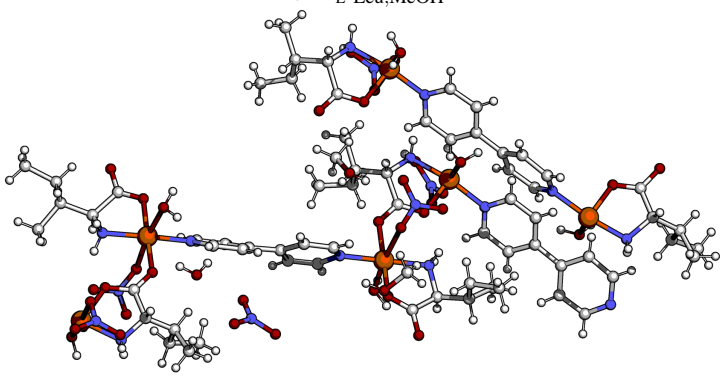
Ti su lanci naizmjenično premošteni bipiridinskim ligandima, koji su koordinirani u *trans*-položaju naspram atoma dušika amino-skupine (slika 4.8). Tako nastaje mreža šesterokuta izduženih duž osi na kojoj leži 4,4'-bipiridininski ligand. U implementaciji grafa u Euklidskom prostoru (slika 4.8g) položaj čvorova odgovara položaju atoma bakra(II), kratki bridovi odgovaraju karboksilatnim mostovima, a dugački 4,4'-bipiridinskim mostovima.



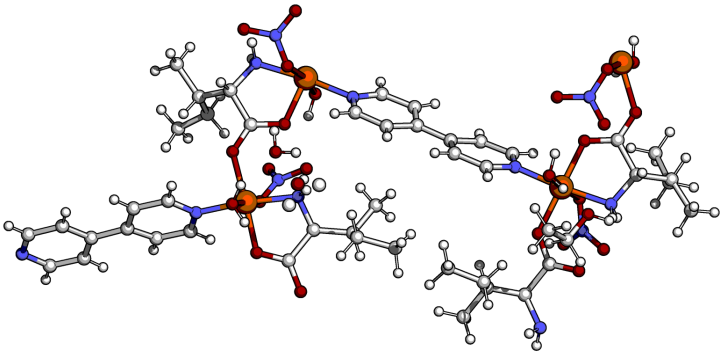
a) $\mathbf{II}^{293}_{\text{L-Leu,MeOH}}$



b) $\mathbf{II}^{100}_{\text{L-Leu,MeOH}}$

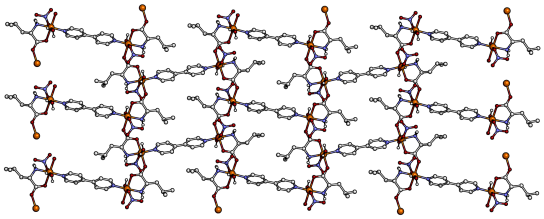


c) $\mathbf{II}^{100}_{\text{L-Ile,MeOH}}$

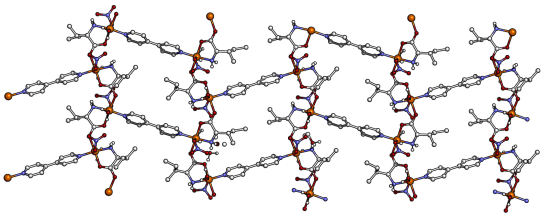


d) $\mathbf{II}^{100}_{\text{L-Leu,EtOH}}$

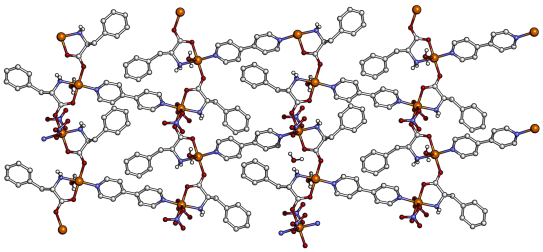
Slika 4.7. Asimetrične jedinice niskotemperaturnih solvata 2D-koordinacijskih polimera s L-leucinom i L-izoleucinom.



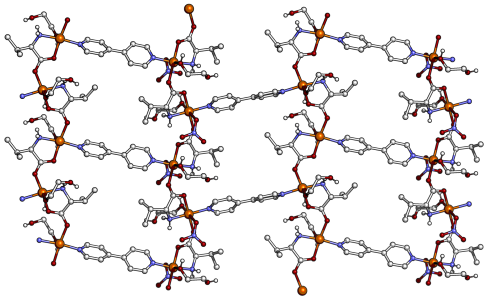
a) $\mathbf{II}^{100}_{\text{L-Leu}}$



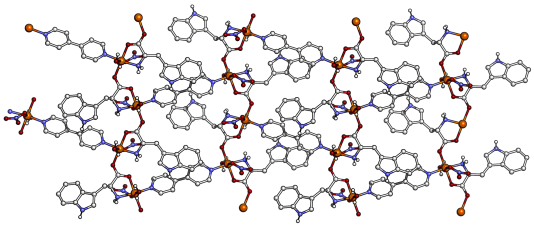
b) $\mathbf{II}^{100}_{\text{L-Ile}}$



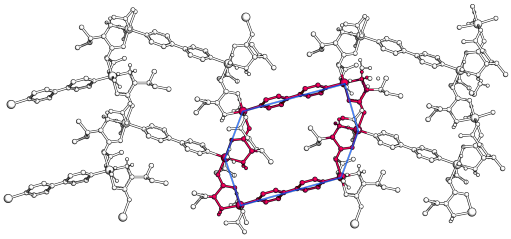
c) $\mathbf{II}^{100}_{\text{L-Phe}}$



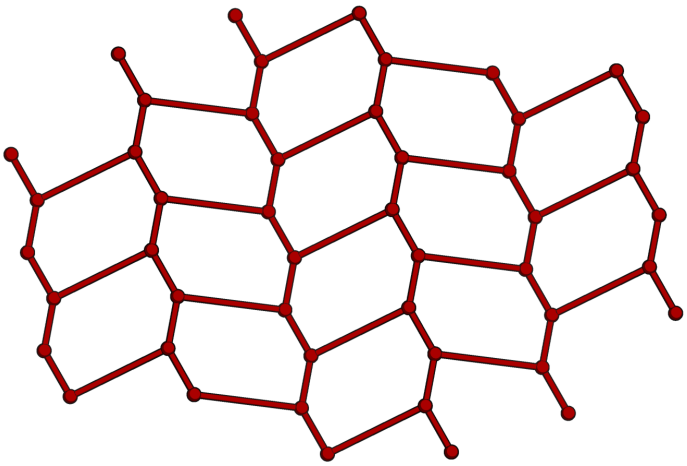
d) $\mathbf{II}^{100}_{\text{D-Val}}$



e) $\mathbf{II}^{100}_{\text{L-Trp}}$



f) Motiv saća prikazan na primjeru spoja $\mathbf{II}^{100}_{\text{L-Ile}}$.



g)

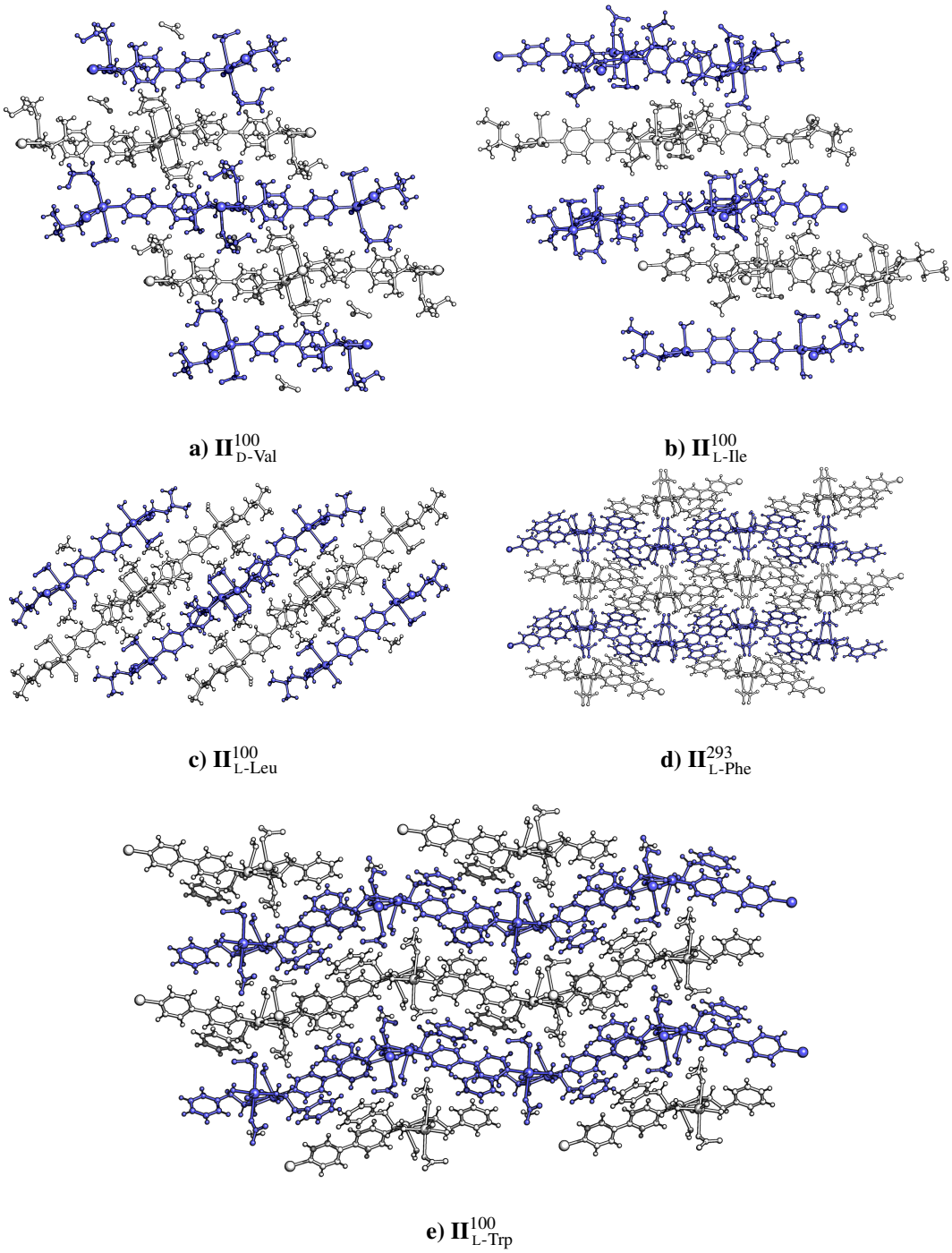
Slika 4.8. Koordinacijske mreže polimera tipa **II**. Na prikazu implementacije grafa topologije **hbc** u Euklidskom prostoru **g)** čvorovi su prikazani kuglicama, a bridovi štapićima.

U aksijalnim položajima monodentatno je kooridiniran nitratni ion, a nasuprot njega je molekula vode ili, u slučaju strukture s D-valinom, molekula glikola. Jedina iznimka je struktura s L-fenilalaninom u kojoj se u karboksilatnom lancu izmjenjuju atomi bakra(II) s po dva koordinirana nitratna iona i oni s jednom koordiniranom molekulom vode i udaljenijim nitratnim ionom iz susjednog sloja. Duljina veze metal–koordinirajući atom aksijalnog liganda bitno se razlikuje kod ta dva atoma bakra(II); raspon duljine veze iznosi od 2,36 do 2,54 Å za atom bakra(II) s dva koordinirana nitratna iona i molekulu vode. S druge strane, duljina veze između atoma bakra(II) i atoma kisika slabo koordiniranog nitratnog iona iznosi 2,90 Å što je samo 0,02 Å kraće od zbroja njihovih van der Waalsovih polumjera. U svim strukturama u lancu karboksilata izmjenjuju se dva tipa kelatnog prstena kojim je aminokiselina vezana na atom bakra. U prvom slučaju radi se o planarnom kelatnom prstenu, dok je u drugom slučaju prsten u konformaciji polu-stolice. Atomi bakra su u pravilu udaljeni od ekvatorijalne ravnine za manje od 0,10 Å, s tim da je udaljenost veća u slučajevima kada je kelatni prsten planaran.

U asimetričnoj jedinici nalaze se po dva atoma bakra, dva aminokiselinska aniona, jedna molekula 4,4'-bipiridina, dva nitratna iona i barem dvije molekule otapala u svim slučajevima osim kod struktura s L-izoleucinom. Strukture etanolnog i metanolnog solvata koordinacijskog polimera s L-izoleucinom dobivenih iz skupova podataka prikupljenih pri 100 K imaju četiri i šest atoma bakra u asimetričnoj jedinici. Isti spojevi čije su strukture riješene iz skupova podataka prikupljenih pri sobnoj temperaturi imaju po dva atoma bakra u asimetričnoj jedinici, i ne odstupaju od ostalih struktura 2D-koordinacijskih polimera. Ovu razliku pripisujemo činjenici da je L-izoleucin jedina aminokiselina iz ove serije s dva kiralna ugljikova atoma. Pri niskoj temperaturi dolazi do uređenja molekula gostiju, a time je i bočni ogranak L-izoleucina više lokaliziran. Na slici 4.10 možemo vidjeti razliku u konformaciji bočnih ogranaka L-leucina i L-izoleucina, a na slikama od 4.7b do 4.7d prikazane su asimetrične jedinice niskotemperaturnih struktura 2D-koordinacijska polimera.

Na slici 4.9 prikazan je bočni presjek slojeva 2D-mreža. Jasno se vidi podjela na skoro planarne mrže kod aminokiselina s alifatskim bočnim ograncima, dok su one s aromatskim skupinama naborane. U njima postoje kratki kontakti ($-0{,}06$ Å kod $\mathbf{II}^{100}_{\text{L-Trp}}$ i $-0{,}03$ Å kod $\mathbf{II}^{293}_{\text{L-Phe}}$) između slojeva preko aromatskih prstena bočnih ogranaka u jednom sloju i 4,4'-bipiridinskim ligandima u drugom. Oni pak nisu koplanarni već su pod malim kutom koji u slučaju $\mathbf{II}^{100}_{\text{L-Phe}}$ iznosi 20,2°, kod $\mathbf{II}^{100}_{\text{L-Trp}}$ 10,0°. Diedarski kutovi između dva prstena 4,4'-bipiridinskog liganda navedeni su u tablici 4.5.

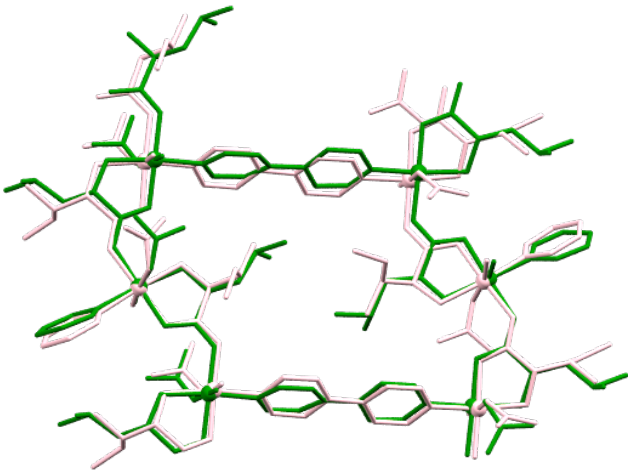
Udaljenosti između slojeva su slične kod svih struktura, kao posmak duž smjera karboksilatnih mostova. Male varijacije u udaljenosti među slojevima i posmaku pripisujemo



Slika 4.9. Prikaz slojeva u 2D-koordinacijskim polimerima sa svakom pojedinom aminokiselinom. Slojevi su prikazani naizmjenično bijelom i plavom bojom.

Tablica 4.5. Torzijski kutovi između prstenova koje zatvaraju sekundarne građevne jedinice u pojedinim strukturama mreža tipa **II**.

Struktura	Torzijski kut/°
$\mathbf{II}^{100}_{\text{L-Trp}}$	23,6
$\mathbf{II}^{293}_{\text{L-Phe}}$	26,1
$\mathbf{II}^{100}_{\text{D-Val}}$	0,2
$\mathbf{II}^{100}_{\text{L-Leu}}$	0,3
$\mathbf{II}^{100}_{\text{L-Ile}}$	0,9
	0,51
$\mathbf{II}^{293}_{\text{L-Leu}}$	0,3



Slika 4.10. Prikaz sekundarne građevne jedinice $\mathbf{II}^{100}_{\text{L-Leu}}$ (ružičasto) i $\mathbf{II}^{100}_{\text{L-Ile}}$ (zeleno) 2D-koordinacijskih polimera. Atomi bakra prikazani su kuglicama, dok su veze između svih ostalih atoma prikazane štapićima. Atomi vodika izostavljeni su zbog jasnoće prikaza.

različitom broju i veličini molekula otapala koje se nalaze između slojeva ili su koordinirane na atome bakra u aksijalnom položaju. Slojevi su međusobno povezani vodikovim vezama između nitratnih iona i molekula otapala, u kojoj svaki nitrat sudjeluje kao akceptor za dvije vodikove veze, po jedna za svaki nekoordinirani atom kisika . Jedna od tih vodikovih veza je s koordiniranom molekulom otapala iz susjednog sloja, a druga varira između slobodne molekule otapala, molekule otapala koordinirane na susjedni atom bakra(II) ili amino-skupine koja je vezana na isti atom bakra kao i nitrat. Razmak je najmanji kod $\mathbf{II}^{100}_{\text{L-Leu}}$ (6,58 Å), a slični su i kod kod $\mathbf{II}^{100}_{\text{L-Ile}}$ (6,81 Å), $\mathbf{II}^{293}_{\text{D-Val}}$ (6,63 Å) i $\mathbf{II}^{293}_{\text{L-Phe}}$ (6,60 Å). Najveći razmak između slojeva prisutan je kod $\mathbf{II}^{100}_{\text{L-Trp}}$ i iznosi 7,23 Å.

4.4. Trodimenzijski koordinacijski polimeri bakra(II) s aminokiselinama i 4,4'-bipiridinom

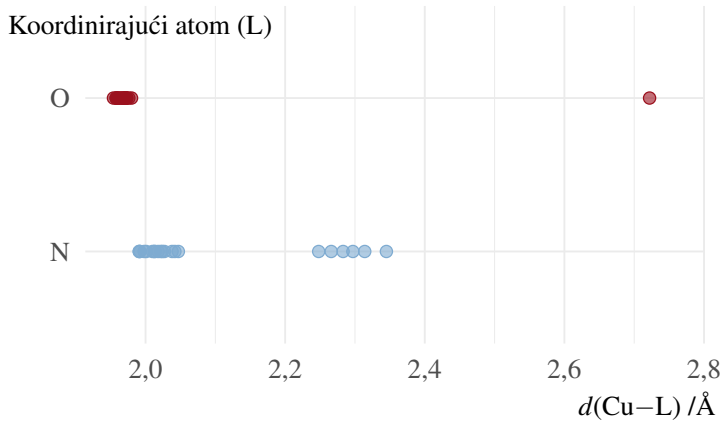
Popis pripravljenih 3D-koordinacijskih polimera se nalazi u tablici 4.6.

Tablica 4.6. Popis dobivenih kristalnih struktura dobivenih 3D-koordinacijskih polimera s pripadnim oznakama, formulskih jedinki i prostornih grupa (PG).

Oznaka	Formulska jedinka	PG
$\mathbf{III}^{293}_{\text{L-Thr,DMF}}$ $\mathbf{III}^{100}_{\text{L-Thr,DMF}}$	$[Cu_2(NO_3)_2(\text{L-Thr})_2(\mathbf{bpy})_2(NO_3)]NO_3 \cdot 2\,DMF \cdot 2\,H_2O$	$P2_1$
$\mathbf{III}^{293}_{\text{L-Thr,MEG}}$ $\mathbf{III}^{100}_{\text{L-Thr,MEG}}$	$[Cu_2(NO_3)_2(\text{L-Thr})_2(\mathbf{bpy})_2(NO_3)]NO_3 \cdot 2\,MEG \cdot 2\,H_2O$	$P2_12_12_1$
$\mathbf{IVa}^{293}_{\text{L-Ala}}$	$[Cu_3(\text{L-Ala})_2(\mathbf{bpy})_4](NO_3)_4 \cdot xH_2O$	
$\mathbf{IVa}^{100}_{\text{L-Ser}}$	$[Cu_3(\text{L-Ser})_2(\mathbf{bpy})_4](NO_3)_4 \cdot xH_2O$	$P4_322$
$\mathbf{IVa}^{293}_{\text{L-Thr}}$	$[Cu_3(\text{L-Thr})_2(\mathbf{bpy})_4](NO_3)_4 \cdot xH_2O$	
$\mathbf{IVa}^{293}_{\text{L-Val}}$	$[Cu_3(\text{L-Val})_2(\mathbf{bpy})_4](NO_3)_4 \cdot xH_2O$	
$\mathbf{IVa}^{293}_{\text{L-Thr}}$	$[Cu_3(\text{L-Thr})_2(\mathbf{bpy})_4](NO_3)_4 \cdot xH_2O$	$C222_1$
$\mathbf{IVa}^{100}_{\text{D-Ser}}$	$[Cu_3(\text{D-Ser})_2(\mathbf{bpy})_4](NO_3)_4 \cdot xH_2O$	$P4_122$
$\mathbf{IVa}^{100}_{\text{D-Val}}$	$[Cu_3(\text{D-Val})_2(\mathbf{bpy})_4](NO_3)_4 \cdot xH_2O$	
$\mathbf{IVb}^{100}_{\text{L-Ser}}$	$[Cu_3(\text{L-Ser})_2(\mathbf{bpy})_4](NO_3)_4 \cdot xH_2O$	$P4_222$
$\mathbf{IVb}^{100}_{\text{L-Thr}}$	$[Cu_3(\text{L-Thr})_2(\mathbf{bpy})_4](NO_3)_4 \cdot xH_2O$	
$\mathbf{IVb}^{293}_{\text{L-Ser}}$	$[Cu_3(\text{L-Ser})_2(\mathbf{bpy})_4](NO_3)_4 \cdot xH_2O$	
$\mathbf{IVb}^{100}_{\text{L-Ser}}$	$[Cu_3(\text{L-Ser})_2(\mathbf{bpy})_4](NO_3)_4 \cdot xH_2O$	$I4_122$
$\mathbf{IVb}^{293}_{\text{L-hSer}}$	$[Cu_3(\text{L-hSer})_2(\mathbf{bpy})_4](NO_3)_4 \cdot xH_2O$	
$\mathbf{V}^{293}_{\text{L-Pro}}$ $\mathbf{V}^{100}_{\text{L-Pro}}$	$[Cu(NO_3)(\text{L-Pro})(\mathbf{bpy})] \cdot xH_2O$	$P3_1$
$\mathbf{VI}^{293}_{\text{GlyGly}}$	$[Cu_4(\text{GlyGly})(NO_3)_2(\mathbf{bpy})_4(H_2O)_4]NO_3 \cdot xH_2O$	$I2/a$
$\mathbf{SQ}^{150}_{Fddd}$		$Fddd$
$\mathbf{SQ}^{100}_{Pbcn}$	$[Cu(\mathbf{bpy})_2(H_2O)_2](NO_3)_2 \cdot xH_2O$	$Pbcn$
$\mathbf{SQ}^{100}_{P2_12_12_1}$		$P2_12_12_1$
$\mathbf{SQ}^{100}_{Ccca}$		$Ccca$

*4.4.1. Kristalna struktura, pakiranje i topološka analiza koordinacijskih polimera tipa **III***

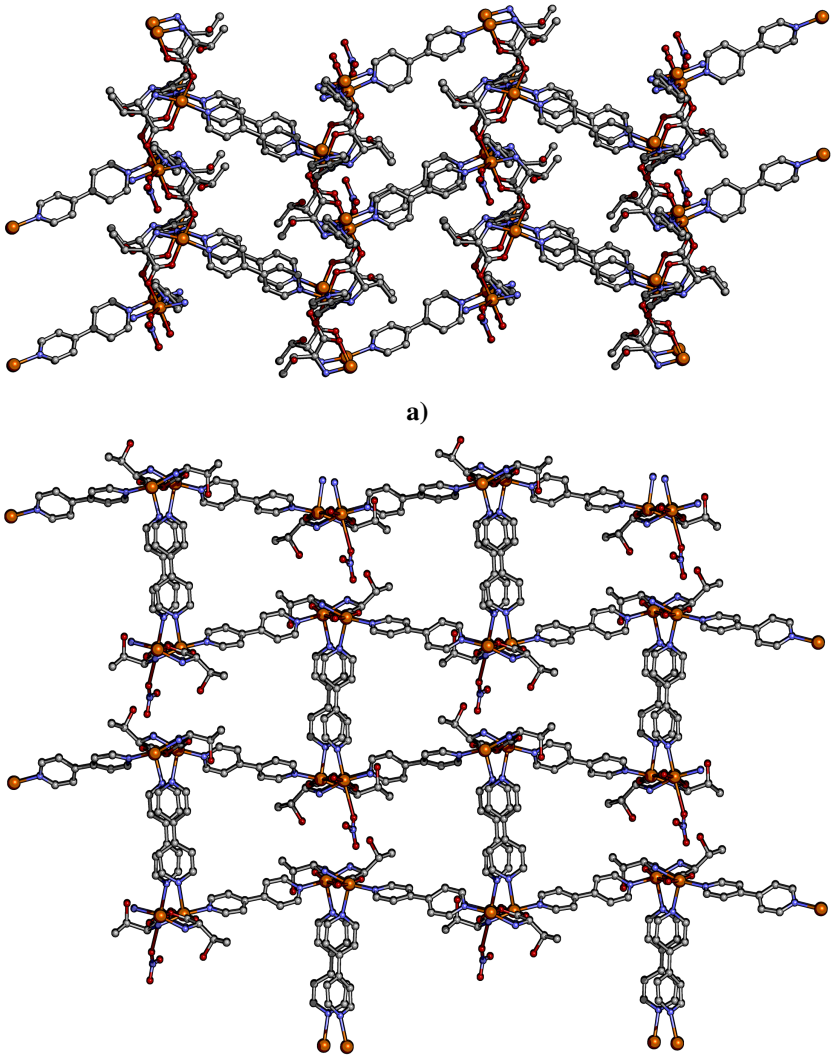
Koordinacijski polimeri tipa **III** dobiveni su jedino s L- i D-treoninom kao termodinamički produkt pokusa kristalizacije. Njihova stehiometrija jednaka je stehiometrijskom omjeru reaktanata korištenih u sintezi (1:1:1). Kristaliziraju u rompskom i monoklinskom kristalnom sustavu u prostornim grupama $P2_12_12_1$ i $P2_1$, ovisno o smjesi otapala koja su korištena. Kristali dobiveni iz smjese metanola, vode i glikola ili glicerola kristaliziraju u prostornoj grupi $P2_12_12_1$, a oni dobiveni iz smjese vode, metanola i *N,N*-dimetilformamida u prostornoj grupi $P2_1$ (slika 4.14). Svaki atom bakra koordiniran je na identičan način s jako izraženim asimetričnim Jahn-Tellerovim efektom (slika 4.11). U ekvatorijalnoj ravnini kelatno je vezan treoninski anion. U *trans*-položaju naspram amino- skupine vezan je jedan od premošćujućih 4,4'-bipiridinskih liganada, a naspram atoma kisika karboksilatne skupine vezan je atom kisika karboksilatne skupine treonina vezanog na susjedni atom bakra.



Slika 4.11. Prikaz raspršenja duljina veza između bakrovih(II) atoma i koordiniranih atoma liganada koordiniranih u skupu kristalnih struktura koordinacijskih polimera tipa **III**.

Takve sekundarne građevne jedinice zatim se međusobno povezuju u 2D-mrežu šesterokuta kakvu možemo naći i u skupini spojeva tipa **II** (slika 4.12). Glavna razlika između spojeva tipa **II** i **III** jest u vrsti aksijalnih liganada. Na svaki atom bakra u aksijalnom položaju vezan je još jedan premošćujući 4,4'-bipiridinski ligand, preko kojeg se susjedni slojevi šesterokuta povezuju u 3D-koordinacijski polimer. Svi 4,4'-bipiridinski ligandi vezani na atome bakra(II) iz istog slijeda karboksilatnih mostova orijentirani su u istom smjeru. Susjedni karboksilatni mostovi pak imaju aksijalne 4,4'-bipiridinske ligande orijentirane u suprotnim smjerovima (slika 4.12). Iako treonin ne sadrži aromatski bočni ogranak, konformacija slojeva šesterokuta više nalikuje onoj od spojeva $\mathbf{II}^{293}_{\text{L-Phe}}$ i $\mathbf{II}^{100}_{\text{L-Trp}}$ s naboranim

slojevima nego $\mathbf{II}^{100}_{\text{L-Leu}}$ ili $\mathbf{II}^{100}_{\text{L-Ile}}$ s planarnim slojevima. Razlog tome jest u nitratim anionima kooridiniranim na drugom aksijalnom položaju u koordinacijskoj sferi atoma bakra(II).



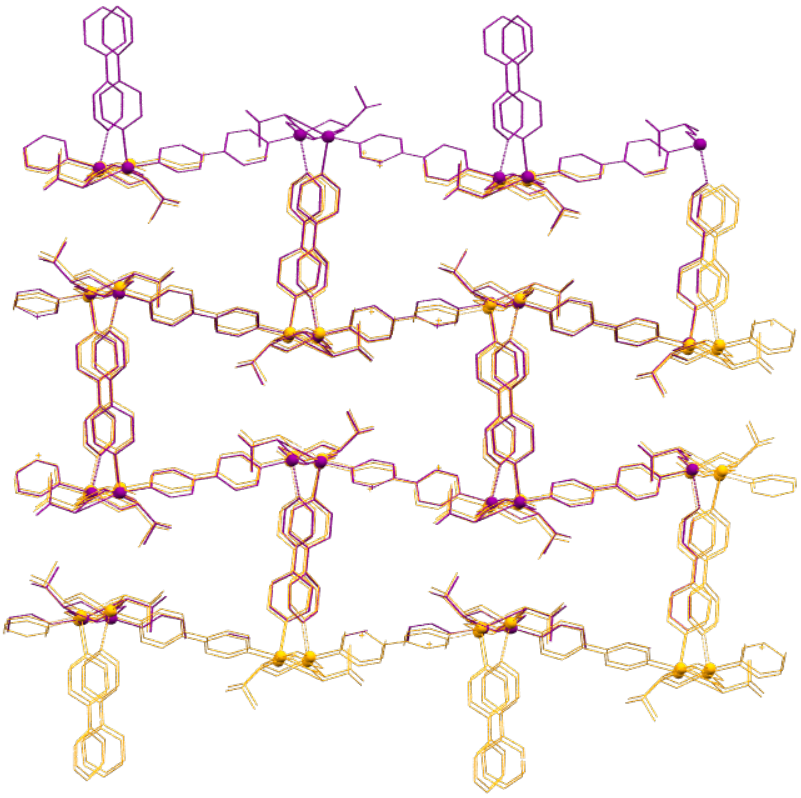
Slika 4.12. Prikaz mreže tipa **III** duž dvije kristalografske osi. Slika **a**) prikazuje motiv šesterokuta koji se također javlja kod mreža tipa **II** okomito na osi *b*. Na slici **b**) prikazano je kako su slojevi međusobno povezani 4,4'-bipiridinskim ligandima duž osi *c*.

U kristalografskom modelu kristalne strukture spoja $\mathbf{III}^{293}_{\text{L-Thr,DMF}}$ u asimetričnoj jedinki nalaze se četiri nitratna aniona, dva slobodna i dva koja premošćuju atome bakra(II), dok u strukturi s glikolom imamo dva nitratna aniona, jedan slobodni i jedan premošćujući. Duljine veza između atoma bakra(II) i atoma kisika premošćujućih nitratnih aniona su usporedive, ali i relativno slabe u usporedbi s ostalim vezama Cu−L (slika 4.11). Duljine tih veza su u rasponu od 2,72 do 3,19 Å, odnosno najmanja razlika duljine veze i sume

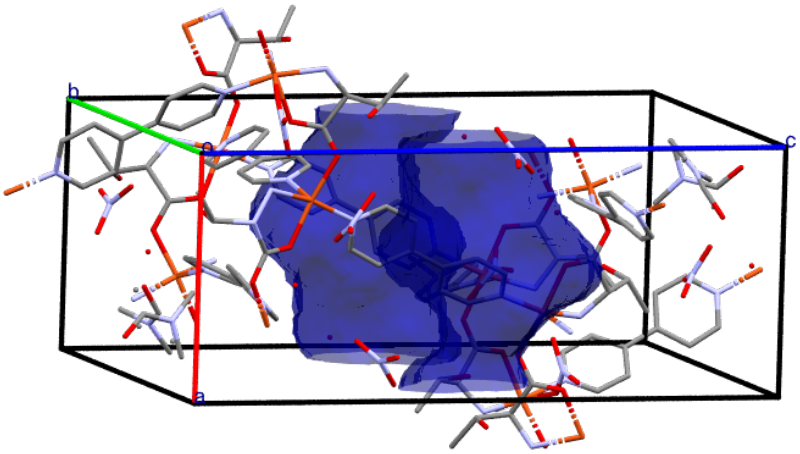
van der Waalsovih radijusa iznosi 0,20 Å. Na slici 4.11 se vidi da te duljine veza znatno odstupaju od ostalih Cu−N veza s 4,4'-bipiridinskim ligandima koji su također koordinirani u aksijalnom položaju (raspon od 2,25 do 2,35 Å). Štoviše, moglo bi ih se proglasiti i usmjerenim elektrostatskim interakcijama između negativno nabijenog nitratnog aniona i pozitivno nabijenog atoma bakra(II). Te interakcije uzrokuje savijanje slojeva šesterokuta jedan prema drugome (slika 4.12a).

U jediničnoj ćelije oko 9,9 % volumena zauzimaju molekule otapala. U strukturi s glikolom dobivenoj iz skupa podataka skupljenih difrakcijom sinkrotronskog zračenja pri 100 K nekoordinirane molekule vode i glikola uspješno su modelirane, dok je u strukturi s *N,N*-dimetilformamidom oko 2,5 % po asimetričnoj jedinki (što odgovara 357 $Å^3$*) u neredu kojega nije bilo moguće modelirati. Taj volumen odgovara volumenu kojeg bi u asimetričnoj jedinki zauzimale 2,5 molekule vode, i ima oblik nepravilnog kanala koji se prostire duž kristalografske osi *a* (slika 4.14). Stijenke kanala okružuju nitratni anioni koji su potencijalni akceptori vodikove veze za molekule otapala u neredu koje su prisutne u kanalu. Potencijalni akceptori vodikove veze ravnomjerno su raspoređeni oko kanala. Ukoliko zanemarimo molekule otapala u strukturi, prostorna grupa koordinacijskog polimera tipa **III** je $P2_12_12_1$. Do razlike u simetriji dolazi zbog različitog položaja koordiniranih i slobodnih nitratnih iona te samih molekula otapala.

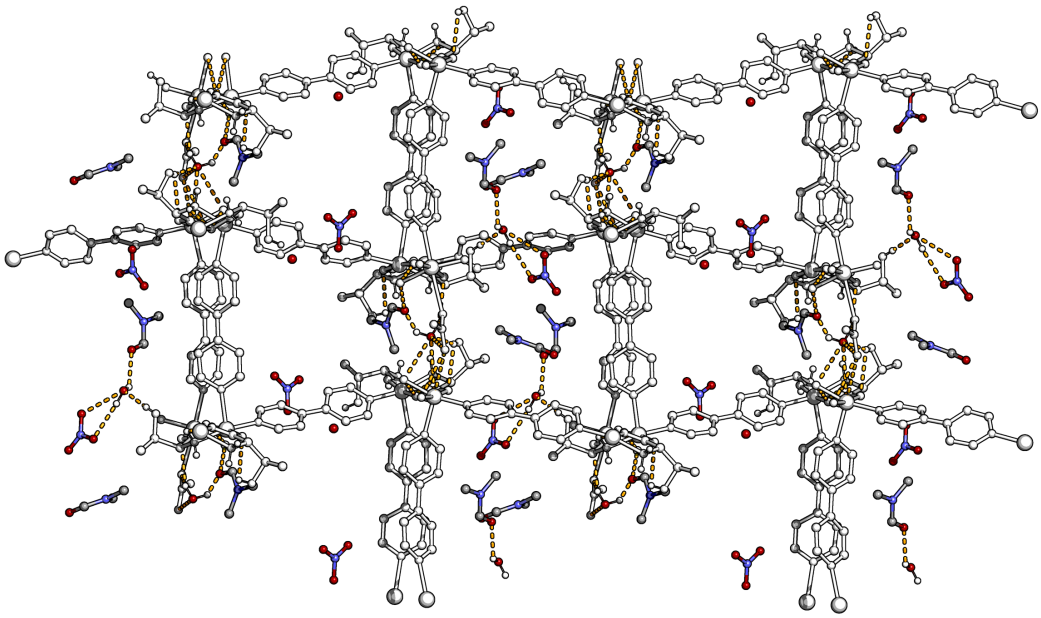
* Volumen je izračunat koristeći sferu radijusa 1,2 Å, a za aproksimaciju površine šupljine korištena je mreža s udaljenosti od 0,7 Å između čvorova.



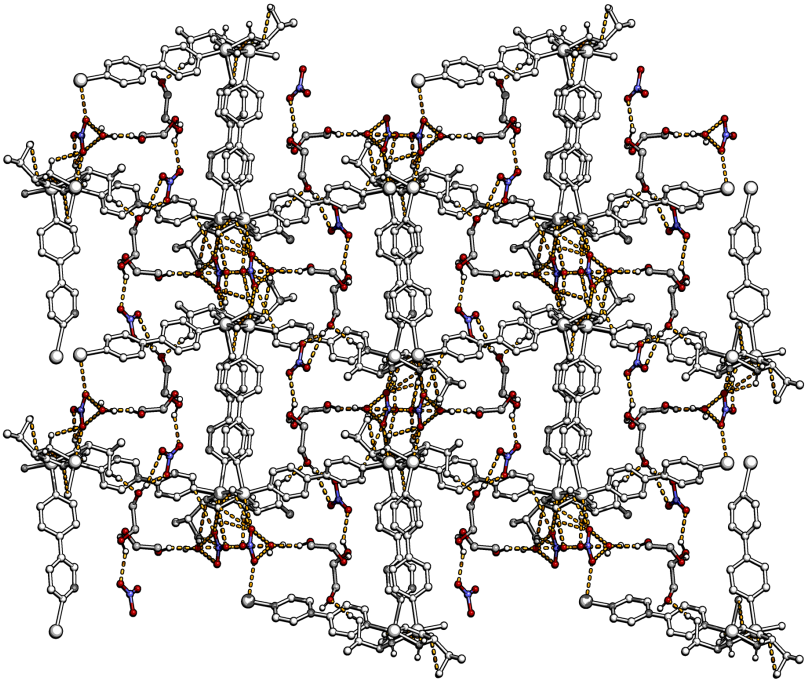
Slika 4.13. Prikaz preklopa mreža tipa **III** dobivenih kristalizacijom iz smjese s glikolom (ljubičasto) i *N*,*N*-dimetilformamidom (narančasto).



Slika 4.14. Kanali u kristalnoj strukturi spoja $\mathbf{III}^{100}_{\text{L-Thr,DMF}}$ u kojima su molekule otapala u neredu.



Slika 4.15. Vodikove veze (narančasto) u spoju $\mathbf{III}^{100}_{\text{L-Thr,MEG}}$ između mreže 3D-kooridnacijskog polimera (bijelo), molekula otapala (DMF i voda) i nekoordiniranih nitratnih iona. Atomi vodika vezani na atome ugljika izostavljeni su radi jasnoće prikaza.



Slika 4.16. Vodikove veze (narančasto) u spoju $\mathbf{III}^{100}_{\text{L-Thr,MEG}}$ između mreže 3D-kooridnacijskog polimera (bijelo), molekula otapala (glikol i voda) i nekoordiniranih nitratnih iona. Atomi vodika vezani na atome ugljika izostavljeni su radi jasnoće prikaza.

4.4.2. *Kristalna struktura, pakiranje i topološka analiza koordinacijskih polimera tipa **IV***

Aminokiseline s manjim bočnim ograncima (alanin, valin, treonin, serin i homoserin) daju seriju nestabilnih spojeva istog sastava formulske jedinke, $[Cu_3(AA)_2(\mathbf{bpy})_4](NO_3)_4 \cdot xH_2O$, koji kristaliziraju u četiri prostorne grupe (tablica 4.6). Te spojeve dijelimo u dvije podskupine strukturnih izomera **IVa** i **IVb**. Za svaki od podtipova riješene su kristalne strukture dvaju konformacijskih izomera.

Mreže tipa **IVa** kristaliziraju u tetragonskom kristalnom sustavu u enantiomernim prostornim grupama $P4_322$ i $P4_122$, ovisno o kiralnosti aminokiseline, a dobiveni su s L-alaninom, D-valinom, L-i D-serinom, te L-i D-treoninom. Drugi konformacijski izomer mreža tipa **IVa** dobiven je jedino s L-treoninom, i on kristalizira u prostornoj grupi $C222_1$.

Oba konformacijska izomera mreža tipa **IVb** kristaliziraju u tetragonskom sustavu u prostornim grupama $I4_122$ i $P4_222$. Oni su izolirani jedino s L-serinom, L-homoserinom i L-treoninom u slučaju konformacijskog izomera **IVb'**, te s L-treoninom u slučaju konformacijskog izomera **IVb''**. Svi spojevi tipa **IV** izrazito su labilni. Brzo gube otapalo, što uzrokuje raspad kristala i onemogućava analizu difrakcijom na polikristalnom uzorku. Spojevi su stoga identificirani određivanjem parametara jedinične ćelije difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu te njihovom usporedbom s podatcima iz prethodnih mjerenja. Čuvanjem spojeva tipa **IV** sa serinom, valinom, alaninom i homoserinom matičnici oni prelaze u polimer tipa **SQ**, tj. koordinacijske polimere koji ne sadrže aminokiseline.

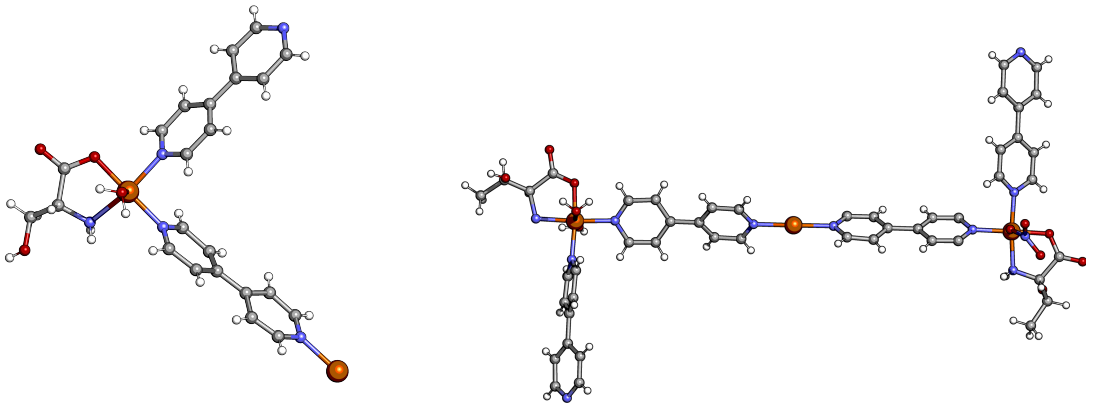
4.4.2.1 Opis kristalne strukture mreža tipa IVa

U asimetričnoj jedinki koordinacijskih polimera tipa **IVa** koji kristaliziraju u prostornim grupama $P4_322$ i $P4_122$ nalaze se dva 4,4'-bipiridinska liganda, jedan nitrat, jedan aminokiselinski ligand kelatno vezan na bakrov atom (slika 4.17a). U konformeru **IVa''** broj kemijskih vrsta dvostruko je veći zbog niže simetrije prostorne grupe. U ovom tipu polimera imamo dvije kemijski različite vrste atoma bakra:

Cu1 – u ekvatorijalnoj ravnini koordiniran je jednim aminokiselinski i dvama 4,4'-bipiridinskim ligandima,

Cu2 – u ekvatorijalnoj ravnini koordiniran je četirima 4,4'-bipiridinskim ligandima.

Atom Cu2 asimetrične jedinke leži na digiri u tetragonskim strukturama, a sama asimetrična jedinka čini polovinu sekundarne građevne jedinice (slika 4.18a).



a) IVa'/ IVa' **b) IVa''**

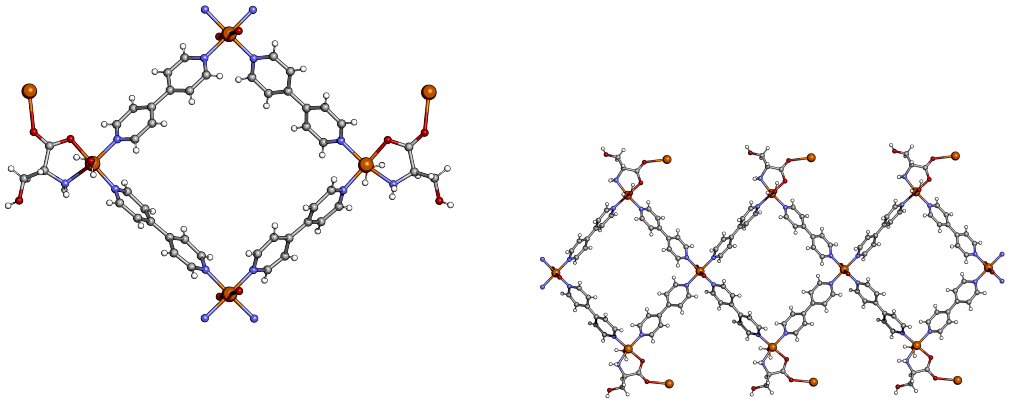
Slika 4.17. Asimetrične jedinke konformacijskih izomera koordinacijskog polimera tipa **IVa**.

Sekundarna građevna jedinka identična je po konektivnosti u oba polimera, tj. sastoji se od četiri 4,4'-bipiridinska liganda koja povezuju atome bakra u kvadrate. U svakoj građevnoj jedinci nalaze se po dva Cu1 i Cu2 atoma bakra. Sekundarne građevne jedinice se zatim povezuju u lance (slika 4.18b) preko bakrovih atoma Cu2 koji se nalaze na nasuprotnim vrhovima kvadrata.

U oba konformera sekundarne građevne jedinice su skoro planarne, a atomi bakra leže u istoj ravnini, s najvećom devijacijom od 0,23 Å za atome tipa Cu1 u slučaju rompskog konformera. Postoji značajna razlika u diedarskim kutovima bipiridinskih prstenova, koji u tetragonskom konformeru dosežu kutove od 9° i u rompskom 26,7°. Razlike u diedarskim kutovima 4,4'-bipiridinskih liganada ne utječu na cjelokupnu konformaciju lanaca sekundarnih građevnih jedinica koji su u potpunosti ravni u oba konformera, ali utječu na kut između ekvatorijalnih ravnina atoma Cu1 i Cu2 koji kod tetragonskog konformera iznosi 8,7° i 6,3° kod rompskog.

Osim u vrsti ekvatorijalnih liganada, atomi bakra Cu1 i Cu2 razlikuju se po vrsti aksijalnih liganada. Kod atoma tipa Cu1 jedan od liganada je nitratni ion koji je koordiniran u aksijalnom položaju koji je udaljeniji od bočnog ogranka aminokiseline koja je koordinirana na isti atom. Duljina veze Cu1–O101 iznosi 2,33 do 2,47 Å. Sami nitratni anion moguće je modelirati jedino kod skupova podataka skupljenih na sinkrotronu pri niskoj temperaturi iz dva razloga.

Prvi je činjenica da je kod struktura dobivenih pri sobnoj temperaturi kvaliteta podataka bitno lošija. Kristali su snimani u kapilari od kvarcnog stakla koja sama po sebi bitno apsorbira rentgensko zračenje, što uzrokuje gubitak difrakcijskih signala pri višoj rezoluciji (ispod 1 Å). Snimanje na laboratorijskom instrumentu pri niskim temperaturama daje još



a) SBU **b) IVa** lanac SBU

Slika 4.18. Sekundarna građevna jedinica **a)** mreže tipa **IVa**, i **b)** način povezivanja sekundarnih građevnih jedinica u lance.

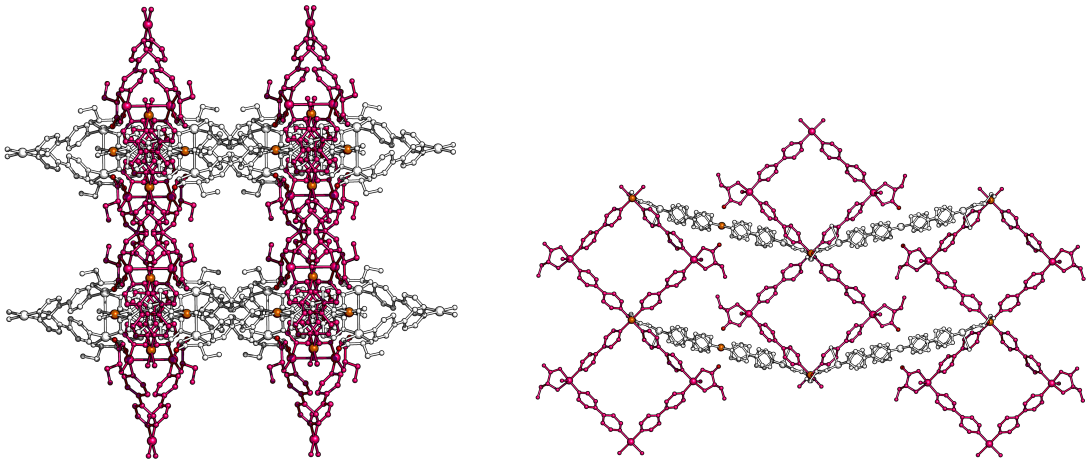
lošije podatke, zbog pucanja i raspada kristala.* Prilikom pripreme kristala za analizu sinkrotronskim zračenjem, oni se nakratko uranjaju u ulje Paratone® N kojim se uklanja matičnica s površine kristala i tako se sprječava nakupljanje leda na kristalu. Kristali premazani uljem se zatim brzo smrzavaju uranjanjem u tekući dušik, u kojem se skladište do prikupljanja difrakcijskih podataka na sinkrotronu.

Drugi razlog je veliki udio molekula otapala koje su u neredu u strukturi. Što je molekulski fragment udaljeniji od osnovnog kostura koordinacijskog polimera i što je fragment slabije vezan, njegovo termičko gibanje je veće. Kod podataka prikupljenih pri temperaturi od 100 K koristeći sinkrotronsko zračenje, moguće je modelirati nitratne ione i bočne ogranke aminokiselina uz jako mali broj dodatnih ograničenja u samom modelu koja se svode na ograničavanja duljina pojedinih veza i kutova između veza.

Kod istih struktura snimanih pri sobnoj temperaturi, nitratne ione više nije moguće modelirati u cijelosti jer se u diferentnoj mapi elektronske gustoće vide jedino maksimumi koji odgovaraju atomima kisika direktno koordiniranima na atome bakra. Isti problem se javlja i kod modeliranja bočnih ogranaka aminokiselina, gdje je C_β još moguće realno modelirati uz jaka ograničenja kutova i duljina veza.

U aksijalnim položajima atoma Cu2 koordinirane su preko atoma O12 karboksilatne skupine aminokiselina koordiniranih na atome Cu1 iz susjednih lanaca koji se pružaju u okomitom smjeru. Lanci se u jediničnoj ćeliji pružaju duž kristalografskih smjerova <010>, tj. duž kristalografskih osi *a* i *b*, a okomito na os *c* (slika 4.19).

* Prosječni životni vijek jediničnog kristala izvan matičnice prije raspada iznosi oko 15 do 30 min, dok je vrijeme skupljanja podataka oko 8 do 12 h.



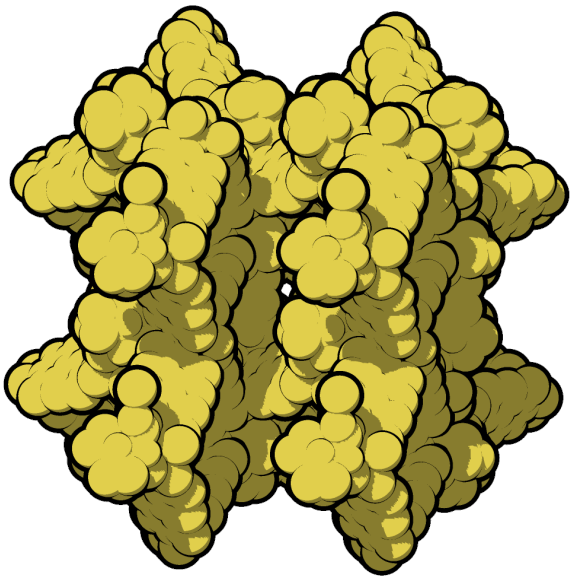
a) b)

Slika 4.19. Pakiranje mreža tipa **IVa** iz dvije različite perspektive, **a)** duž kristalografske osi *c* i **a)** duž osi *a*. S prikaza su izostavljeni svi atomi vodika, a neovisni lanci su prikazani bijelom i ružičastom bojom.

Svaki Cu2 atom povezan je karboksilatnim mostovima s dva Cu1 atoma čineći tako svojevrstan trimer između tri lanca. Veza Cu–O znatno je jača u kod Cu1 atoma koji su bidentatno koordinirani, 1,94 Å naspram 2,37 Å, što je i očekivano.

Ta razlika u torzijskim kutovima uzrokuje nižu simetriju same mreže rompskog konformera. Na slici 4.21 prikazana su kristalna pakiranja obaju konformera duž kristalografske osi *c*. Dolazi do izduženja ćelije duž osi *a* i skraćenja duž osi *b*, dok os *c* ostaje skoro jednaka (45,5278(8) Å i 45,041(4) Å). Izduženje ćelije duž jedne osi uzrokuje promjenu oblika šupljina unutar kojih su molekule otapala smještene, a koje čine do 43,6 % volumena jedinične ćelije tetragonskog konformera i 36,5 % volumena rompskog konformera. Molekule otapala nije moguće locirati u diferentnoj mapi elektronske gustoće te je modelirano kao kontinuum. Konformacijske promjene također uzrokuju nastanak dvije vrste kanala različitog promjera duž kristalografske osi *c*.

U tetragonskoj strukturi imamo jedan tip kanala u čijem središtu se nalazi vijčana tetragira, a kanali duž kristalografskih osi *a* i *b* prolaze ravno kroz središte sekundarnih građevnih jedinica. Obje vrste kanala su u najužem dijelu široki 6,4 Å, međusobno se preklapaju, a povezani su otvorima od oko 4 Å. Promjer kanala se mijenja ovisno položaju u strukturi što uzrokuje nastanak šupljina većeg promjera, od kojih su najveći 10,4 Å u promjeru. Prelaskom u rompski konformer dolazi do deformacije mreže kanala kojom se formiraju okrugle šupljine promjera 2,7 Å i elipsoidne šupljine u koje možemo smjestiti sferu promjera 10,4 Å. Šupljine su prikazane na slici 4.22b, a međusobno su povezane

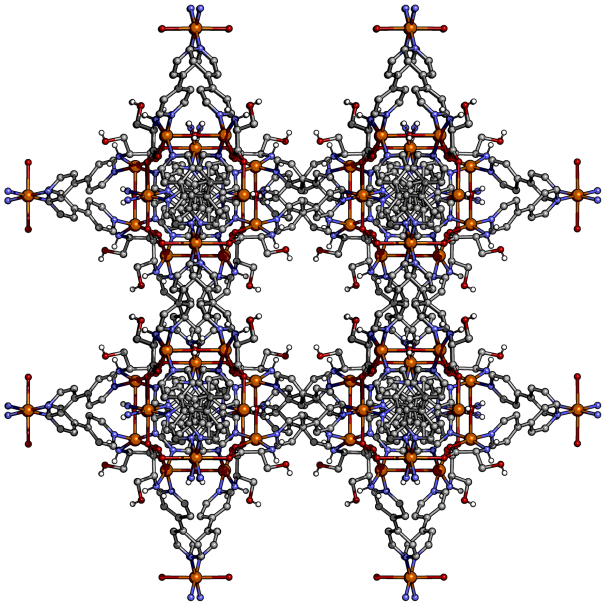


Slika 4.20. Prikaz kristalnog pakiranja tetragonskog konformera duž kristalografske osi *c*.

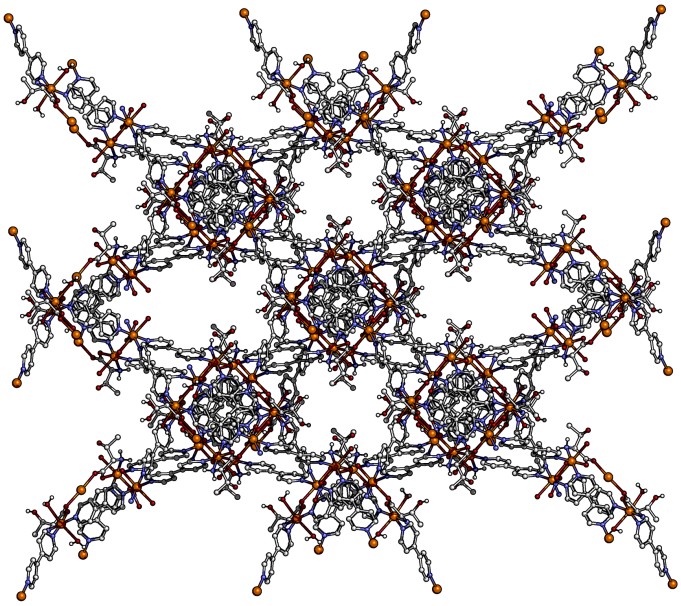
otvorima od 2,4 Å. Kanali, paralelni s kristalografskom osi *c*, su bitno suženi u usporedbi s tetragonskim konformerom, a promjer u najužem dijelu im je 5,2 Å.

U tablici 4.7 navedeni su parametri jedinične ćelije za niz struktura koordinacijskih polimera tipa **IVa** dobivenih s nizom aminokiselina i skupovima podataka prikupljenih pri različitim temperaturama. Očekivano, temperatura ima značajan utjecaj na volumen jedinične ćelije. Povećanje temperature uzrokuje smanjenje ćelije duž kristalografske osi *c*, i povećanje duž *a* i *b* osi* za oko 0,5 Å u slučaju struktura s D- i L-valinom. Utjecaj strukture bočnog ogranka s druge strane nije trivijalno predvidjeti. Povećanje volumena bočnog ogranka ne uzrokuje uvijek i povećanje volumena ćelije niti povećanje ili smanjenje iste osi jedinične ćelije. Primjerice, uspredimo li parametre ćelija struktura $\mathbf{IVa}^{100}_{\text{D-Ser}}$ i $\mathbf{IVa}^{100}_{\text{D-Val}}$ možemo vidjeti da iako je bočni ogranak D-serina manjeg volumena†, sam volumen ćelije je veći iako je kristalografska *c* os kraća za skoro 0,5 Å. Sličan efekt možemo vidjeti i kod struktura $\mathbf{IVa}^{293}_{\text{L-Ala}}$ i $\mathbf{IVa}^{293}_{\text{L-Val}}$, gdje aminokiselina s manjim bočnim ogrankom‡ daje koordinacijski polimer s većim volumenom jedinične ćelije. Na odstupanje od ovog trenda nailazimo u slučaju strukture $\mathbf{IVa}^{293}_{\text{L-Thr}}$ koja ima veći volumen od strukture $\mathbf{IVa}^{293}_{\text{L-Ala}}$, iako je volumen bočnog ogranka valina i treonina skoro jednak.§ Uzrok nekonzistentnosti leži u vrstama međumolekulskih interakcija u kojima bočni ogranak može sudjelovati. Oba tipa atoma bakra su oktaedarski koordinirani, i u aksijalnom položaju imaju atom kisika koji je

* Kristalografske osi *a* i *b* su ekvivalentne u ovom slučaju jer se radi o tetragonskom sustavu. † Bočni ogranak serina je $-CH_2OH$ dok je bočni ogranak valina $-CH(CH_3)_2$. ‡ Bočni ogranak alanina je $-CH_3$, tj. metilna skupina. § Bočni ogranak treonina je $-CH(OH)CH_3$.

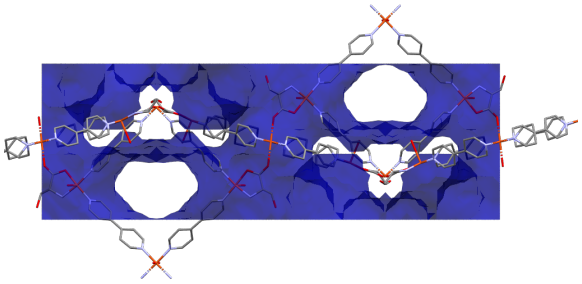


a)

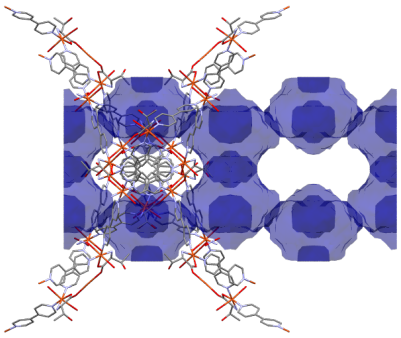


b)

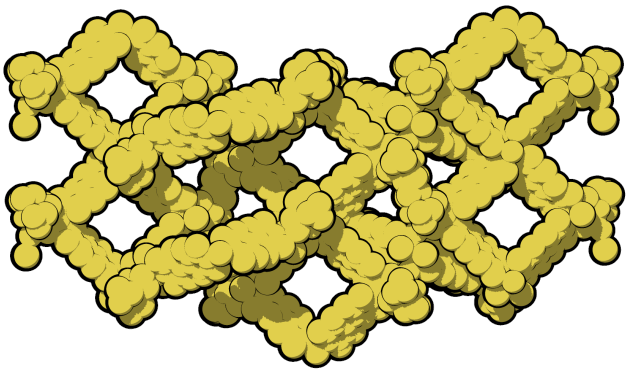
Slika 4.21. Pakiranje mreža koordinacijskih polimera tipa **IVb**: **a)** duž kristalografske osi *c* i **b)** duž kristalografske osi *c* izostavljeni su svi atomi vodika vezani na atome ugljika radi jasnijeg prikaza.



a) tetragonski konformer, prikaz duž osi *b*



b) rompski konformer, prikaz duž osi *c*

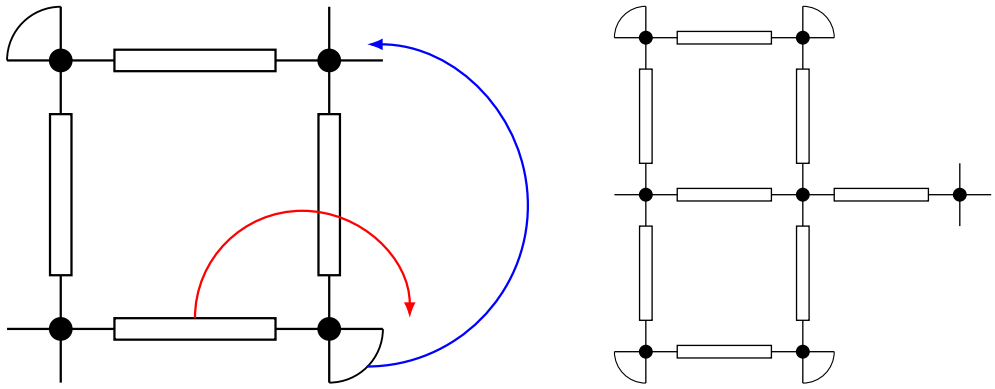


c) tetragonski konformer, prikaz duž osi *b*

Slika 4.22. Prikaz volumena koje zauzimaju molekule otapala u tetragonskom konformeru kooridnacijskog polimera tipa **IVa** . Površina dostupna otapalu prikazana je plavom bojom.

Tablica 4.7. Parametri jedinične ćelije koordinacijskih polimera tipa **IVa** za podatke dobivene pri 100 K koristeći sinkrotronsko zračenje.

Aminokiselina	T /K	a/Å	c/Å	V /Å^3
D-Ser	100	15,3227(11)	45,067(3)	10581,2(17)
D-Val	100	15,3196(3)	45,5278(8)	10084,9(5)
L-Val	293	15,8491(16)	45,041(4)	11314(2)
L-Thr	293	16,1718(8)	44,0636(19)	11523,8(12)
L-Ala	293	16,0925(13)	44,268(3)	11464(2)
L-Thr **IVa”**	293	a = 21,2450(15) Å	45,081(2)	22507,2(3)
		b = 23,5002(18) Å		0.5V = 11253,6



a) SBU **IVa** **b)** SBU **IVb**

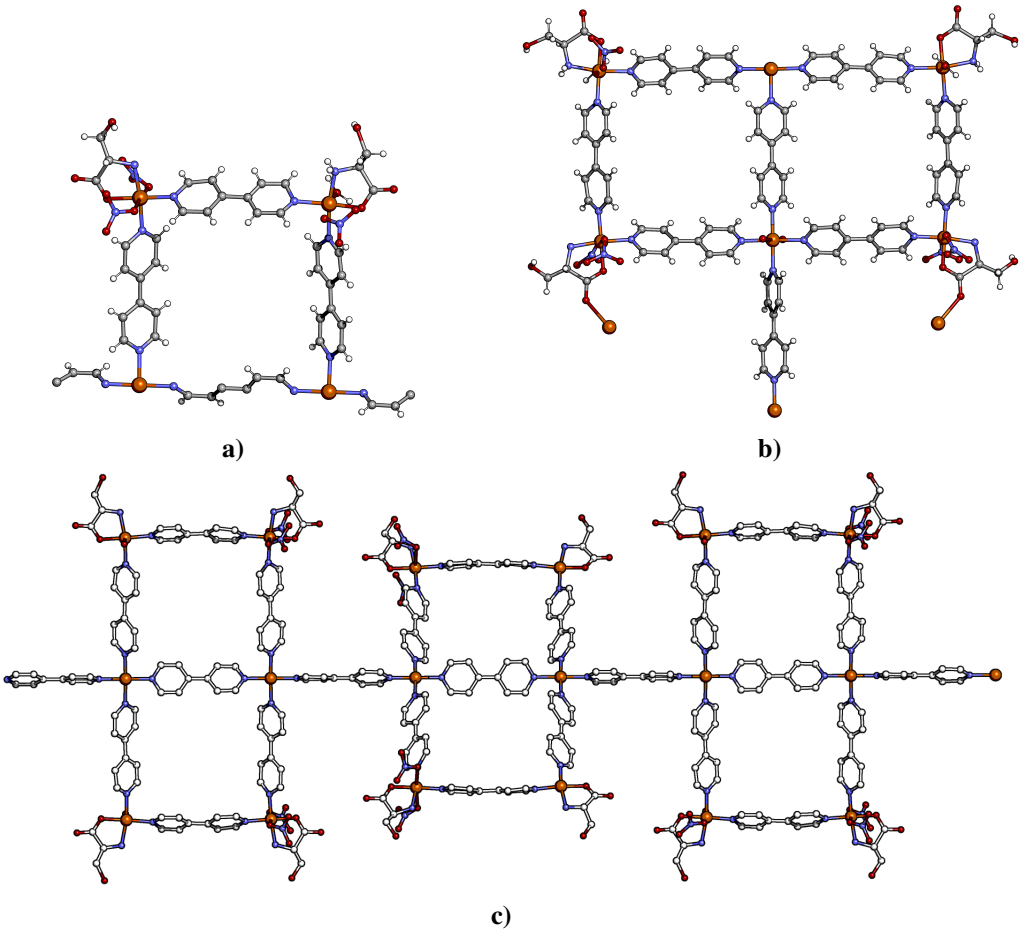
Slika 4.23. Shematski prikaz promjena kojima iz sekundarne građevne jedinice mreža tipa **IVa** možemo prevesti u mreže tipa **IVb**. Crnim kružičima označeni su bakrovi(II) ioni, bijelim pravokutnicima 4,4'-bipiridinski ligandi, a kružnim isječcima kelatni prstenovi aminokiselina. Strelicama je prikazano koju građevnu jedinicu trebamo preseliti kako bi iz jednog izomera dobili drugi.

dobar potencijalni akceptor vodikove veze. Ukoliko se u bočnom ogranku nalazi hidroksilna skupina, koja je dobar donor vodikove veze, konformacija bočnog ogranka bit će ograničena parametrima vodikove veze. To utječe na fleksibilnost bočnog ogranka, te on više ne može poprimiti idealnu konformaciju koju nameću steričke smetnje između lanaca sekundarnih građevnih jedinica i prisutnost slobodnih molekula otapala. Zato struktura s L-alaninom ima najveći volumen ćelije. Valin s druge strane ima veliki, alifatski bočni ogranak koji se pokušava smjestiti što dalje od polarnog okruženja oko Cu1 centra. U tablici 4.7 u zadnjem retku navedeni su parametri ćelije rompskog konformera koji ima manji udio otapala od tetragonskog konformera s istom aminokiselinom. Gubitak otapala uzrokuje stezanje mreže duž kristalografskih osi *a* i *b*, i širenje duž smjera okomita na lance sekundarnih građevnih jedinica mreže tipa **IVa**.

4.4.2.2 Opis kristalne strukture mreža tipa IVb

Drugi dio strukturnih izomera formulske jedinke $[Cu_3(AA)_2(\mathbf{bpy})_4](NO_3)_4 \cdot xH_2O$, čine dva konformera koja kristaliziraju u tetragonskom sustavu u prostornim grupama $I4_122$ i $P4_222$ (konformeri **IVb'** i **IVb"**). Glavna razlika između strukturnih izomera **IVa** i **IVb** jest u strukturi sekundarne građevne jedinice (slika 4.23). U strukturi mreža tipa **IVb** i dalje su prisutne dvije vrste bakrovih atoma, Cu1 i Cu2, s istim okruženjem u koordinacijskim sferama (opisan na stranici 67). Razlika između dvije strukturne jedinice je u konektivnosti između tih atoma. Umjesto da se povežu u kvadrate s pojedinom vrstom bakrovih atoma na suprotnim vrhovima (slika 4.23a), po dva atoma bakra Cu1 premoštena su 4,4'-bipiridinskim

ligandom na način sličan prethodno opisanom dimeru s histidinom (opisan na stranici 51). Kako treonin i serin zbog steričkih razloga ne mogu tridentatno koordinirati jedan metalni centar, kao što je slučaj kod histidina, jedan od položaja u ekvatorijalnoj ravnini ostaje slobodan.



Slika 4.24. Asimetrična jedinka **a)** i sekundarna građevna jedinica **b)** mreže tipa **IVb**, te način povezivanja sekundarnih građevnih jedinica u lance **c)**.

Njega zauzima drugi 4,4'-bipiridinski ligand koji premošćuje atome bakra Cu1 i Cu2. Atomi bakra Cu2 povezani su u lance 4,4'-bipiridinskim ligandima, a na svaki dimer atoma bakra Cu2 dolaze po dva dimeraatoma bakra Cu1. Tako nastaje sekundarna građevna jedinka koja je dvostruko veća od one u mrežama tipa **IVa**, u kojoj dva kvadrata sačinjena od atoma bakra premoštenih 4,4'-bipiridinskim ligandima dijele jedan brid (slika 4.23b). Te sekundarne građevne jedinice su zatim povezane 4,4'-bipiridinskim ligandima u lance preko Cu2 centara.

Daljnje povezivanje lanaca sekundarnih građevnih jedinica funkcionira na isti način kao kod mreža tipa **IVa**. Atomi kisika karboksilatne skupine aminokiselina koji nisu vezani

Tablica 4.8. Parametari jediničnih ćelija koordinacijskih polimera tipa **IVb** za podatke dobivene pri 100 K. Navedeni su i parametri ćelije nakon transformacije prostorne grupe $P4_222$ u nestandardnu $C4_222$, kao i razlika prilikom konformacijske promjene.

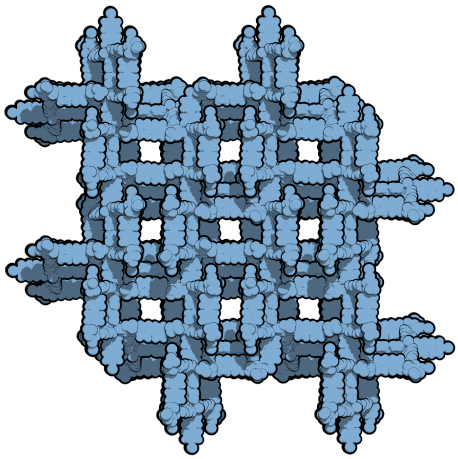
Prostorna grupa	a/Å	c/Å	V/Å^3	$V_{otapalo}$/Å^3	$\phi_{otapalo}$/%
$I4_122$	44,5966(17)	38,695(3)	76958(9)	48481,7	63,4
$P4_222$	31,35440(10)	18,22190(10)	17913,912(15)	8819,51	
$C4_222$	44,3418	18,2219	35827,81	17639,03	49,2
		36,4438	71655,63	35278,06	
$\Delta_{(I4_122-C4_222)}$	0,1846	2,1542	4868,77	13227,08	14,2

na atome bakra tipa Cu1 vežu se u aksijalnom položaju bakrovih atoma tipa Cu2, te tako povezuju lance sekundarnih građevnih jedinica. Razlika između dva tetragonska konformera mreža tipa **IVb** jest u diedarskom kutu koji zatvaraju susjedne sekundarne građevne jedinice istog lanca. Kod konformera **IVb'** taj kut iznosi 52,1°, a kod konformera **IVb"** je 55,4°. Razlika u diedarskom kutu dovodi do razlike u kutovima između ekvatorijalnih ravnina atoma bakra(II) Cu2 susjednih građevnih jedinica, a time i između kutova aksijalnih liganada.

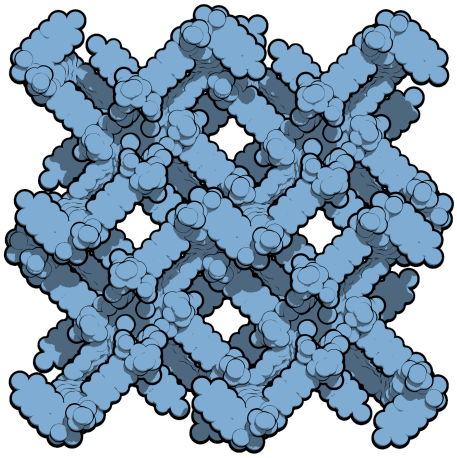
Posljedica je razlika u parametrima jedinične ćelije navedenima u tablici 4.8. Da bi parametri jedinične ćelije konformera bili usporedivi kod konformera **IVb"** prostorna grupa je promijenjena u grupu $C4_222$, a duljina kristalografske osi c je udvostručena. Promjena centriranja prostorne grupe uzrokuje povećanje duljine osi a, i rotaciju ćelije oko vijčane tetragire za 90°. Prelaskom iz konformera **IVb'** u konformer koji kristalizira u prostornoj grupi **IVb"** dolazi do smanjenja volumnog udjela molekula otapala za 14,2 % u kristalnoj strukturi. Kod kristalografske osi a ne dolazi do značajnije skračenja, za razliku od osi c koja se skrati za 2,15 Å.

Koordinacijski polimeri tipa **IVb** dobiveni su jedino s L-serinom, treoninom i homoserinom.* Radi se o koordinacijskim polimerima koji imaju daleko najveće kanale i šupljine u strukturi, i kao takvi su najmanje stabilni te najlakše podliježu amorfizaciji zbog gubitka molekula otapala. U strukturi konformera **IVb"** kroz mrežu mogu proći sfere promjera 4,4 Å

* Struktura s L-homoserinom nije riješena, već su samo određeni parametri jedinične ćelije koji odgovaraju konformeru **IVb'**.



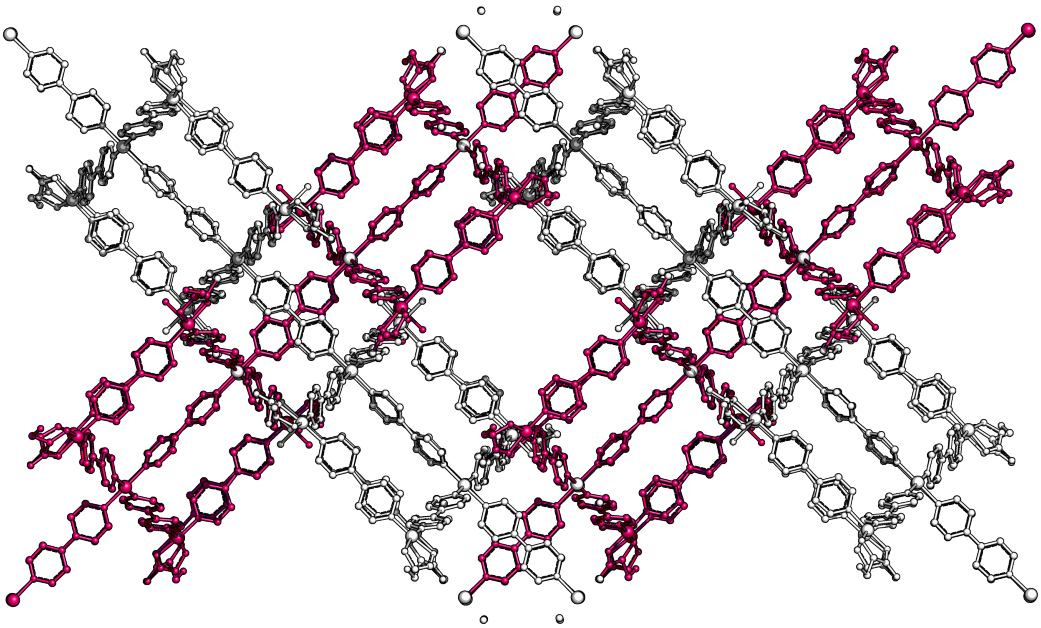
a)



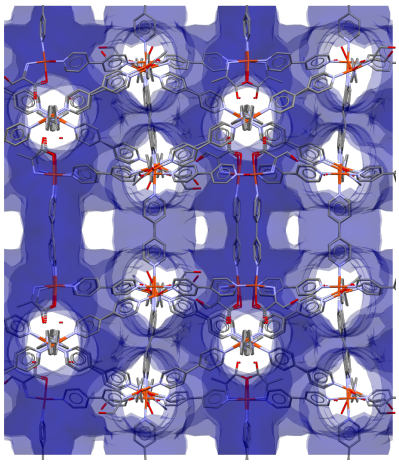
b)

Slika 4.25. Pakiranje u kristalnim strukturama **a)** konformera **IVb'**duž kristalografske osi *c* i **b)** konformera **IVb''**duž kristalografske osi *c*.

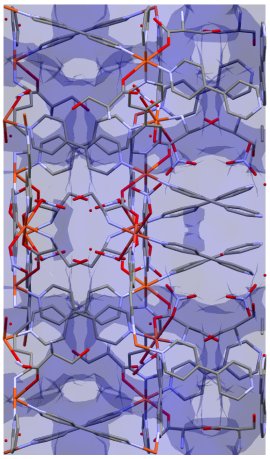
duž ekvivalentnog smjera <010> i 5,6 Å duž smjera <100>. Promjer najveće sfere koju možemo smjestiti u šupljine prisutne u mreži kanala iznosi 11,2 Å. U strukturi konformera **IVb'** kroz mrežu mogu proći sfere promjera 6,0 Å duž ekvivalentnog smjera <010> i 6,8 Å duž smjera <100>, a promjer najveće sfere je također 11,2 Å.



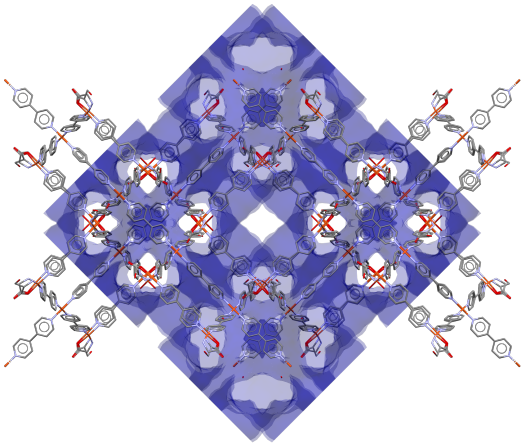
Slika 4.26. Pakiranje lanaca sekundarnih građevnih jedinica duž osi c u konformeru **IVb'**. Paralelni lanci prikazani su istom bojom, a atomi vodika izostavljeni su radi lakše preglednosti.



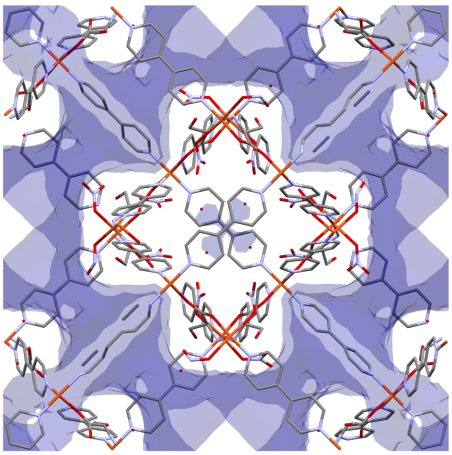
a) IVb'



b) IVb"



c) IVb'

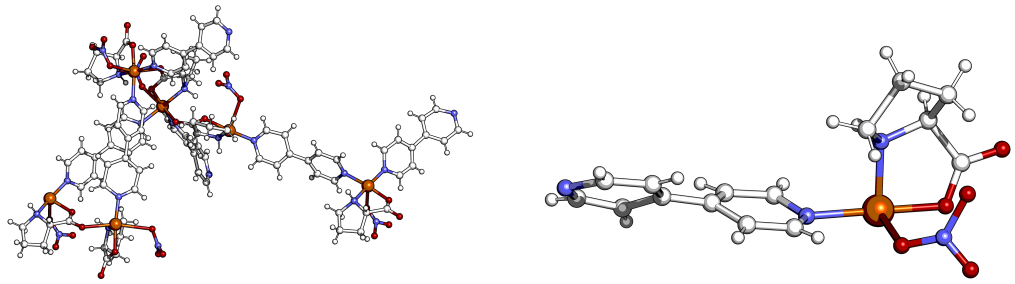


d) IVb"

Slika 4.27. Površine (plavo) koje omeđuju prostor ispunjenih otapalom unutar jedinične ćelije u mrežama konformera **IVb'** i **IVb"** duž kristalografske osi *a* (**a** i **b**) i kristalografske osi *c* (**c** i **d**).

4.4.3. *Kristalna struktura, pakiranje i topološka analiza koordinacijskih polimera tipa **V***

Koordinacijski polimeri tipa **V** dobiveni su jedino s L-prolinom. Kristaliziraju u trigonskom sustavu u prostornoj grupi $P3_1$. Prikupljeni su skupovi podataka pri 100 K, 150 K i 293 K za kristale dobivene iz smjese vode i metanola, te jedan skup podataka pri 293 K za kristale dobivene iz smjese vode i metanola u koju je dodano 1 mL *N,N*-dimetilformamida.



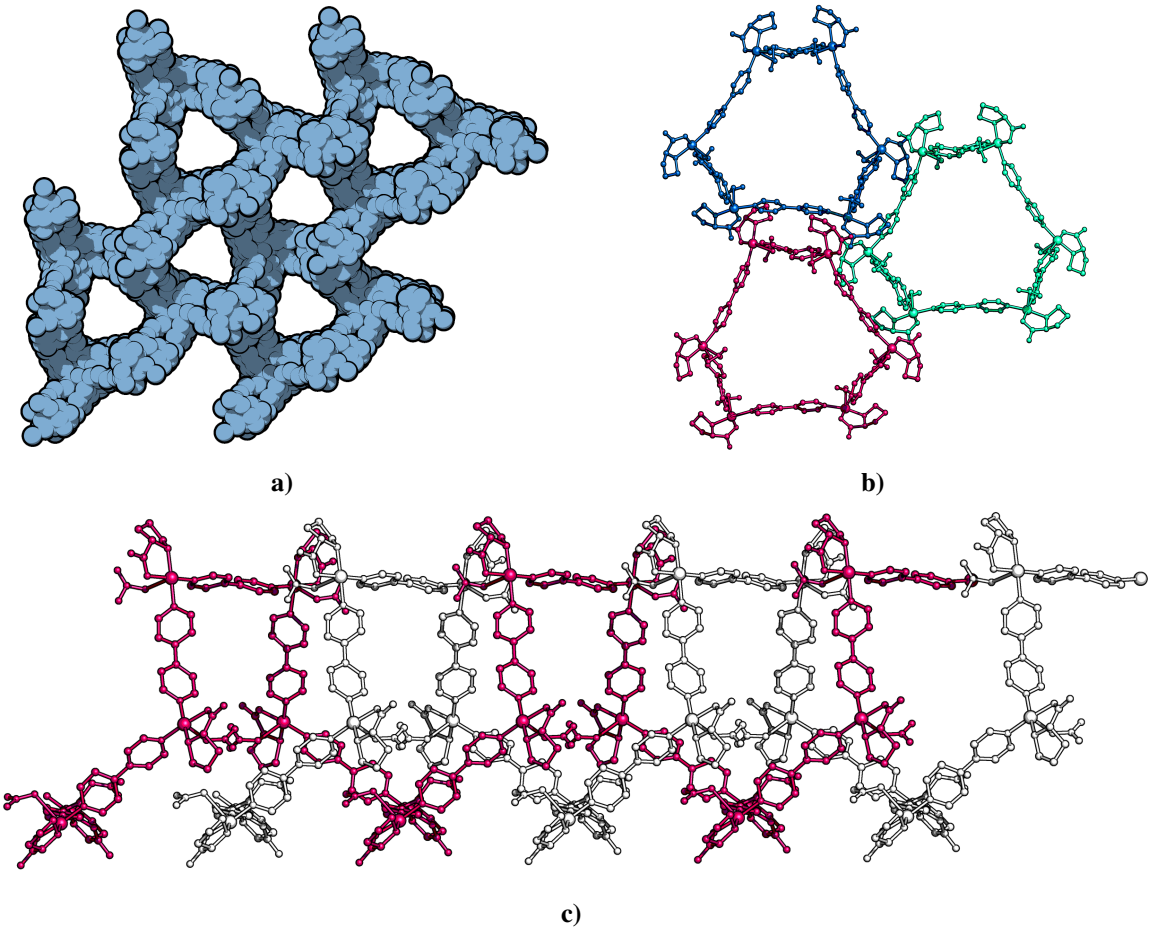
a) **b)**

Slika 4.28. Asimetrična jedinka **a)** i sekundarna građevna jedinica **b)** mreža tipa **V**.

Sekundarna građevna jedinica slična je onima prisutinima u mrežama tipa **II**. Na svaki bakrov(II) ion koordiniran je jedan L-prolinski anion, nitratni anion i dvije molekule 4,4'-bipiridina (slika 4.28b). Glavna razlika između sekundarnih građevnih jedinica mreža tipa **II** i **V** je u rasporedu liganada u ekvatorijalnoj ravnini oktaedarski koordiniranih atoma bakra(II). Kod tipa **V** molekule 4,4'-bipiridina koordinirane su u *cis*-položaju, dok se kod polimera tipa **II** radi o *trans*-položaju. Druga dva mjesta u ekvatorijalnoj ravnini zauzima kelatno vezani L-prolinski anion. U aksijalnim položajima nalaze se kisikov atom nitratnog aniona s jedne strane, te kisikov atom karboksilatne skupine iz susjedne građevne jedinice.

U asimetričnoj jednki (slika 4.28a) nalazi se šest sekundarnih građevnih jedinica. To znači da je u svakoj asimetričnoj jednici po šest bakrovih(II) iona, prolinskih i nitratnih aniona i šest molekula 4,4'-bipiridina. Sekundarne građevne jedinice se zatim povezuju u kompleksnu 3D-mrežu s kanalima ispunjenim molekulama otapala u neredu (slika 4.29a). Promjer kanala, koji se pružaju duž kristalografske osi *c*, iznosi 10,0 do 10,4 Å.

Ukoliko izostavimo karboksilatne mostove između pojedinih atoma bakra, možemo vidjeti da se lanci s 4,4'-bipiridinskim mostovima obavijaju oko svakog kanala (slike 4.29b i 4.29c). Lanci koji se obavijaju oko istog kanala, prikazani na slici 4.29c, simetrijski su ekvivalentni. Drugim riječima, lanac prikazan ružičastom bojom odgovara lancu koji bismo dobili kad se na lanac prikazan bijelom bojom primijeni simetrijska operacija translacije duž kristalografske osi *c* za iznos njene jedinične duljine. Međusobno su povezani karboksilatnim mostovima preko lanaca koji se omataju oko susjednih kanala, prikazanih na slici 4.29b

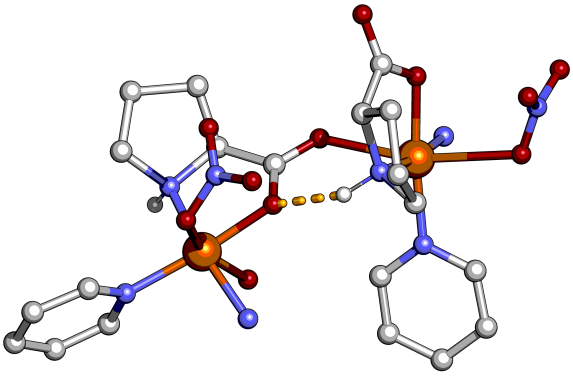


Slika 4.29. Pakiranje mreže tipa **V**. Na slici **a)** izostavljeni su svi atomi vodika vezani na atome ugljika. Na slici **b)** prikazani su lanci sekundarnih građevnih jedinica međusobno povezani karboksilatnim mostovima (plava, crvena i zelena boja), dok su na slici **c)** prikazani lanci sekundarni građevnih jedinica unutar istog kanala (bijela i crvena boja).

Tablica 4.9. Parametri jedinične ćelije koordinacijskih polimera tipa **V** za podatke dobivene pri 100 K i 293 K.

Temperatura / K	a/Å	c/Å	V/Å^3	$V_{otapalo}$/Å^3	$\phi_{otapalo}$/%
100	32,6456(2)	11,4052(10)	10526,5(16)	3814,74	36,2
293	33,3153(14)	11,3899(4)	10948,1(10)	4117,83	37,6
$\Delta_{(293\,K-100\,K)}$	0,6697	−0,0153	421,6	303,09	1,4

zelenom i plavom bojom. Zeleni i plavi lanci su simetrijski povezani vijčanom trigirom, tj. ako bijeli lanac zarotiramo za 120° i translatiramo duž osi *c* za jednu trećinu njene duljine. To znači da su karboksilatnim mostovima međusobno povezani atomi Cu1, Cu2 i Cu3 u jednom lancu i atomi Cu4, Cu5 i Cu6 u drugom lancu. U asimetričnoj jedinici imamo fragmente tri zasebna lanca (ružičasti, plavi i zeleni), u kojima su 4,4'-bipiridinskim lancima premošteni parovi atoma Cu1 i Cu5; Cu2 i Cu6; te Cu3 i Cu4.



Slika 4.30. Vodikove veze (narančasto) između dvije sekundarne građevne jedinice mreža tipa **V**.

Veliku ulogu u stabilizaciji konformacije karboksilatnog mosta, te konačno stabilizaciji same mreže, imaju vodikove veze između dvije sekundarne građevne jedinice. U toj vodikovoj vezi sudjeluje kelatni kisik karboksilatne skupine i aminski atom dušika, (N10 – H···O20, slika 4.30).

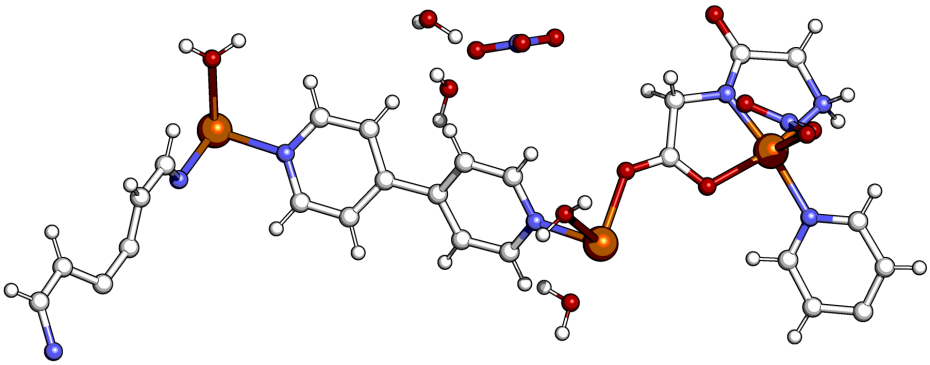
Iznosi duljina tih vodikovih veza su u rasponu od 2,947(7) do 3,032(9) Å, a raspon kutova N – H···O je 142,6 do 146,1°. Skraćenja udaljenosti N – H···O su u rasponu od 0,04 do 0,12 Å u odnosu na zbroj van der Waalsovih polumjera tih atoma. Konformacija koju zbog te vodikove veze sekundarne građevne jedinice moraju poprimiti uzrokuju savijanje 4,4'-bipiridinskih mostova, koji više nisu sasvim linearni. Kut između piridinskih dušikovih atoma te centroida molekule iznosi i do 176°, što uvodi određeni stupanj napetosti u mreži. Ta napetost uzrokuje veću rigidnost mreže u odnosu na prethodno opisane koordinacijske polimere, što se vidi i iz vrijednosti parametara jedinične ćelije kristalnih struktura određenih iz skupova podataka prikupljenih pri različitim temperaturama (tablica 4.9). Povećanjem temperature dolazi do neznatnog proširenja ćelije duž *a* osi i skraćenja duž osi *c*. Ukupno povećanje volumena iznosi 421,6 $Å^3$, tj. volumen jedinične ćelije poveća se za 4 %.

*4.4.4. Koordinacijski polimer tipa **VI***

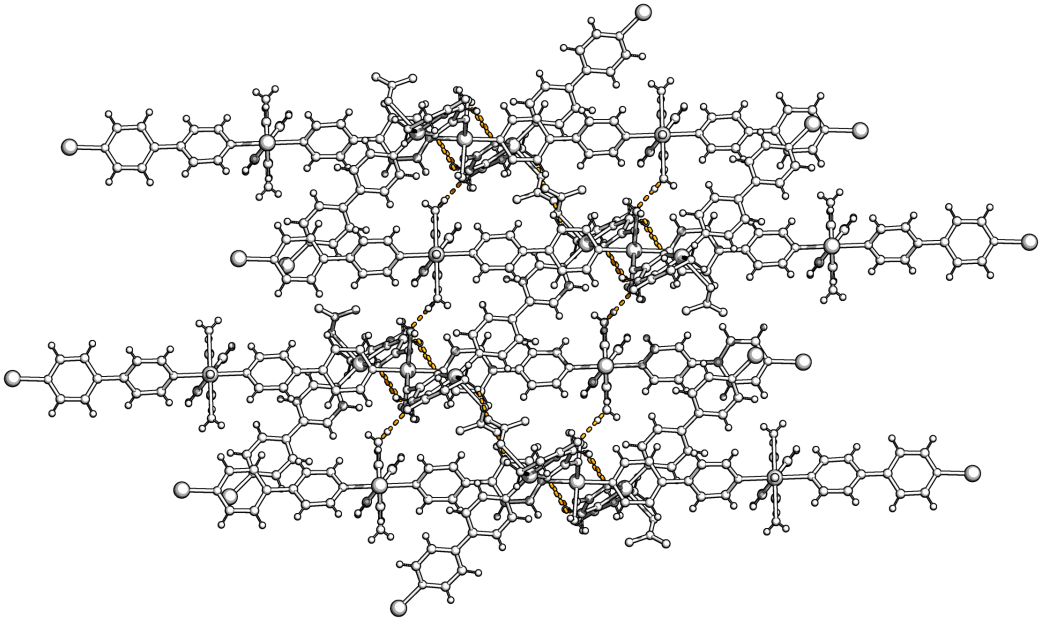
Koordinacijski polimeri tipa **VI** dobiveni su jedino s glicilglicinom, te se radi i o jedinom akiralnom tipu polimera. U polimeru su prisutna dva tipa atoma bakra(II). Jedan s četiri

koordinirana 4,4'-bipiridinska liganda u ekvatorijalnom i molekulom vode u aksijalnom položaju. Drugi tip ima tridentatno koordinirani glicilglicinski dianion i jedan 4,4'-bipiridinski ligand u ekvatorijalnom položaju Na drugi tip atoma bakra(II) vezana su i dva nitratna aniona u aksijalnom položaju (slika 4.31).

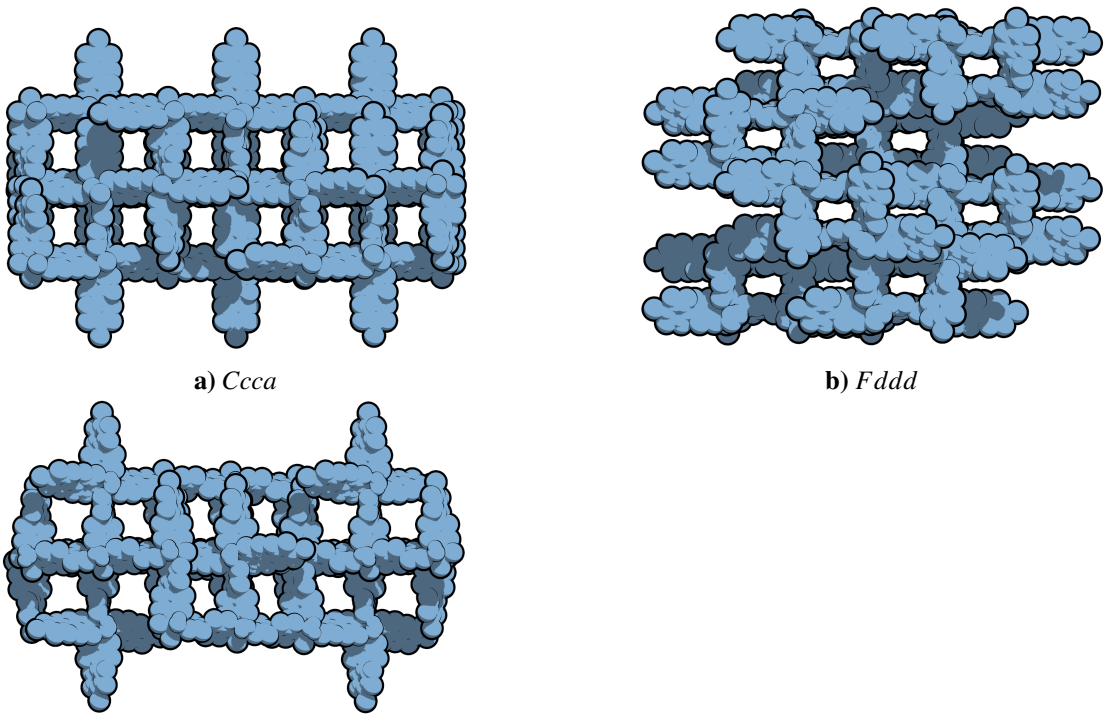
Oko 25 % volumena kristalne strukture čine šupljine u kojima se nalaze molekule otapala u neredu. U asimetričnoj jedinici moguće je modelirati jedino dvije molekule vode i još jedan nitratni anion koji je vezan vodikovim vezama na peptidini atom kisika glicilglicinskog liganda. Molekule otapala popunjavaju džepove i kanale koji se prostiru duž sva tri neovisna kristalografska smjera (slika 4.32).



Slika 4.31. Asimetrična jedinka mreže tipa **VI**.



Slika 4.32. Kristalno pakiranje mreže tipa **VI** s vodikovim vezama prikazanima naranđastom bojom.



a) *Ccca* **b)** *Fddd* **c)** *Pbcn*

Slika 4.33. Kristalno pakiranje mreže tipa **SQ** prikazan duž kristalografske osi *c*.

*4.4.5. Koordinacijskih polimeri tipa **SQ***

Kooridnacijski polimeri tipa **SQ** obuhvaćaju skupinu kristalnih struktura koje su dobivene starenjem svih prethodno opisanih koordinacijskih polimera u njihovim matičnicama. Zapravo se radi o istoj koordinacijskoj mreži atoma bakra(II) s 4,4'-bipiridinskim ligandima i nitratnim ionima koja se ovisno o količini prisutnog otapala u strukturi može riješiti u tri različite prostorne grupe (slika 4.33). U strukturama su prisutni kanali ispunjeni molekulama otapala koje su u dinamičkom neredu, i koje ispunjavaju nepravline kanale koji se prostiru duž svih neovisnih kristalografskih smjerova. Molekule otapala čine oko 50 % volumena strukture i posljedično jedinični kristali nisu stabilni jednom kad su izloženi atmosferskim uvjetima.

4.5. Strukturne promjene prilikom gubitka otapala

4.5.1. Strukturne promjene 2D*-koordinacijskih polimera*

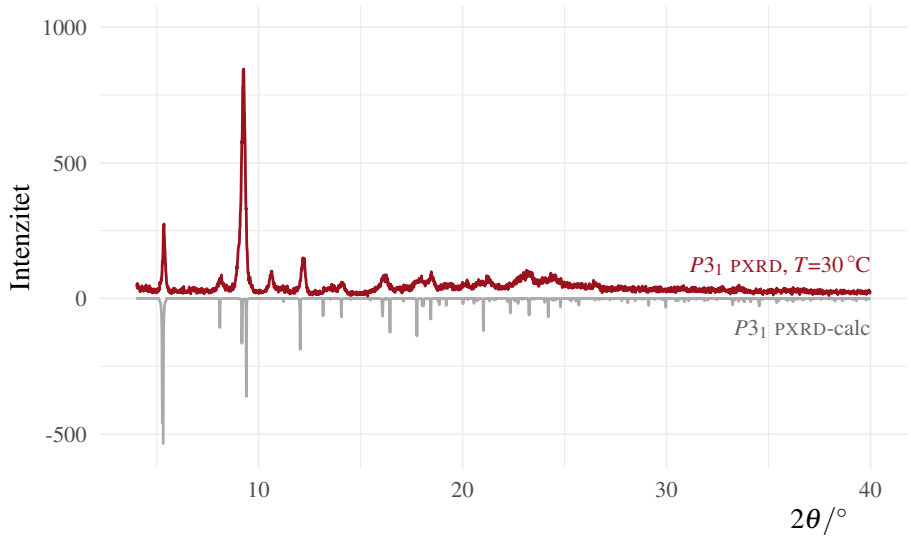
Strukturne promjene prilikom gubitka otapala istražene su na skupini metanolnih i etanolnih solvata 2D-koordinacijskih polimera tipa **II** s L-leucinom i L-izoleucinom. Spojevi su zagrijavani do temperature od 120 °C, pri kojoj dolazi do potpunog gubitka nekoordiniranih molekula otapala u strukturi.

Ostali koordinacijski polimeri nisu bili prikladni za takve pokuse, jer ili ne sadrže nekoordinirane molekule otapala ($\mathbf{II}^{100}_{\text{L-Trp}}$ i $\mathbf{II}^{293}_{\text{L-Phe}}$) ili je vrelište iznad temperature raspada koordinacijskog polimera ($\mathbf{II}^{293}_{\text{D-Val}}$). Metanol, etanol i voda vriju na temperaturi nižoj od 150 °C, te polaganim zagrijavanjem iz strukture možemo u potpunosti ukloniti molekule otapala. U ATR spektrima spojeva prije i poslije zagrijavanja može se vidjeti visok stupanj poklapanja, s bitnom razlikom u vrpcama koje odgovaraju molekulama otapala. Signali koji odgovaraju istezanju C–H, O–H i N–H veza, u rasponu 3600 do 2800 cm^{-1}, postaju oštriji i slabijeg intenziteta, što je i očekivano zbog gubitka otapala. Druga bitna razlika je cijepanje vrpce pri 1390 cm^{-1}, koja odgovara $-\text{NO}_2$ istezanju, na 1420 cm^{-1} i 1360 do 1320 cm^{-1}, te pomak vrpce neplanarne deformacije koordiniranog nitratnog iona pri 830 cm^{-1} na 820 do 800 cm^{-1}. Te dvije promjene upućuju na promjenu načina koordinacije nitratnog iona iz monodentatnog u premošćujući. Ponovnim izlaganjem suhih 2D-koordinacijskih polimera otapalu dolazi do rekonstitucije početne strukture, što je potvrđeno difrakcijom na polikristalnom uzorku. Modularnost i robustnost sintona potvrđena je i EPR mjerenjima.[115]

4.5.2. Strukturne promjene 3D*-koordinacijskih polimera prilikom gubitka otapala*

Od svih pripravljenih tipova 3D-koordinacijskih polimera jedino se polimer tipa **V** pokazao kao dovoljno robustan da topologija ostane očuvana i nakon gubitka otapala. Uzorak koordinacijskog polimera **V** koji je stajao tjedan dana na temperaturi od 25 °C i relativnoj vlažnosti od 60 % analiziran je difrakcijom rentgenskog zračenja na prahu, a difraktogram je uspoređen s onim izračunatim iz modela dobivenog difrakcijom na jediničnom kristalu (slika 4.34). Uzorak je zatim polagano zagrijavan uz sniženi tlak do 110 °C. Nakon svakog porasta temperature od 10 °C snimljen je difraktogram praha uzorka, kao i difraktogram nakon hlađenja na 30 °C. Na slici 4.35 možemo vidjeti da prilikom gubitka otapala ne dolazi do promjene kristalne strukture polimera (slika 4.35).

Isti proces praćen je termogravimetrijskom analizom spregnutom s FTIR spektrometrom kojim su analizirani plinovi koji se oslobađaju tijekom zagrijavanja uzorka do 120 °C.

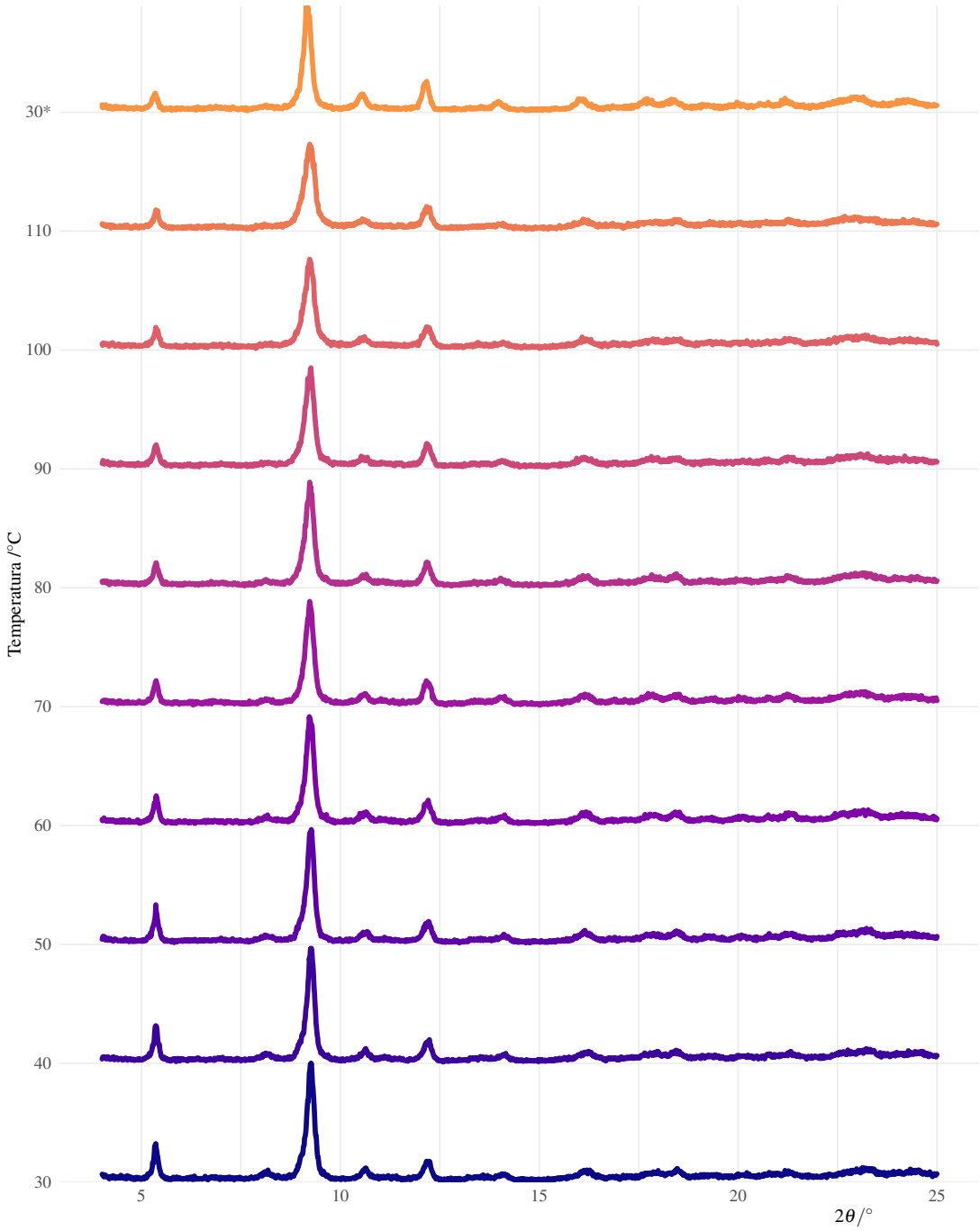


Slika 4.34. Izračunati (svijetlo plavi) i izmjereni (tamno plavi) difraktogrami polikristalnog uzorka koordinacijskog polimera tipa **V**.

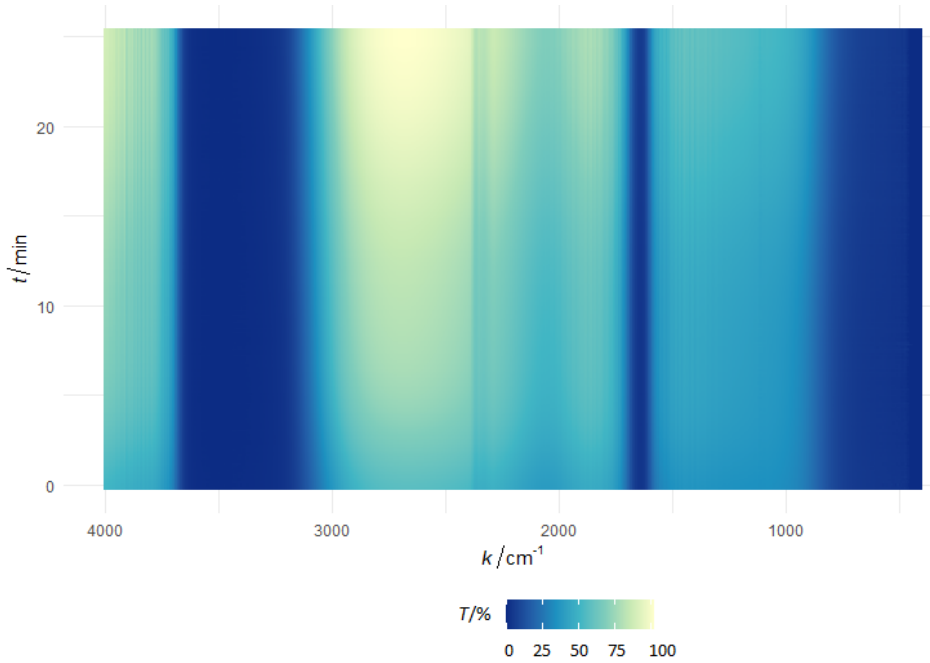
Usporedbom spektara s bazom spektara utvrđeno je da se prilikom zagrijavanja oslobađa samo vodena para, te da u porama koordinacijskog polimera tipa **V** nalaze jedino molekule vode i da molekule metanola nisu prisutne u strukturi. Barem ne u značajnom udjelu kojeg je moguće otkriti ovom metodom. Na slici 4.36 prikazan je vremenski ovisan FTIR-spektar, kao i usporedba jednog od prikupljenih FTIR-spektara s FTIR-spektrom vodene pare. U području od 110 °C do 150 °C ne dolazi do značajnog gubitka mase uzorka, ali mu se boja mijenja iz tamno plave u tamno zelenu. Uzorak otpušta molekule vode tijekom cijelog perioda zagrijavanja, a TG/DSC analizom nije moguće razlučiti intervale u kojima dolazi do gubitka adsorbiranog i apsorbiranog otapala. Na višim temperaturama dolazi do smanjenja mase uzorka koje odgovara raspadu mreže.

Uzorak koji je zagrijan do 110 °C je zatim izložen pri temperaturi od 20 °C atmosferama s relativnim vlažnostima od 60 % i 100 %. Ponovnom termogravimetrijskom analizom utvrđeno je da je količina vode koju je posušeni uzorak adsorbirao i absorbirao znatno varira ovisno o količini vlage u zraku.

Na uzorcima polimera tipa **V** također je ispitana mogućnost anionske zamjene nitratnih iona natkrivanjem polikristalnog uzorka vodenom otopinom natrijeva klorida, bromida i perklorata koncentracija 1,0 mol L^{-1} i 0,1 mol L^{-1}. Uzorci su zatim analizirani difrakcijom rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku odmah nakon natkrivanja uzorka otopinom natrijeve soli te nakon 15, 30 i 45 minuta. Kod otopina koncentracije 1,0 mol L^{-1} dolazi do raspada polimera unutar prvih 15 minuta, dok je u otopinama koncentracije 0,1 mol L^{-1} uzorak došlo do raspada tek nakon jednog dana.



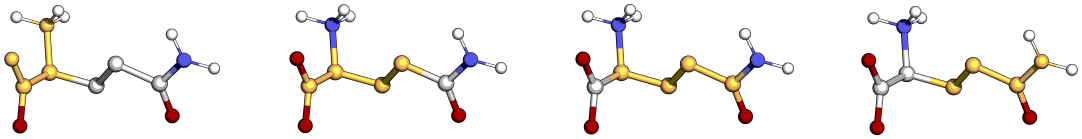
Slika 4.35. Temperaturno ovisni difraktogrami polikristalnog uzorka koordinacijskog polimera tipa **V**. Oznakom 30* označen je difraktogram snimljen nakon hlađenja uzorka na temperaturu od 30 °C.



Slika 4.36. Vremenski ovisan FTIR-spektar smjese plinova oslobođenih prilikom zagrijavanja uzorka koordinacijskog polimera tipa **V**.

4.6. Konformacijska analiza aminokiselina u bazama podataka CSD i PDB

Kod pretrage CSD baze definirani su torzijski kutovi koji najbolje odgovaraju onima koji se koriste prilikom validacije proteinskih kristalnih struktura (stranica 12). Od kutova koji definiraju proteinsku okosnicu, samo je ψ kut bio prikladan (prikazan na slici 4.37a) uz male izmjene. Umjesto $\mathrm{N}_{n-1} - \mathrm{C}_0 - C_{\alpha n} - N_n$, ψ kut je definiran kao $\mathrm{A}_{n-1} - \mathrm{C}_0 - C_{\alpha n} - N_n$ gdje A_{n-1} može biti karboksilatni atom kisika ili peptidni atom dušika. Time se pokrivaju sve kristalne strukture koje sadrže dotičnu aminokiselinu i njezine derivate. Iz pretrage također nisu isključeni enantiomeri aminokiselina. Torzijski kutovi χ_n opisuju konformaciju bočnog ogranka aminokiseline, a njihov broj ovisi o strukturi bočnog ogranka pojedine aminokiseline.



a) ψ **b)** χ_1 **c)** χ_2 **d)** χ_3

Slika 4.37. Na grafičkom prikazu glutaminskog *zwitteriona* narančastom bojom naznačeni su atomi kojima su definirani torzijski kutovi ψ, χ_1, χ_2 i χ_3. Prikazani su samo vodikovi atomi vezani na amino- i amidnu skupinu radi preglednosti.

Gustoće vjerojatnosti torzijskih kutova odabranih aminokiselina prikazane su na slikama 4.38 i 4.39. Na slici 4.38 prikazana je raspodjela gustoće vjerojatnosti prilikom pretrage CSD baze u kojoj nisu isključene strukture s metalo-organskim spojevima, i to utječe na odstupanje raspodjele ψ kuta u proteinskim strukturama. Postoje dva glavna razloga za odstupanje raspodjele gustoća vjerojatnosti pojedinih torzijskih kutova kod struktura iz CSD i PDB baze. Prvi je razlika u načinu vezanja iona metala te njihov utjecaj na konformacijsku slobodu aminokiselinskih fragmenata. U proteinima su metalni ioni vezani preko bočnih lanaca, a čak i u tom slučaju omjer ogranaka s koordiniranim metalonim ionom i onih bez je jako mali. Ioni metala obično vežu aminokiseline koje su međusobno jako udaljene u peptidnom lancu što ima bitan utjecaj na tercijarnu i kvaternu strukturu proteina. Zbog toga što je broj aminokiselina koje su vezane na neki metalni ion jako mali one nemaju veliki utjecaj na gustoću raspodjele torzijskih χ_n kutova ako je skup podataka jako velik. U slučaju PDB baze podataka analizirano je 8000 struktura s najvećom rezolucijom koje su skupili Kehl i suradnici prilikom izrade *Dynameomics* baze u svrhu proučavanja i simulacije dinamike smatanja i denaturacije proteina.[116] Kristalne strukture proteina analizirane su programskim

Tablica 4.10. Broj aminokiselinskih fragmenata (N_{AA}) dobivenih analizom pojedine kristalografske baze. Za svaki fragment dobiveni su ψ i svi χ_n koji su definirani za tu aminokiselinu.

Baza podataka	$N_A A$
CSD	23 730
CSD bez struktura s metalima *d* i *p* bloka	16 811
PDB	1 850 083

paketom *bio3d* te je dobiveno više od $22 \cdot 10^6$ zasebnih vrijednosti χ_n i ψ kutova. U tablici 4.10 navedeni su ukupni brojevi aminokiselinskih fragmenata korišteni pri statističkoj analizi χ_n i ψ kutova. Ramachandran i suradnici definirali su još i ϕ i ω kutove koji nisu uključeni u analizu jer opisuju rotaciju oko peptidne veze, te kao takvi nisu korisni za analizu struktura aminokiselina i njihovih derivata prisutnih u CSD bazi podataka.

Kod kristalnih struktura iz CSD baze udio struktura s koordiniranim metalnim ionima je puno veći (70,8 %). Aminokiseline su najčešće bidentatno vezane na atom metala ili, u slučaju aminokiselina s koordinirajućim bočnim ograncima poput histidina, cisteina, aspartata i glutamata, premošćuju ili tridentatno vežu metalne ione.

Drugi uzrok je veliki udio neuređenog otapala (obično vode) u kristalnim strukturama proteina. Kristalne strukture proteina mogu imati i do 60 % volumena jedinične ćelije zauzetog molekulama otapala i drugim kemijskim vrstama koje su bile prisutne u matičnici. Te vrste su povezane vodikovim vezama s proteinom i ostalim molekulama što im omogućuje veliku slobodu gibanja u odnosu na kristale malih molekula. Kod njih zbog gustog pakiranja konformacija koju pojedina kemijska vrsta zauzima nije nužno ona koju bi kemijska vrsta poprimila u vakuumu.* Kod kristalnih struktura proteina stoga imamo veliku količinu dinamičkog nereda, te se čak i kod podataka visoke kvalitete može pouzdano modelirati samo struktura samog proteina i molekula otapala direktno vezanih uz njegovu površinu.

Na slici 4.40 prikazane su gustoće raspodjela torzijskih kutova aminokiselina s polarnim ionskim bočnim ogrankom. Te aminokiseline možemo podijeliti u dvije skupine. One s koordinirajućim bočnim ogrankom (histidin, aspartat i glutamat) te one s ne- ili slabo koordinirajućim bočnim ogrankom (lizin i arginin). Kod aminokiselina s koordinirajućim bočnim ogrankom raspodjela torzijskih kutova bitno odstupa kad iz skupa struktura malih

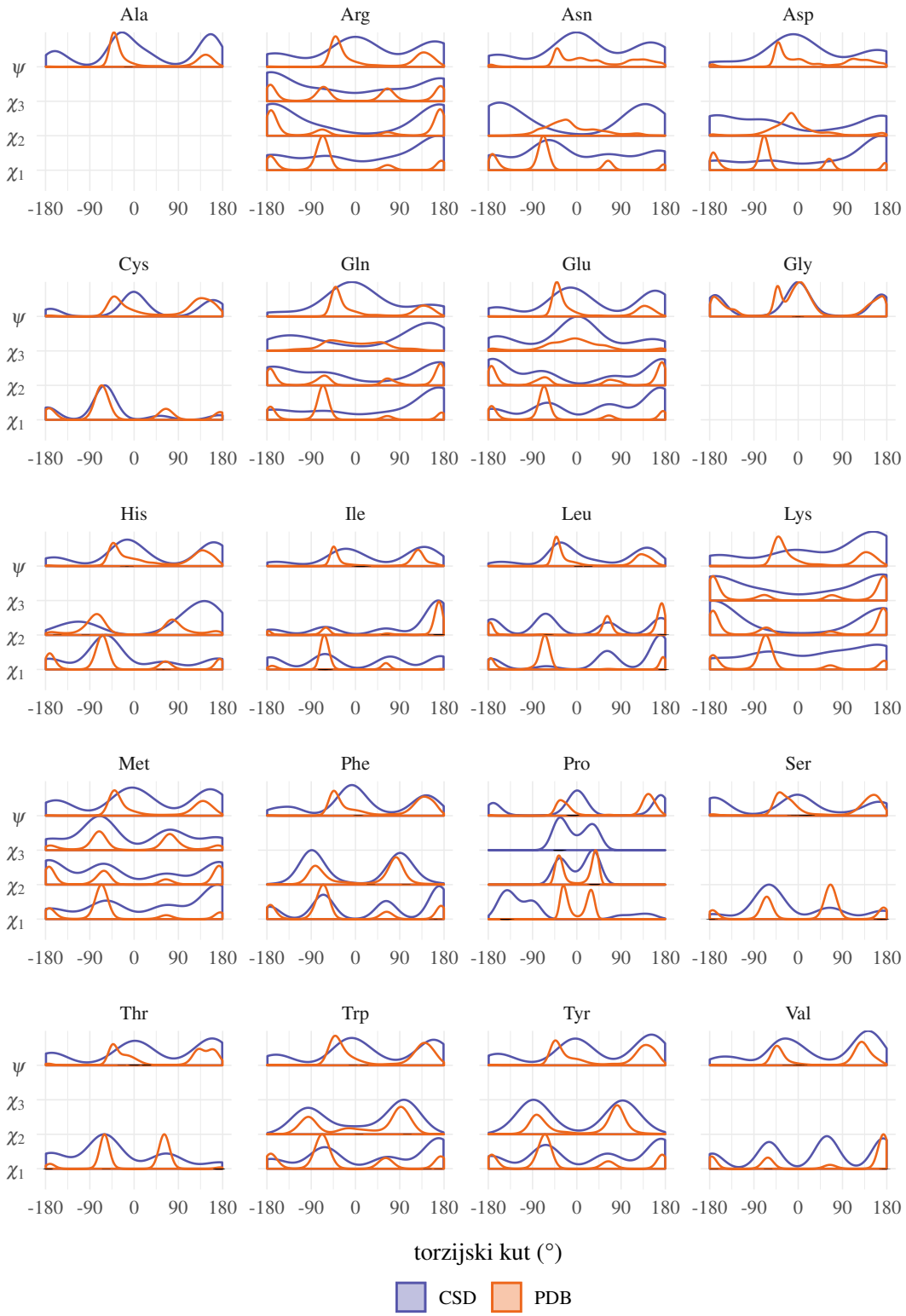
* Situaciju možemo slikovito prikazati na primjeru popunjavanja vozila Zagrebačkog električnog tramvaja. Kad putnici uđu u prazan tramvaj oni će se ravnomjerno rasporediti po tramvaju, i svaki će poprimiti konformaciju (obično sjedeću) koja mu najviše odgovara. S povećanjem broja ljudi u tramvaju, raste i broj interakcija među njima te se su neki primorani poprimiti nepovoljnu konformaciju.

molekula nismo isključili ione metala, a kutovi koji odgovaraju samo alifatskom dijelu lanca poklapaju se u iznosu ako ne i u zastupljenosti.

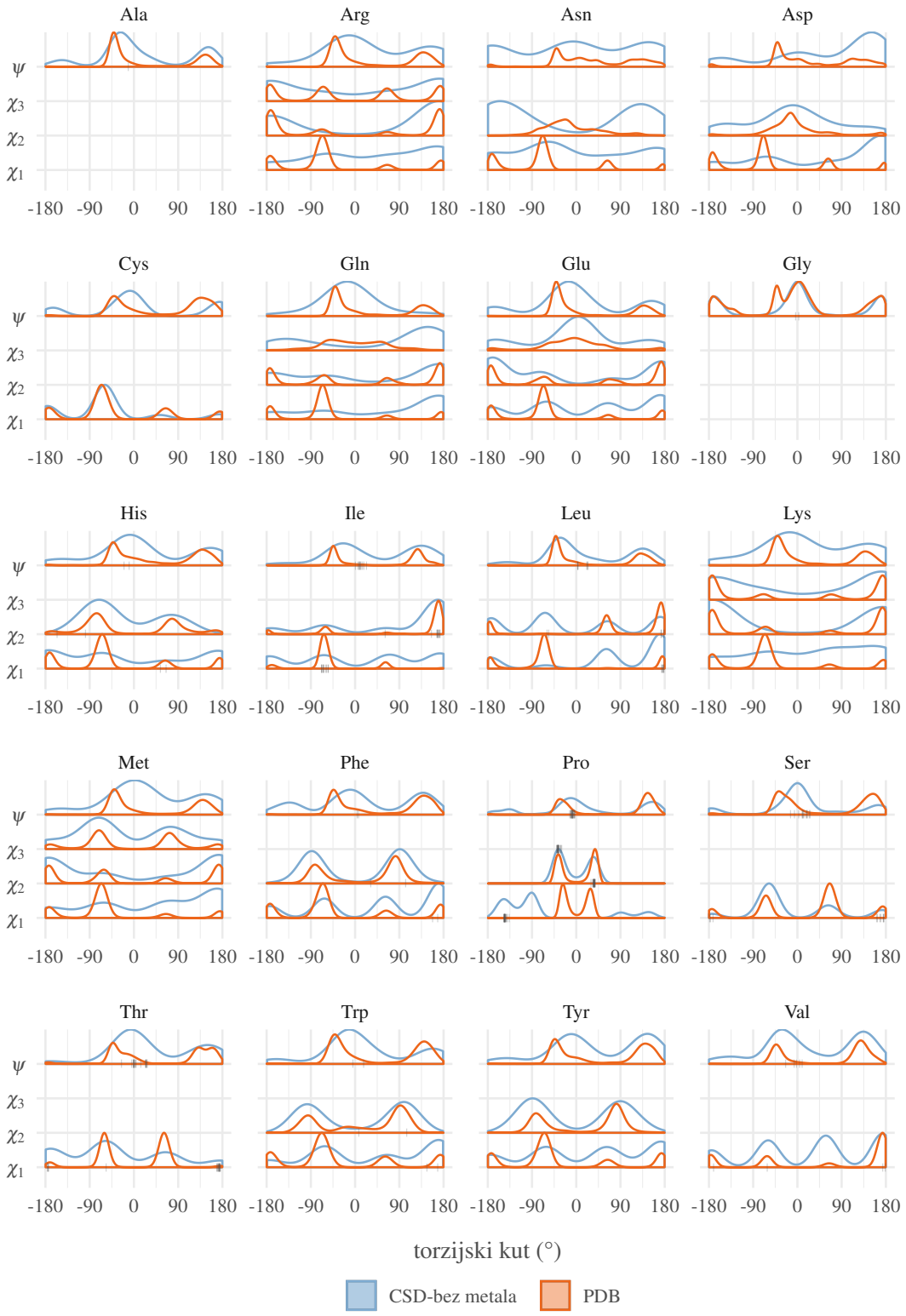
Slična situacija je i kod aminokiselina s neutralnim polarnim bočnim ogrankom (slika 4.41). Raspodjela kutova asparagina i glutamina posljednjeg χ kuta bitno se razlikuje kod proteina i malih molekula, za razliku od serina, treonina i cisteina kod kojih se iznosi vrijednosti dobro poklapaju. Uzrok odstupanja pripisujemo različitom broju donora i akceptora vodikove veze prisutnima u amidnim, hidroksilnim i tiolnim funkcionalnim skupinama.

U skupini aminokiselina s aromatskim bočnim ograncima (slika 4.42) vidi se podjela na aminokiseline s koordinirajućim bočnim ogrankom (histidin) kod koje raspodjela torzijskog kuta u strukturama malih molekula s ionima metala bitno odstupa od oni bez i proteinskih struktura. Kod aminokiselina s nekoordinirajućim bočnim ograncima (fenilalanin, tirozin i triptofan) raspodjela posljednjeg χ kuta poklapa se u sva tri skupa podataka, ali je oblik same raspodjele neuobičajen u odnosu na ostale aminokiseline. Takav oblik raspodjele pripisan je π-interakcijama između aromatskih prstena koje su karakteristične za takve sustave, neovisno o tome radi li se o strukturama proteina ili malih molekula.

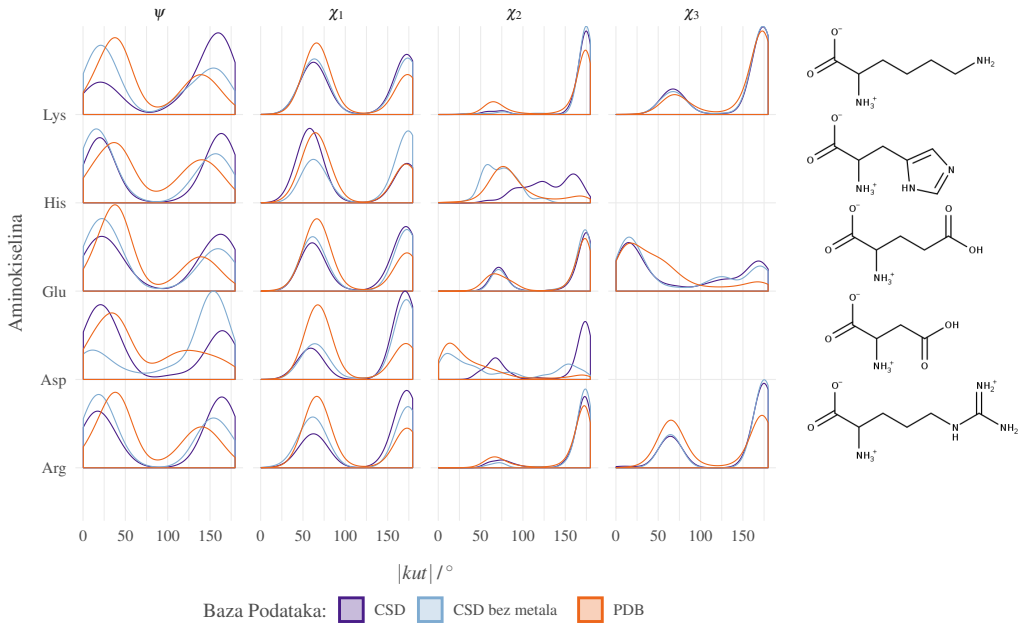
Na slici 4.44 uspoređene su raspodjele gustoće ψ i χ_1 kutova valina, treonina i serina. Valin i treonin imaju oblikom jako slične bočne ogranke, dok treonin i serin dijele hidroksilnu funkcionalnu skupinu. U strukturama malih molekula preferirane konformacije se poklapaju po iznosu torzijskog kuta i po zastupljenosti neovisno o tome sadrže li ione metala u strukturi ili ne. Vidi se jasan utjecaj vodikove veze na preferiranu konformaciju bočnog ogranka treonina u proteinskim strukturama, koji se poklapa s onim u strukturama malih molekula po iznosu.



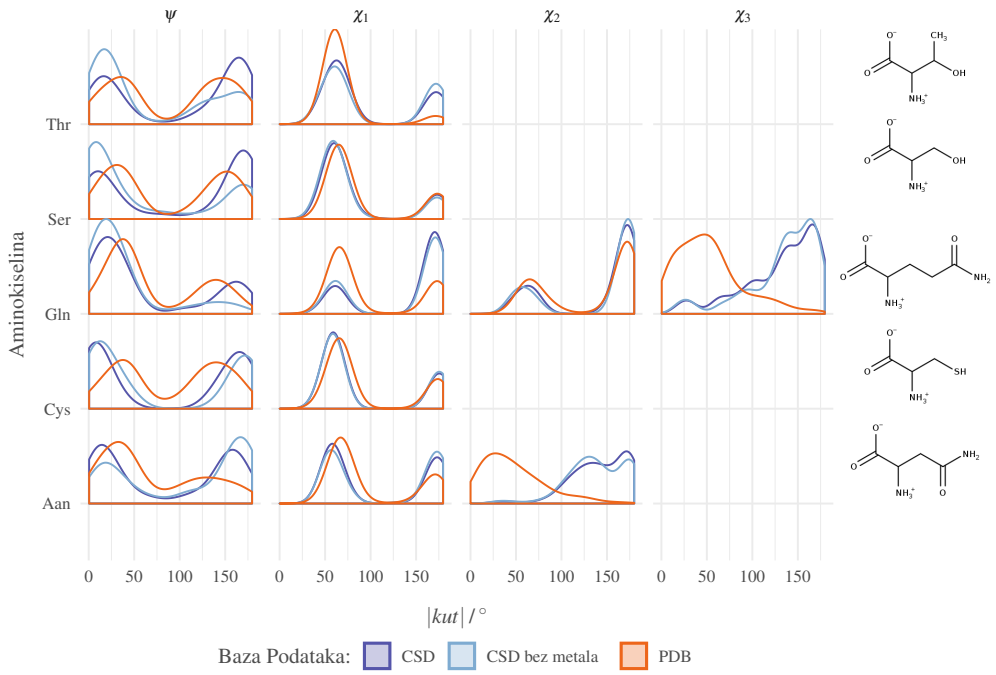
Slika 4.38. Prikaz raspodjele gustoće torzijskih kutova aminokiselina dobivenih iz PDB i CSD baze podataka. Crnim crticama su označene vrijednosti torzijskih kutova za pojedine aminokiseline iz kristalnih struktura dobivenih spojeva.



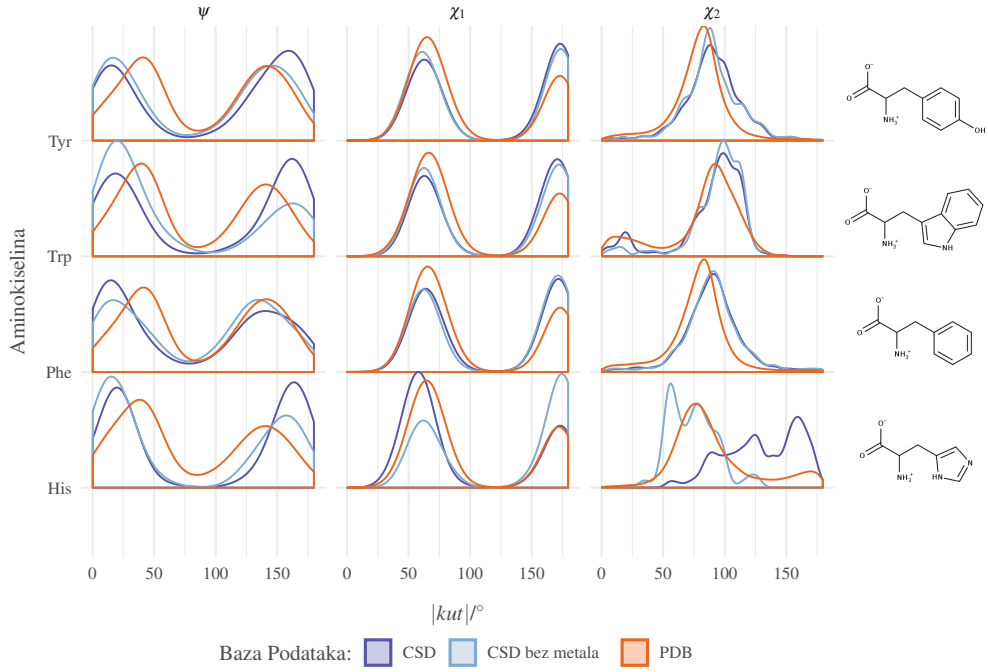
Slika 4.39. Prikaz raspodjele gustoće torzijskih kutova aminokiselina dobivenih iz PDB i CSD baze podataka (prilikom pretrage su isključene strukture s prijelaznim metalima). Crnim crticama označene su vrijednosti torzijskih kutova za pojedine aminokiseline iz kristalnih struktura dobivenih spojeva.



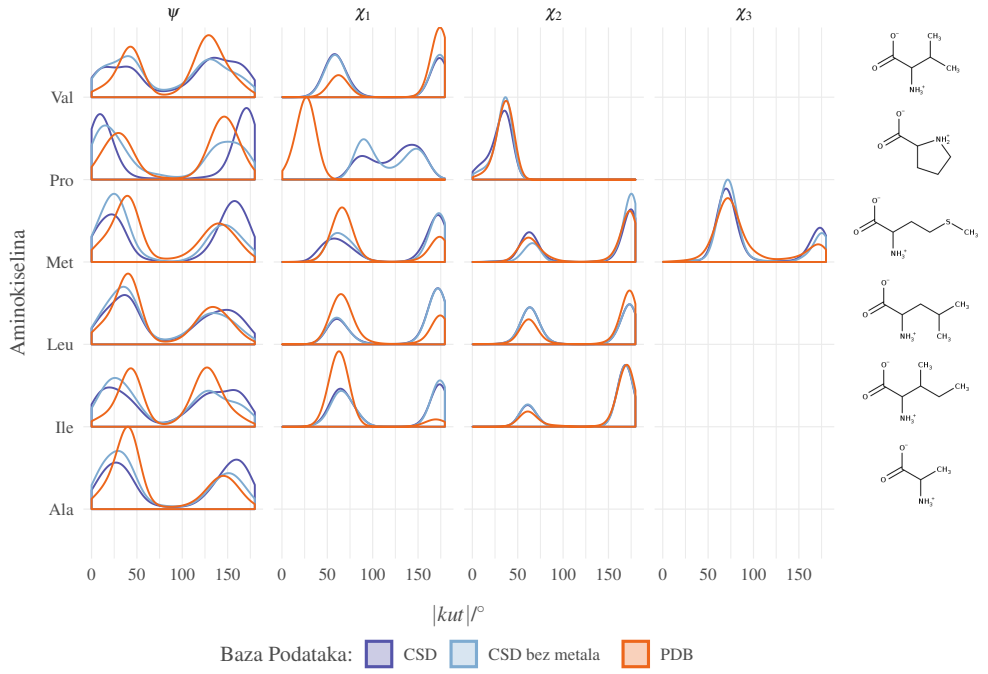
Slika 4.40. Prikaz raspodjele gustoće torzijskih kutova aminokiselina s ionskim i koordinirajućim bočnim ograncima dobivenih iz PDB i CSD baze podataka. Pokraj svakog grafa prikazana je i strukturna formula odgovarajuće aminokiseline.



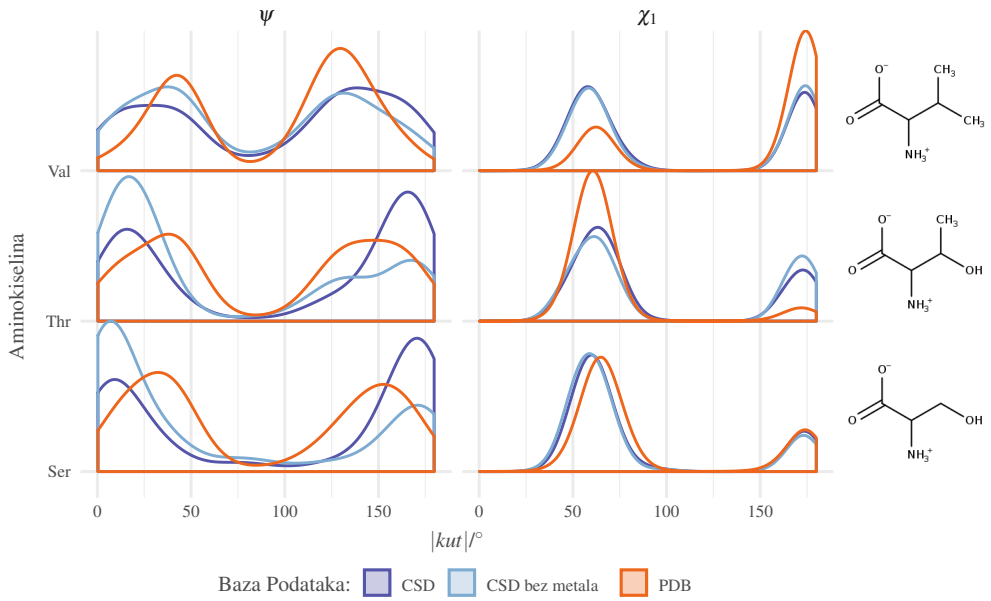
Slika 4.41. Prikaz raspodjele gustoće torzijskih kutova aminokiselina s neutralnim polarnim bočnim ograncima dobivenih iz PDB i CSD baze podataka. Pokraj svakog grafa prikazana je i strukturna formula odgovarajuće aminokiseline.



Slika 4.42. Prikaz raspodjele gustoće torzijskih kutova aminokiselina s aromatskim bočnim ograncima dobivenih iz PDB i CSD baze podataka. Pokraj svakog grafa prikazana je i strukturna formula odgovarajuće aminokiseline.



Slika 4.43. Prikaz raspodjele gustoće torzijskih kutova aminokiselina s alifatskim bočnim ograncima dobivenih iz PDB i CSD baze podataka. Pokraj svakog grafa prikazana je i strukturna formula odgovarajuće aminokiseline.



Slika 4.44. Prikaz raspodjele gustoće torzijskih kutova treonina, valina i serina dobivenih iz PDB i CSD baze podataka. Pokraj svakog grafa prikazana je i strukturna formula odgovarajuće aminokiseline.

§5. ZAKLJUČAK

U sklopu ove doktorske disertacije je sustavno istražen utjecaj bočnog ogranka na topologiju koordinacijskih polimera bakra(II) s aminokiselinama i 4,4'-bipiridinom kao premošćujućim ligandom. Prilikom dizajna eksperimenta korištene se sve proteinogene aminokiseline osim cisteina, metionina, arginina i asparaginske i glutaminske kiseline. Priređeno je i strukturno karakterizirano 20 različitih koordinacijskih polimera, jedan koordinacijskih polimer s glicilglicinom i jedan diskretni kompleksni spoj s histidinom, te 3 strukture korrdinacijskih polimera koji sadrže samo bakrove(II) i nitratne ione, te 4,4'-bipiridin kao premošćujući ligand. Topološkom analizom dobivenih koordinacijskih polimera oni su podijeljeni u sedam skupina (**I**-**VI** i **SQ**) prema topološkim karakteristikama.

Svi koordinacijski polimeri dobiveni su korištenjem istih stehiometrijskih omjera reaktanata, čime je bitno smanjen utjecaj metode priprave spojeva na topologiju. Sve razlike u topologiji dobivenih spojeva pripisane su utjecaju bočnog ogranka. Osim utjecaja strukture bočnog ogranka, proučen je i utjecaj otapala na dimenzionalnost i topologiju dobivenih spojeva. Svi spojevi su izolirani u obliku jediničnih kristala prikladnih za analizu difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu, te u slučaju spojeva tipa **II**, **III** i **V** difrakcijom rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku.

Spoj topologije tipa **I** dobiven je jedino s L-histidinom, a on je ujedno i jedini diskretni kompleks. Spojevi topologije tipa **II** dobiveni su s L-leucinom, L-izoleucinom, D-valinom, L-fenilalaninom i L-triptofanom. Oni spadaju u skupinu dvodimenzijskih koordinacijskih polimera već poznate topologije. Spoj topologije tipa **III** dobiven je jedino s L- i D-treoninom, i to kao solvat s glikolom, s metanolom i s *N,N*-dimetilformamidom. Topološki je sličan spojevima tipa **II**, a glavna razlika je prisutnost 4,4'-bipiridin liganada koji povezuju slojeve dvodimenzijskih koordinacijskih mreža u trodimenzijske. Spojevi topologije tipa **IVa** i **IVb** dobiveni su s L-i D-serinom, L-i D-treoninom, te L-homoserinom. Ta skupina koordinacijsih polimera su par strukturnih izomera, za koje su određene kristalne strukture dvaju konformacijskih izomera. Spoj topologije tipa **V** dobiven je jedino s L-prolinom, i on se bitno topološki razlikuje od prethodno dobivenih koordinacijskih polimera po tome što sadrži kanale u samo jednom smjeru. Spoj topologije tipa **VI** dobiven je jedino s glicilglicinom, i on se bitno topološki razlikuje po tome što se radi o jedinoj centrosimetričnoj kristalnoj strukturi koja je karakterizirana u ovom radu.

Koordinacijski polimeri tipa **II**, **III** i **V** dodatno su karakterizirani termogravimetrijskom analizom te infracrvenom spektroskopijom uz prigušenu totalnu refleksiju (ATR). Za te tri

skupine spojeva utvrđeno je da se radi o robustnim koordinacijskim mrežama, mogućnost reapsorpcije vodene pare utvrđena je samo kod polimera tipa **II** i **V**. Prilikom gubitka otapala kod spojeva tipa **II** dolazi do posmaka slojeva koordinacijskih mreža u strukturi, te zapravo ne nastaju prazne šupljine unutar strukture.

Spojevi topologije tipa **IVa** i **IVb** nemaju robusne koordinacijske mreže, odnosno do njihovog raspada dolazi već prilikom izlaganja kristala atmosferskim uvjetima u laboratoriju. Nakon gubitka otapala i pri sobnoj temperaturi dolazi do promjene boje spoja u tamno zelenu što je pripisano nastanku bakrova oksida. Jedinični kristali ovih spojeva iznimno su osjetljivi, te do njihovog raspada dolazi unutar nekoliko minuta prilikom izlaganja atmosferskim uvjetima. Nije ih moguće čuvati u matičnici jer dolazi do prelaska u drugu vrstu koordinacijskih polimera, koja ne sadrži aminokiseline, ili u nekom otapalu jer također dolazi do raspada. To upućuje na zaključak da se radi o kinetičkim produktima, a ne o termodinamički stabilnim strukturama. Velika labilnost kristalnih struktura polimera tipa **IV** uzrokovana je velikim udjelom otapala u strukturi. Sama koordinacijska mreža nije dovoljno stabilna da bi se mogla održati bez molekula otapala koje bi ju podupirale.

Utvrđeno je da struktura bočnog ogranka aminokiselina ima veliki utjecaj na topologiju koordinacijskih polimera koje izgrađuju. Aminokiseline s velikim bočnim ograncima (leucin, izoleucin, fenilalanin i triptofan) tvore polimere u kojima je udio otapala relativno mali u usporedbi s ostalim spojevima. Što je bočni ogranaka aminokiseline manji, vjerojatnost da će u koordinacijskom polimeru značajan udio volumena pripadati molekulama otapala je veća. U bočnom ogranku također ne smije biti jako koordinirajućih funkcijskih skupina jer se one obično koordiniraju na bakrov(II) ion na koji je ta aminokiselina već kelatno vezana. Iako je na prvi pogled kontraintuitivno, ovo je direktna posljedica stabilizacije kristalnih struktura gustim pakiranjem molekulskih komponenata u kristalu. Kako je povoljna stabilizacija kristalnih struktura najvećim dijelom posljedica zbroja svih međumolekulskih interakcija, povećanje površine bočnog ogranka povećava vjerojatnost da će nastati koordinacijski polimer kod kojeg su ogranci u bliskom kontaktu. Takvi će polimeri nužno će imati i manji volumni udio molekula otapala u kristalnoj strukturi, a one će biti i u manjem neredu.

Ekstrapoliramo li ovaj trend na dizajn koordinacijskih polimera, osobito onih poroznih, premošćujući ligand treba biti konformacijski rigidan ukoliko sekundarne građevne jedinice to nisu. Također, poželjno je da je udaljenost koordinirajućih atoma tog liganda veća ili jednaka dimenzijama liganda u smjerovima okomitima na pravac koji je definiran koordinatama tih atoma. Proučavanjem sustava u kojima je ravnoteža između asocijacije i disocijacije pojedinih građevnih jedinica labilna te postupnom i sustavnom strukturnom modikacijom

građevnih jedinica mogu se utvrditi empirijska pravila koja kasnije možemo iskoristiti u dizajnu robustnih metaloorganskih mreža.

POPIS OZNAKÂ, KRATICÂ I SIMBOLÂ

***i*-BuOH** butan-2-ol

***i*-PrOH** propan-2-ol

***n*-BuOH** butan-1-ol

***n*-PrOH** propan-1-ol

AA aminokiselina

AcMe propan-2-on

Ala alanin

Arg arginin

Asn asparagin

Asp asparaginska kiselina

ATR infracrvena spektroskopija uz prigušenu totalnu refleksiju

CCDC Cambridge Crystallographic Data Centre

CSD Cambridge Structural Database

Cys cistein

DMF *N*,*N*-dimetilformamid

EPR elektronska paramagnetska rezonancija

EtOH etanol

glicerol propan-1,2,3-triol

Gln glutamin

Glu glutaminska kiselina

Gly glicin

His histidin

ICSD NIST Inorganic Crystal Structure Database

Ile izoleucin

Leu leucin

Lys lizin

MeCN acetonitrile

MEG monoetilen glikol

MeOH metanol

Met metionin

MOF metaloorganska mreža (engl. *metalorganic framework*)

NIST Nacionalni institut za standarde i tehnologiju (engl. *U. S. National Institute of Standards and Technology*)

NMR nuklearna magnetska rezonancija

Phe fenilalanin

Pro prolin

RSCR Reticular Structural Chemistry Resource

Ser serin

THF tetrahidrofuran

Thr treonin

Trp triptofan

TTD Topological Types Database

Tyr tirozin

Val valin

LITERATURNA VRELA

1. P. Tomasik, Z. Ratajewicz, G. R. Newkome i L. Strekowski, ur., *Chem. Het. Comp.* John Wiley & Sons, Inc., 1985.
2. *Amino Acids, Peptides and Proteins in Organic Chemistry 1*. Wiley VCH Verlag GmbH, 2009.
3. A. Strecker, *Ann. Chim. Pharm.* **75** (1850) 27–45.
4. E. Schulze i E. Steiger. *Z. Physiol. Chem.* **11** (1887) 43–65.
5. L. N. Vauquelin i P. J. Robiquet. *Ann. Chim.* **57** (1806) 88–93.
6. H. Roscoe, *A Treatise on Chemistry*. Sv. 3. D. Appleton i Company, 1890.
7. W. H. Wollaston. *Ann. chim.* **76** (1810) 21–33.
8. K. H. Ritthausen. *J. Prakt. Chem.* **42** (1886).
9. H. Bracannot. *Ann. chim. phys.* **13** (1820) 113–25.
10. A. Kossel. *Z. Physiol. Chem.* **22** (1896) 176.
11. F. Ehrlich. *Ber.* **37** (1904) 1809–1840.
12. Proust. *Ann.chim. phys.* **10** (1819) 2949.
13. E. Drechsel. *J.prakt. Chem.* **39** (1889) 425.
14. J. H. Mueller. *Proc. Soc. Exptl. Biol. Med.* **19** (1922) 161.
15. E. Schulze i J. Barbieri. *Correspondenzen. Ber.* **12** (1879) 1924.
16. R. Willstatter. *Ber.* **33** (1900) 1160.
17. E. Cramer. *J. prakt. Chem.* **96** (1865) 76–98.
18. H. W. Buston i S. B. Schryver, *Biochem. J* **15** (1921) 636–642.
19. C. E. Meyer i W. C. Rose, *J. Biol. Chem.* **115** (1936) 721–729.
20. F. G. Hopkins i S. W. Cole. *Proc. Roy. Soc. London* **68** (1901) 21.
21. J. Liebig. *Ann.* **67** (1846) 127–9.
22. E. von Gorup-Besanez. *Ann.* **98** (1856) 1–43.
23. F. H. C. Crick, L. Barnett, S. Brenner i R. J. Watts-Tobin, *Nature* **192** (1961) 1227–1232.

24. E. Trifonov, *Gene* **261** (2000) 139–151.

25. J. Pejić, D. Vušak, G. Szalontai, B. Prugovečki, D. Mrvoš-Sermek, D. Matković-Čalogović i J. Sabolović, *Cryst. growth Des.* **18** (2018) 5138–5154.

26. R. Hu, Q. Yu, F. Liang, L. Ma, X. Chen, M. Zhang, H. Liang i K. Yu, *J. Coord. Chem.* **61** (2008) 1265–1271.

27. H. W. Rubin. (1994) 571–622.

28. O. Carugo, O. A. Blatova, E. O. Medrish, V. A. Blatov i D. M. Proserpio, *Sci Rep* **7** (2017) DOI: 10.1038/s41598-017-12699-4.

29. C. C. David i D. J. Jacobs, *J. Mol. Graphics Modell.* **31** (2011) 41–56.

30. D. Lide, *CRC handbook of chemistry and physics : a ready-reference book of chemical and phyical data*. CRC Press, 1991.

31. C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot i S. C. Ward, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci* **72** (2016) 171–179.

32. V. G. Shtyrlin, Y. I. Zyavkina, E. M. Gilyazetdinov, M. S. Bukharov, A. A. Krutikov, R. R. Garipov, A. S. Mukhtarov i A. V. Zakharov, *Dalton Trans.* **41** (2012) 1216–1228.

33. M. S. Bukharov, V. G. Shtyrlin, A. S. Mukhtarov, G. V. Mamin, S. Stapf, C. Mattea, A. A. Krutikov, A. N. Il'in i N. Y. Serov, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** (2014) 9411.

34. M. S. Bukharov, V. G. Shtyrlin, G. V. Mamin, S. Stapf, C. Mattea, A. S. Mukhtarov, N. Y. Serov i E. M. Gilyazetdinov, *Inorg. Chem.* **54** (2015) 9777–9784.

35. D. Vušak, J. Pejić, M. Jurković, G. Szalontai i J. Sabolović, *CrystEngComm* **22** (2020) 5587–5600.

36. O. Versiane, J. Felcman, J. L. de Miranda, R. A. Howie i J. M. S. Skakle, *Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online* **61** (2005) m2517–m2519.

37. V. Amirthalingam i K. V. Muralidharan, *Pramana* **4** (1975) 83–94.

38. A. C. Rizzi, O. E. Piro, E. E. Castellano, O. R. Nascimento i C. D. Brondino, *Inorg. Chim. Acta* **305** (2000) 19–25.

39. A. Wojciechowska, A. Gągor, J. Jezierska i M. Duczmal, *RSC Adv.* **4** (2014) 63150–63161.

40. D. V. der Helm, M. B. Lawson i E. L. Enwall. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci* **27** (1971) 2411–2418.

41. N. Marom, R. A. DiStasio, V. Atalla, S. Levchenko, A. M. Reilly, J. R. Chelikowsky, L. Leiserowitz i A. Tkatchenko, *Angew. Chem. Int. Ed.* **52** (2013) 6629–6632.

42. A. M. Reilly i A. Tkatchenko, *Phys. Rev. Lett.* **113** (2014) 055701.

43. L. Maschio, B. Civalleri, P. Ugliengo i A. Gavezzotti, *J. Phys. Chem. A* **115** (2011) 11179–11186.

44. M. W. MacArthur i J. M. Thornton, *J. Mol. Biol.* **218** (1991) 397–412.

45. T. Dagan, Y. Talmor i D. Graur, *Mol. Biol. Evol.* **19** (2002) 1022–1025.

46. A. Wlodawer, W. Minor, Z. Dauter i M. Jaskolski, *FEBS Journal* **275** (2007) 1–21.

47. G. Ramachandran, C. Ramakrishnan i V. Sasisekharan, *J. Mol. Biol.* **7** (1963) 95–99.

48. G. Ramachandran i V. Sasisekharan,„Conformation of Polypeptides and Proteins". *Advances in Protein Chemistry Volume 23*. Elsevier, 1968, str. 283–437.

49. S. Hovmöller, T. Zhou i T. Ohlson, *Acta Crystallogr., Sect D: Biol. Crystallogr.* **58** (2002) 768–776.

50. S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O'Keeffe, M. P. Suh i J. Reedijk, *Pure Appl. Chem.* **85** (2013) 1715–1724.

51. A. C. Kathalikkattil, K. K. Bisht, N. r. Aliaga-Alcalde i E. Suresh, *Cryst. Growth Des.* **11** (2011) 1631–1641.

52. T. Drake, P. Ji i W. Lin, *Acc. Chem. Res.* **51** (2018) 2129–2138.

53. M. Bosch, S. Yuan, W. Rutledge i H.-C. Zhou, *Acc. Chem. Res.* **50** (2017) 857–865.

54. I. Sifaoui, I. Pacheco-Fernández, J. E. Piñero, V. Pino i J. Lorenzo-Morales, *Front. Bioeng. Biotechnol.* **9** (2021) DOI: `10.3389/fbioe.2021.584115`.

55. A. M. P. Peedikakkal i I. H. Aljundi, *ACS Omega* **5** (2020) 28493–28499.

56. G. Evtugyn, S. Belyakova, A. Porfireva i T. Hianik, *Sensors* **20** (2020) 6963.

57. J. Yang i Y.-W. Yang, *View* **1** (2020) DOI: `10.1002/viw2.20`.

58. H.-X. Zhao, Q. Zou, S.-K. Sun, C. Yu, X. Zhang, R.-J. Li i Y.-Y. Fu, *Chem. Sci.* **7** (2016) 5294–5301.

59. A. Kirchon, L. Feng, H. F. Drake, E. A. Joseph i H.-C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.* **47** (2018) 8611–8638.

60. W. Liu, R. Yin, X. Xu, L. Zhang, W. Shi i X. Cao, *Adv. Sci.* **6** (2019) 1802373.

61. T. Rasheed, K. Rizwan, M. Bilal i H. M. N. Iqbal, *Molecules* **25** (2020) 1598.

62. J. Gascon, A. Corma, F. Kapteijn i F. X. L. i Xamena, *ACS Catalysis* **4** (2013) 361–378.

63. A. Bavykina, N. Kolobov, I. S. Khan, J. A. Bau, A. Ramirez i J. Gascon, *Chem. Rev.* **120** (2020) 8468–8535.

64. X. Zhao, Y. Wang, D.-S. Li, X. Bu i P. Feng, *Adv. Mater.* **30** (2018) 1705189.

65. S. Seth i A. J. Matzger, *Cryst. Growth Des.* **17** (2017) 4043–4048.

66. O. M. Yaghi i H. Li. *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995) 10401.

67. N. W. Ockwig, O. Delgado-Friedrichs, M. O'Keeffe i O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **38** (2005) 176–182.

68. O. M. Yaghi, *ACS Central Science* **5** (2019) 1295–1300.

69. O. M. Yaghi, M. J. Kalmutzki i C. S. Diercks, *Introduction to Reticular Chemistry*. Wiley-VCH GmbH, 2019.

70. S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O'Keeffe, M. P. Suh i J. Reedijk, *CrystEngComm* **14** (2012) 3001.

71. A. Wojciechowska, A. Gągor, W. Zierkiewicz, A. Jarząb, A. Dylong i M. Duczmal, *RSC Adv.* **5** (46 2015) 36295–36306.

72. B. Lou, X. Huang i X. Lin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **633** (2007) 372–374.

73. B.-Y. Lou, F.-L. Jiang, B.-L. Wu, D.-Q. Yuan i M.-C. Hong, *Cryst. Growth Des.* **6** (2006) 989–993.

74. B.-Y. Lou i M.-C. Hong, *Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online* **64** (2008) m405–m405.

75. S. Zhang i N.-H. Hu, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **65** (2008) m7–m9.

76. B. Wisser, Y. Lu i C. Janiak, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **633** (2007) 1189–1192.

77. J. Weng, M. Hong, Q. Shi, R. Cao i A. S. C. Chan, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002** (2002) 2553–2556.

78. M. P. Yutkin, M. S. Zavakhina, D. G. Samsonenko i V.P.Fedin. *Zh.Strukt.Khim.* **52** (2011) 372.

79. B.-Y. Lou, R.-H. Wang, D.-Q. Yuan, B.-L. Wu, F.-L. Jiang i M.-C. Hong, *Inorg. Chem. Commun.* **8** (2005) 971–974.

80. M. J. Ingleson, J. P. Barrio, J. Bacsa, C. Dickinson, H. Park i M. J. Rosseinsky, *Chem. Commun.* (11 2008) 1287–1289.

81. B.-Y. Lou, D.-Q. Yuan, S.-Y. Gao, R.-H. Wang, Y. Xu, L. Han i M.-C. Hong, *J. Mol. Struct.* **707** (2004) 231–234.

82. J.-R. Hu, W.-H. Yan, D.-G. Zheng, H.-D. Ye i M. Rao. *Wuji Huaxue Xuebao* **28** (2012) 531.

83. H.-Y. Li, F.-P. Huang i Y.-M. Jiang, *Inorg. Chim. Acta* **377** (2011) 91–98.

84. S. Mukhopadhyay, P. B. Chatterjee, D. Mandal, G. Mostafa, A. Caneschi, J. van Slageren, T. J. R. Weakley i M. Chaudhury, *Inorg. Chem.* **43** (2004) 3413–3420.

85. G.-X. Guan, X. Liu, Q. Yue i E.-Q. Gao, *Cryst. Growth Des.* **18** (2017) 364–372.

86. Y.-W. Wang. *Z.Kristallogr.-New Cryst.Struct.* **225** (2010) 93.

87. Q. Yue, W.-X. Guo, Y.-Y. Wang, X.-L. Hu i E.-Q. Gao, *Cryst. Growth Des.* **19** (2019) 2476–2484.

88. X.-Y. Guo, W.-X. Zhang, A.-L. Cui, L.-C. Shen, F.-S. Wang i Z.-Y. Li. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao* **19** (1998) 629.

89. S. K. Ng i Z.-X. Xie. *Jiegou Huaxue* **22** (2003) 691.

90. F.-S. Wang, A.-L. Cui, H.-M. Chen i Y.-J. Zhao. **15** (1994) 319.

91. M.-J. Yan, Q. Feng, H.-H. Song i H.-T. Yu, *Inorg. Chim. Acta* **450** (2016) 304–314.

92. J.-R. Hu, F.-P. Liang i Z.-L. Chen. *Wuji Huaxue Xuebao* **23** (2007) 1291.

93. Q. Feng, M. Yan, L. Wu, H. Song i H. Yu, *Inorg. Chem. Commun.* **43** (2014) 1–4.

94. S. C. Sahoo i M. Ray, *J. Chem. Soc., Dalton Trans* (2009) 3230.

95. D.-G. Zheng i J.-R. Hu. *Jiegou Huaxue* **31** (2012) 867.

96. G.-l. Zhuang, W.-x. Chen, J. Zheng, W.-l. Chen i J.-g. Wang, *Inorg. Chem. Commun.* **22** (2012) 18–21.

97. N. Kumar, S. Khullar, Y. Singh i S. K. Mandal, *CrystEngComm* **16** (2014) 6730–6744.

98. W. S. Cleveland i R. McGill, *J. Am. Stat. Assoc.* **79** (1984) 531–554.

99. D. A. Keen i A. L. Goodwin, *Nature* **521** (2015) 303–309.

100. A. P. Shevchenko, I. A. Blatov, E. V. Kitaeva i V. A. Blatov, *Cryst. Growth Des.* **17** (2016) 774–785.

101. K. A. Hofmann i F. Küspert, *Z. Anorg. Chem* **15** (1897) 204–207.

102. V. A. Blatov, A. P. Shevchenko i D. M. Proserpio, *Cryst. Growth Des.* **14** (2014) 3576–3586.

103. A. P. Shevchenko i V. A. Blatov, *Struct. Chem.* **32** (2021) 507–519.

104. I. Levin, *NIST Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)*. en. 2020.

105. Rigaku Oxford Diffraction, *CrysAllis CCD v171.26 Oxford Diffraction*. Rigaku Corporation, 2003.

106. Rigaku Oxford Diffraction, *CrysAlisPro Software system, version 1.171.40.63 64-bit*. Rigaku Corporation, 2019.

107. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **64** (2007) 112–122.

108. O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard i H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **42** (2009) 339–341.

109. A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **71** (2015) 9–18.

110. A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect D: Biol. Crystallogr.* **65** (2009) 148–155.

111. C. F. Macrae, I. Sovago, S. J. Cottrell, P. T. A. Galek, P. McCabe, E. Pidcock, M. Platings, G. P. Shields, J. S. Stevens, M. Towler i P. A. Wood, *J. Appl. Crystallogr.* **53** (2020) 226–235.

112. Persistence of Vision Pty. Ltd., *Persistence of Vision (TM) Raytracer (Version 3.7)*. 2013.

113. M. Tarini, P. Cignoni i C. Montani, *IEEE Transactions on Visualization and Computer Graphics* **12** (2006) 1237–1244.

114. Schrödinger, LLC, The PyMOL Molecular Graphics System, Version 2.3. 2015.

115. K. Smokrović, S. Muratović, B. Karadeniz, K. Užarević, D. Žilić i I. Đilović, *Cryst. Growth Des.* **20** (2020) 2415–2423.

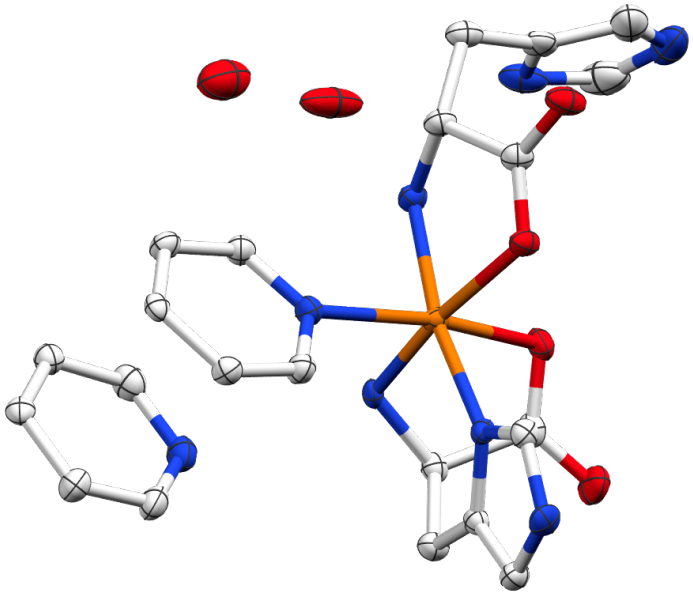
116. C. Kehl, A. M. Simms, R. D. Toofanny i V. Daggett, *Protein Engineering Design and Selection* **21** (2008) 379–386.

§6. DODATAK

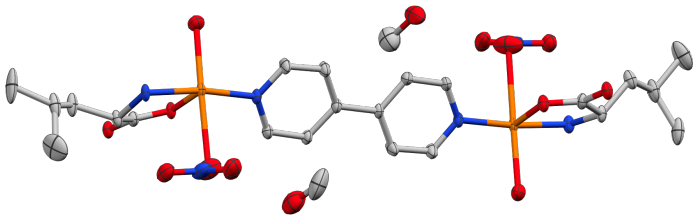
6.1. Obrada baze od 8000 najboljih PDB struktura programskim jezikom R

```
files=list.files(PATH/top8000_chains_70,full=TRUE,pattern='pdb$')

library(bio3d)
library(tidyverse)
% računa sve psi,phi, chi1, chi2, chi3 i chi4 kuteve
% za svaki pojedini protein,
% te ih dodaje ukupnom popisu

for (i in 3:length(files)) {
  temp_pdb = read.pdb(files[i])
  temp_tor_pdb = torsion.pdb(temp_pdb)
  temp_tor = temp_tor_pdb$tbl
  temp_tor=data.frame(temp_tor)
  temp_tor = tibble::rownames_to_column(temp_tor, "AA")
  temp_tor$AA = str_sub(temp_tor$AA, -3, -1)
  tor_total = bind_rows(tor_total, temp_tor)
}
% filtrira podatke samo za specificirane aminokiseline

tor<-tor_total[(tor_total$AA=="GLY"| tor_total$AA=="ALA" |
+   tor_total$AA=="VAL" |  tor_total$AA=="LEU" | tor_total$AA=="ILE" |
+   tor_total$AA=="PHE" | tor_total$AA=="HIS" | tor_total$AA=="ARG" |
+    tor_total$AA=="TRP" | tor_total$AA=="TYR" | tor_total$AA=="THR" |
+    tor_total$AA=="SER" | tor_total$AA=="ASN" | tor_total$AA=="GLN" |
+   tor_total$AA=="ASP" |tor_total$AA=="GLU" | tor_total$AA=="LYS" |
+   tor_total$AA=="CYS" | tor_total$AA=="MET" |tor_total$AA=="PRO" ),]
```

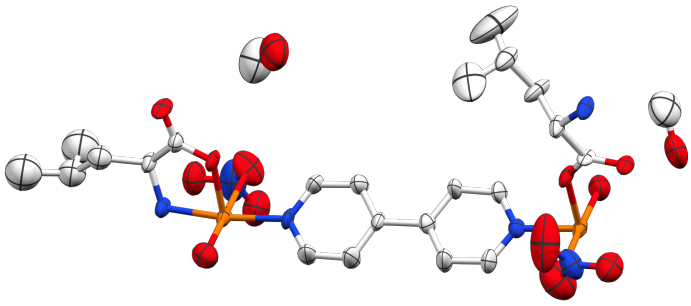
6.2. Asimetrične jedinice



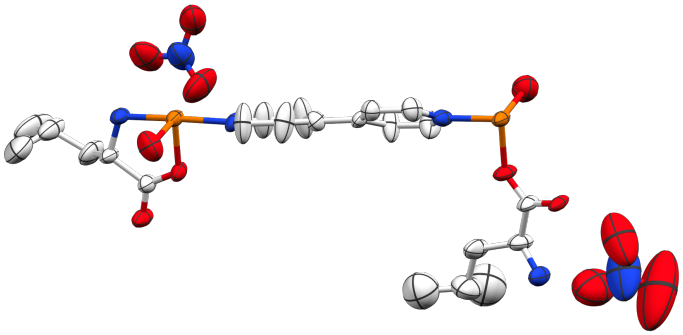
Slika D1. Prikaz sadržaja asimetrične jedinke spoja **I** napravljen u programu Mercury. Elipsoidi su prikazani pri 50 % elektronske gustoće.



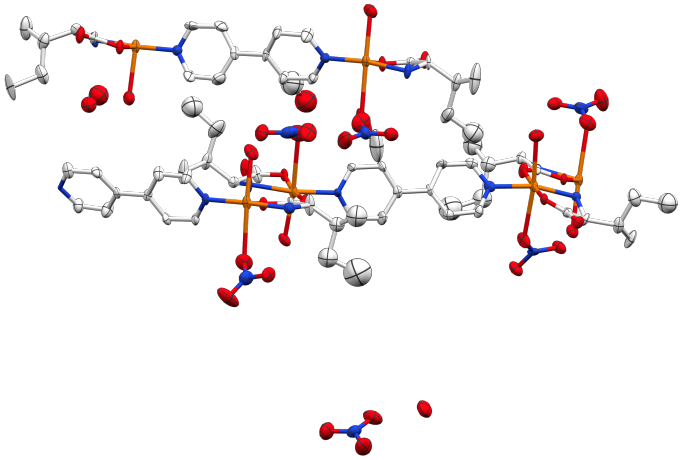
Slika D2. Prikaz sadržaja asimetrične jedinke spoja $\mathbf{II}^{100}_{\text{L-Leu,MeOH}}$ napravljen u programu Mercury. Elipsoidi su prikazani pri 50 % elektronske gustoće.



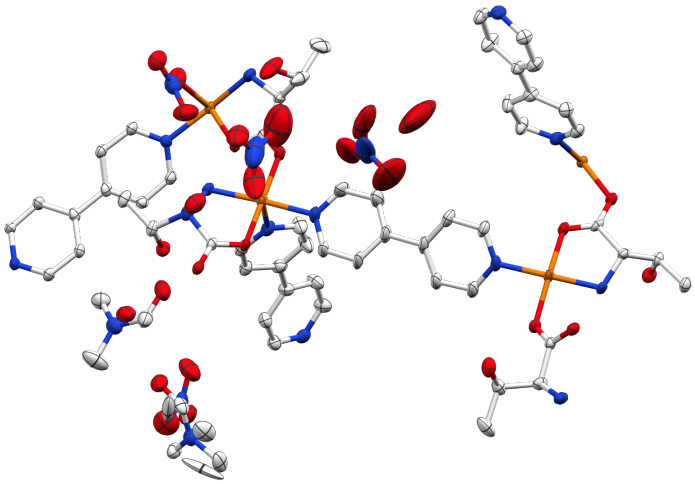
Slika D3. Prikaz sadržaja asimetrične jedinke spoja $\mathbf{II}^{293}_{\text{L-Leu,MeOH}}$ napravljen u programu Mercury. Elipsoidi su prikazani pri 50 % elektronske gustoće.



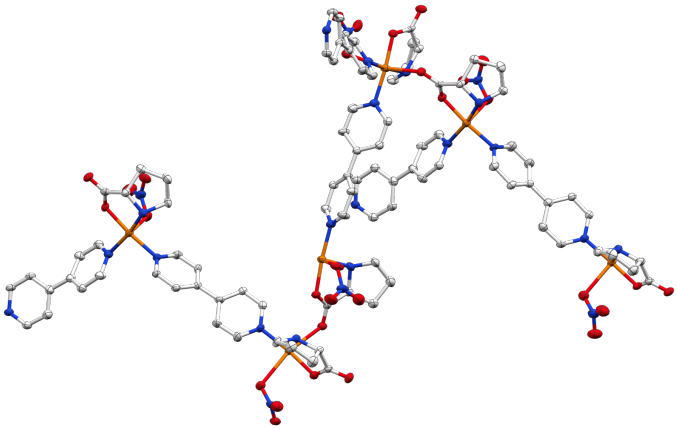
Slika D4. Prikaz sadržaja asimetrične jedinke spoja $\mathbf{II}^{293}_{\text{L-Ile,EtOH}}$ napravljen u programu Mercury. Elipsoidi su prikazani pri 50 % elektronske gustoće.



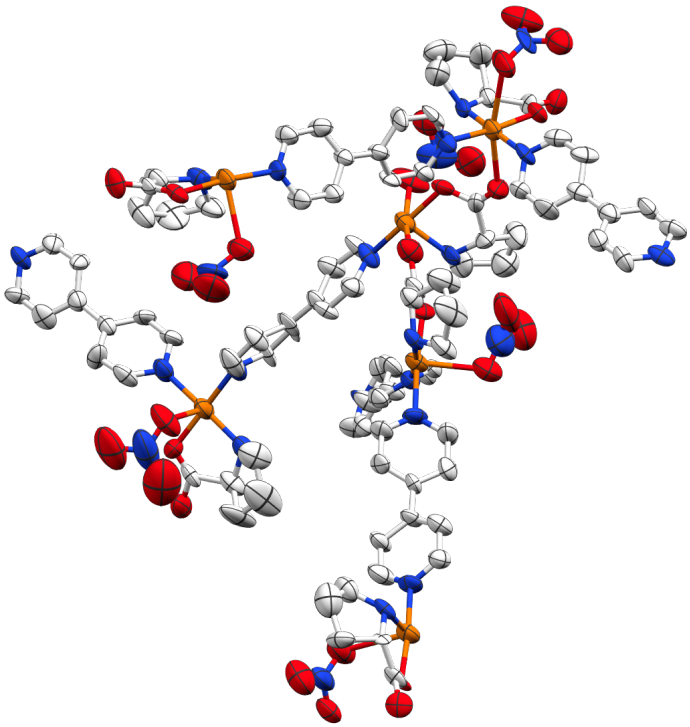
Slika D5. Prikaz sadržaja asimetrične jedinke spoja $\mathbf{II}^{100}_{\text{L-Ile,EtOH}}$ napravljen u programu Mercury. Elipsoidi su prikazani pri 50 % elektronske gustoće.



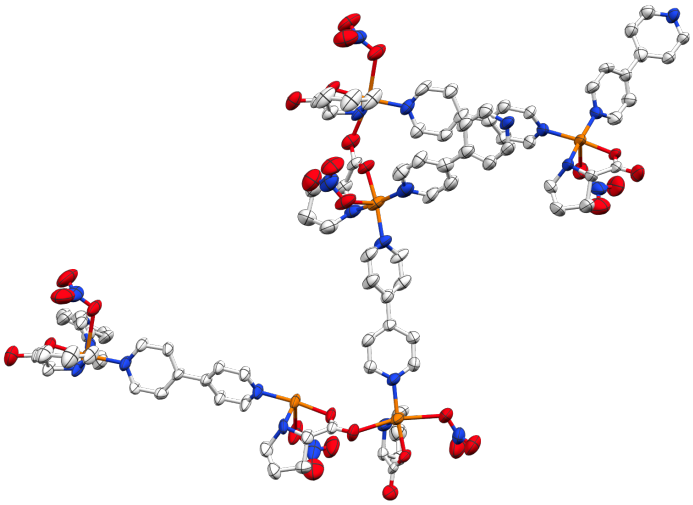
Slika D6. Prikaz sadržaja asimetrične jedinke spoja $\mathbf{III}^{100}_{\text{D-Thr,DMF}}$ napravljen u programu Mercury. Elipsoidi su prikazani pri 50 % elektronske gustoće.



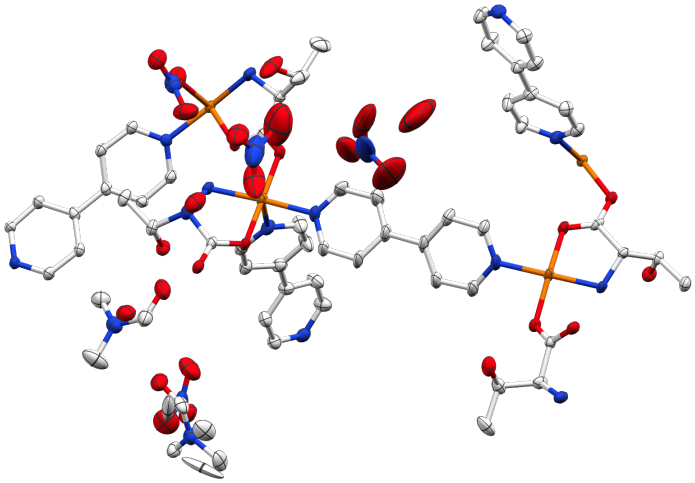
Slika D7. Prikaz sadržaja asimetrične jedinke spoja $\mathbf{V}^{100}_{\text{L-Pro}}$ napravljen u programu Mercury. Elipsoidi su prikazani pri 50 % elektronske gustoće.



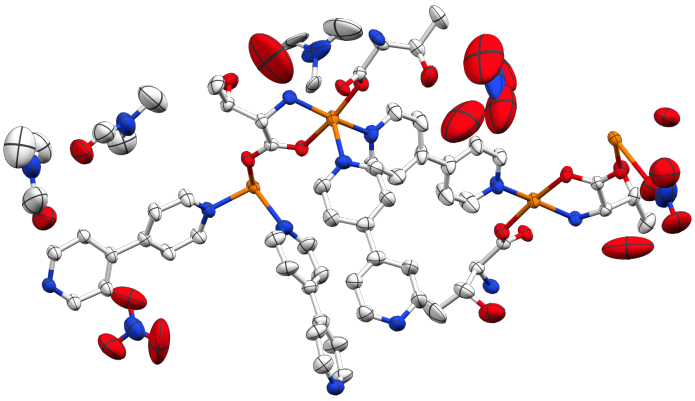
Slika D8. Prikaz sadržaja asimetrične jedinke spoja $\mathbf{V}^{293}_{\text{L-Pro}}$ napravljen u programu Mercury. Elipsoidi su prikazani pri 50 % elektronske gustoće.



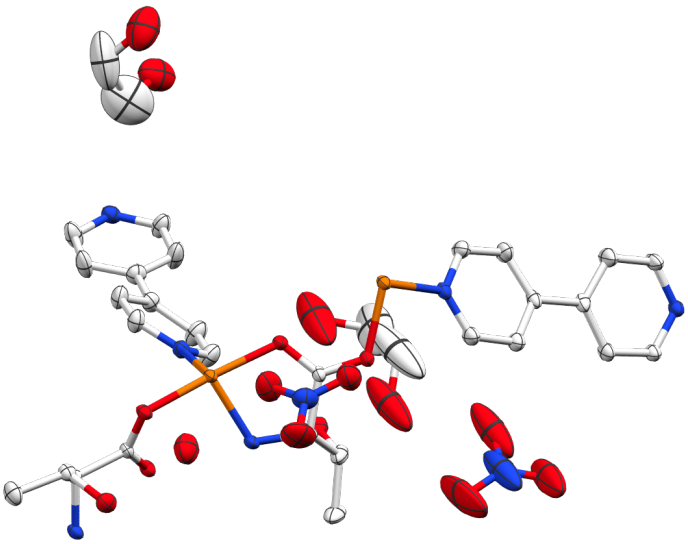
Slika D9. Prikaz sadržaja asimetrične jedinke spoja $\mathbf{V}^{293,DMF}_{\text{L-Pro}}$ napravljen u programu Mercury. Elipsoidi su prikazani pri 50 % elektronske gustoće.



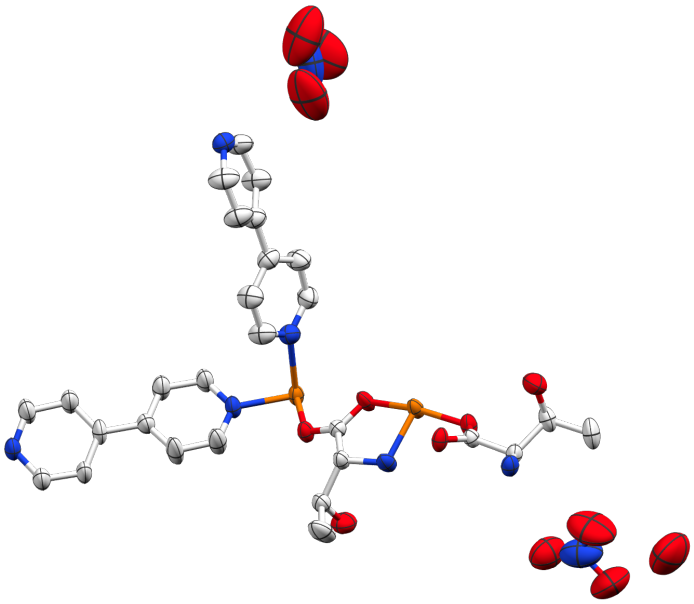
Slika D10. Prikaz sadržaja asimetrične jedinke spoja **I** napravljen u programu Mercury. Elipsoidi su prikazani pri 50 % elektronske gustoće.



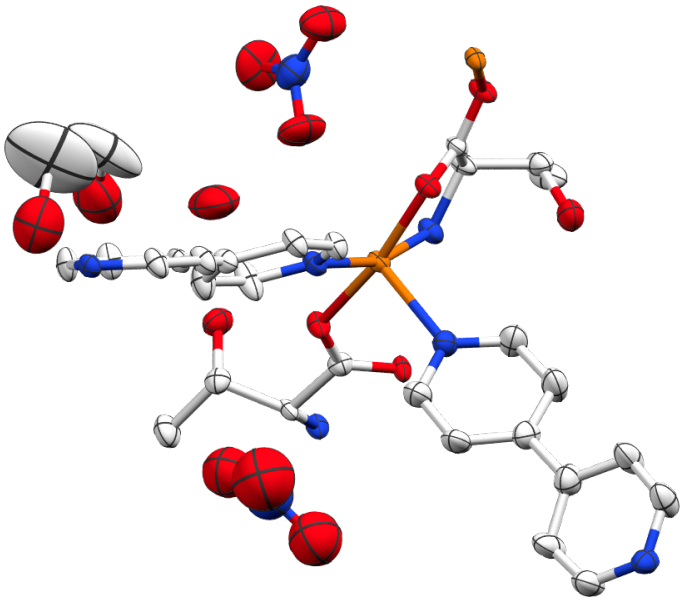
Slika D11. Prikaz sadržaja asimetrične jedinke spoja $\mathbf{III}^{293}_{\text{L-Thr,DMF}}$ napravljen u programu Mercury. Elipsoidi su prikazani pri 50 % elektronske gustoće.



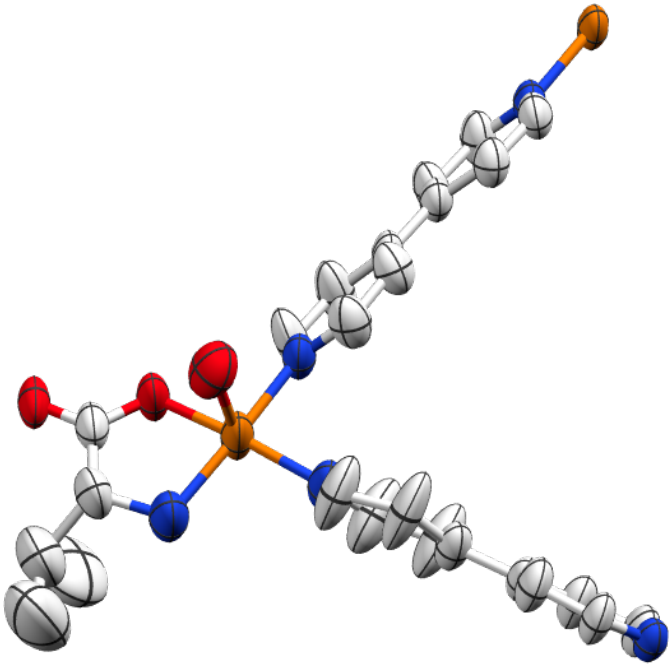
Slika D12. Prikaz sadržaja asimetrične jedinke spoja $\mathbf{III}^{100}_{\text{L-Thr,MEG}}$ napravljen u programu Mercury. Elipsoidi su prikazani pri 50 % elektronske gustoće.



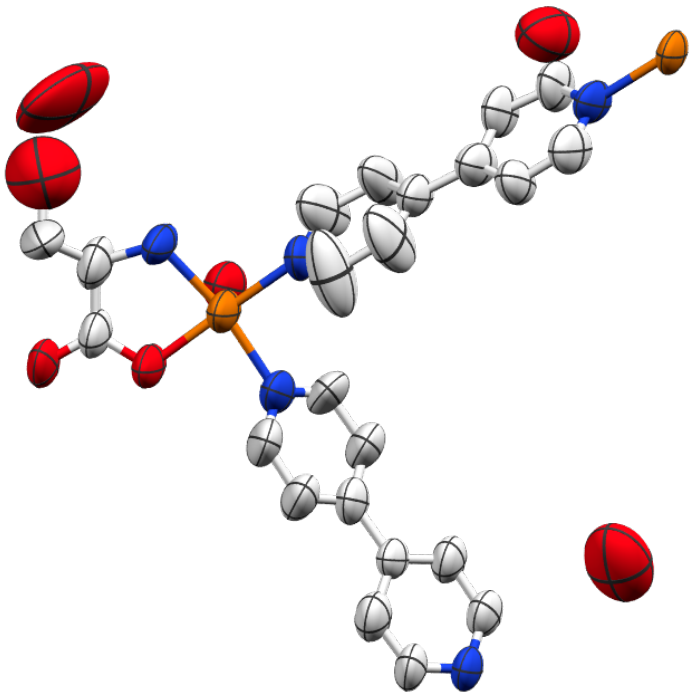
Slika D13. Prikaz sadržaja asimetrične jedinke spoja $\mathbf{III}^{293}_{\text{D-Thr,GLICEROL}}$ napravljen u programu Mercury. Elipsoidi su prikazani pri 50 % elektronske gustoće.



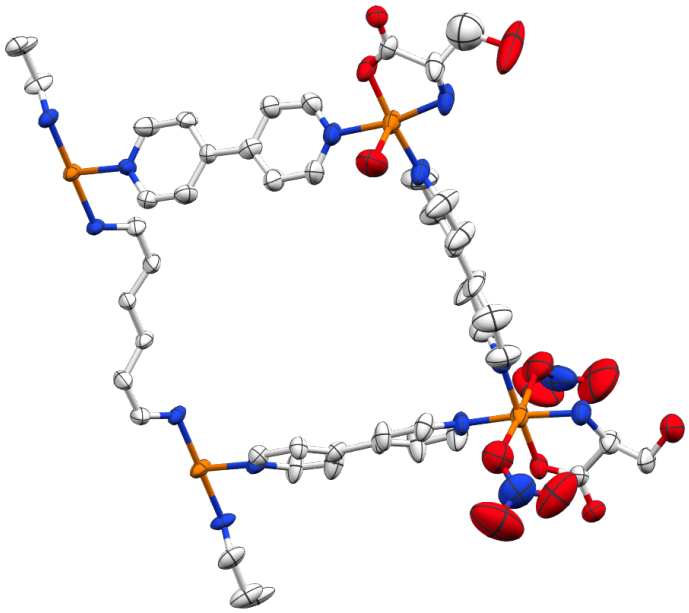
Slika D14. Prikaz sadržaja asimetrične jedinke spoja $\mathbf{III}^{293}_{\text{D-Thr,MEG}}$ napravljen u programu Mercury. Elipsoidi su prikazani pri 50 % elektronske gustoće.



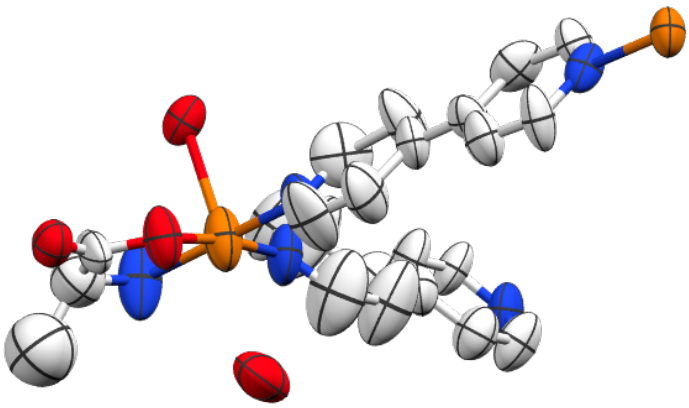
Slika D15. Prikaz sadržaja asimetrične jedinke spoja $\mathbf{IVa}^{100}_{\text{D-Val}}$ napravljen u programu Mercury. Elipsoidi su prikazani pri 50 % elektronske gustoće.



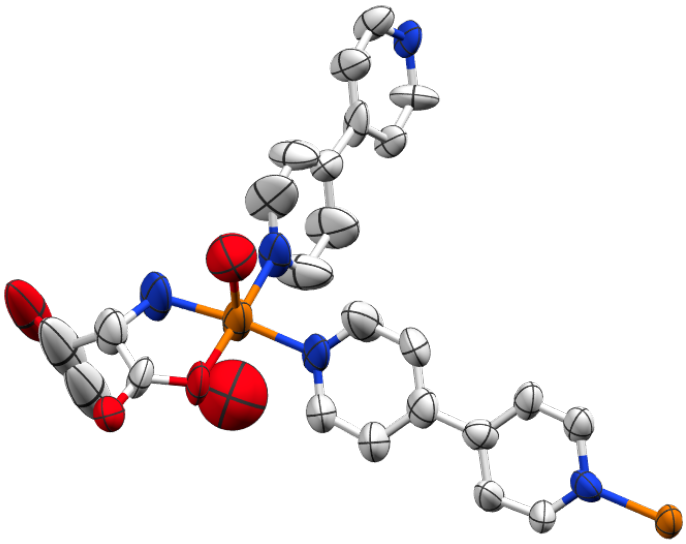
Slika D16. Prikaz sadržaja asimetrične jedinke spoja $\mathbf{IVa}^{100}_{\text{D-Ser}}$ napravljen u programu Mercury. Elipsoidi su prikazani pri 50 % elektronske gustoće.



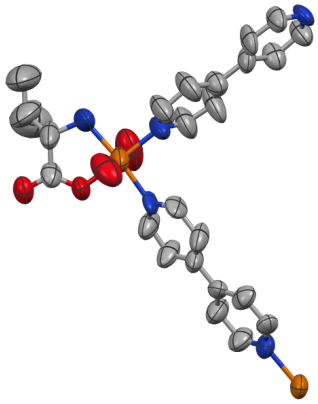
Slika D17. Prikaz sadržaja asimetrične jedinke spoja $\mathbf{IVb}^{100}_{\text{L-Ser}}$ napravljen u programu Mercury. Elipsoidi su prikazani pri 50 % elektronske gustoće.



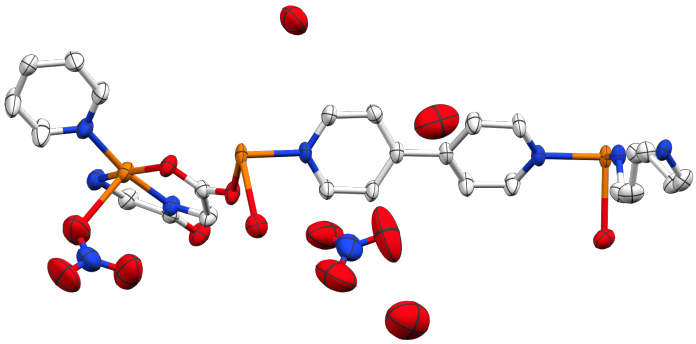
Slika D18. Prikaz sadržaja asimetrične jedinke spoja $\mathbf{IVa}^{293}_{\text{L-Ala}}$ napravljen u programu Mercury. Elipsoidi su prikazani pri 50 % elektronske gustoće.



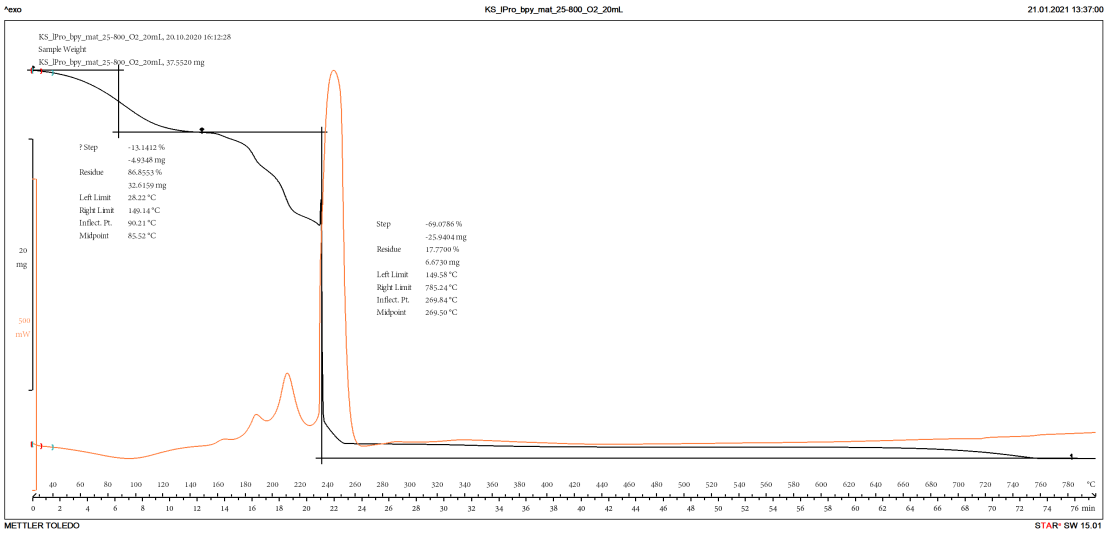
Slika D19. Prikaz sadržaja asimetrične jedinke spoja $\mathbf{IVa}^{293}_{\text{L-Thr}}$ napravljen u programu Mercury. Elipsoidi su prikazani pri 50 % elektronske gustoće.



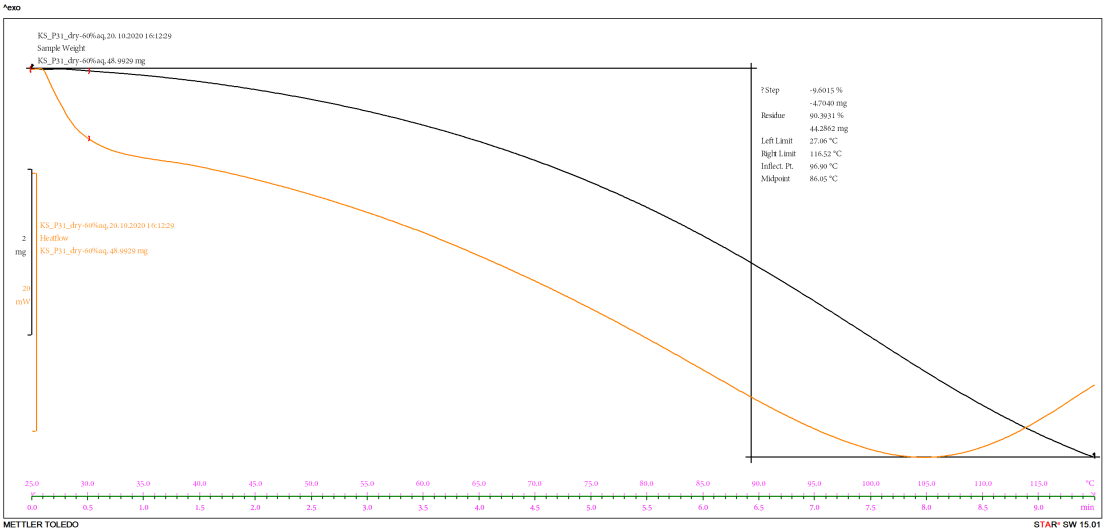
Slika D20. Prikaz sadržaja asimetrične jedinke spoja $\mathbf{IVa}^{293}_{\text{L-Val}}$ napravljen u programu Mercury. Elipsoidi su prikazani pri 50 % elektronske gustoće.



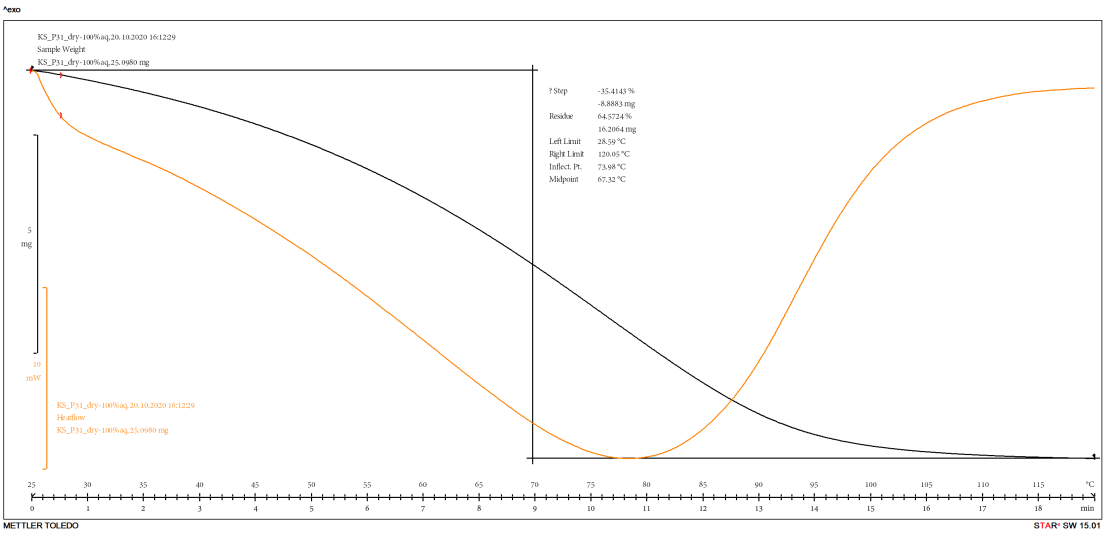
Slika D21. Prikaz sadržaja asimetrične jedinke spoja $\mathbf{VI}^{293}_{\mathrm{GlyGly}}$ napravljen u programu Mercury. Elipsoidi su prikazani pri 50 % elektronske gustoće.



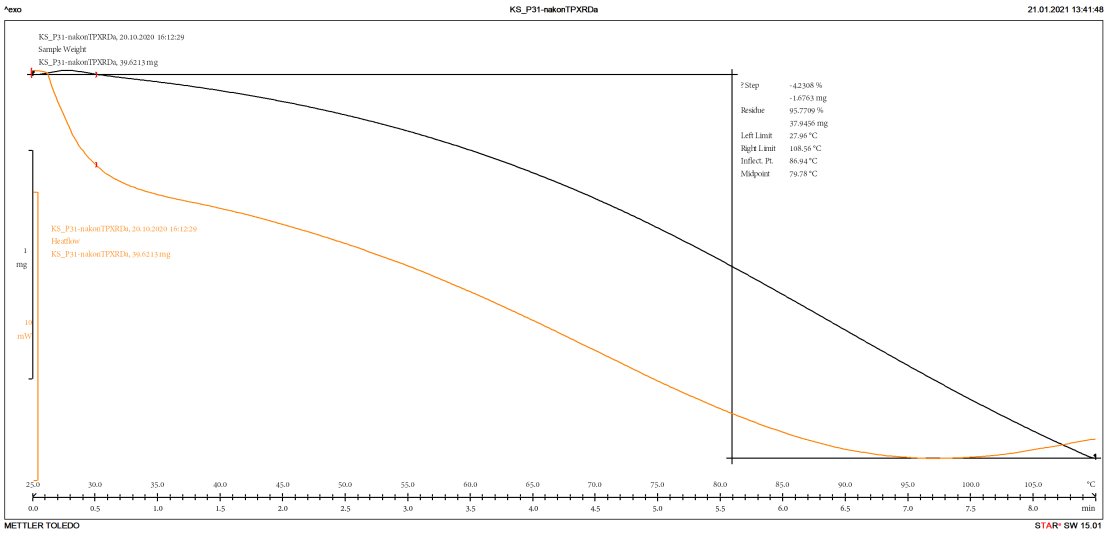
Slika D22. Termogravimetrijska analiza spoja $\mathbf{V}^{293}_{\text{L-Pro}}$ zagrijavanjem u rasponu od 25 do 800 °C u struji dušika (50 mL min^{-1}) i kisika (20 mL min^{-1}).



Slika D23. Termogravimetrijska analiza spoja $\mathbf{V}^{293}_{\text{L-Pro}}$ posušenog na 120°C i izloženog vlažnoj atmosferi (60 %, 20 °C, 96 h) zagrijavanjem u rasponu od 25 do 120 °C u struji dušika (50 mL min^{-1}).



Slika D24. Termogravimetrijska analiza spoja $\mathbf{V}^{293}_{\text{L-Pro}}$ posušenog na 120°C i izloženog vlažnoj atmosferi (100 %, 20 °C, 24 h) zagrijavanjem u rasponu od 25 do 120 °C u struji dušika (50 mL min^{-1}).



Slika D25. Termogravimetrijska analiza spoja $\mathbf{V}^{293}_{\text{L-Pro}}$ posušenog na 120°C i izloženog vlažnoj atmosferi (60 %, 20 °C, 24 h) zagrijavanjem u rasponu od 25 do 120 °C u struji dušika (50 mL min^{-1}).

6.3. Tablice vodikovih veza

Tablica 6.1. Tablica s paraetrima vodikovih veza u kompleksu $\mathbf{I}^{293}_{\mathrm{L-His}}$. Atom donor vodikove veze označen je oznakom D, atom vodika oznakom H, a atom akceptor vodikove veze oznakom A.

D	H	A	d(D, H)/ Å	d(A, H)/ Å	d(D, A)/ Å	α(DHA)/ °	Simetrijski operator
O1	H1A	N12	0,8500	2,2700	2,930(6)	135,00	$x, y, -1+z$
O1	H1B	O12	0,8500	1,9200	2,764(5)	174,00	
O2	H2A	O1	0,8500	2,3400	2,946(5)	129,00	$1-x, 1-y, 1+z$
O2	H2B	O1	0,8500	2,1200	2,946(5)	163,00	$x, y, 1+z$
N11	H11A	O2	0,8900	2,5200	3,271(4)	143,00	
N11	H11B	N12	0,8900	2,4800	3,206(5)	138,00	
N12	H12	O1	0,8600	2,1100	2,930(6)	158,00	$x, y, 1+z$
N13	H13	O22	0,8600	2,3900	3,049(6)	133,00	$3/2-x, 1/2+y, 1-z$
N21	H21A	O12	0,8900	2,1400	3,005(4)	164,00	$x, y, 1+z$
N21	H21B	N41	0,8900	2,1600	3,032(5)	166,00	
N23	H23	O21	0,8600	1,8000	2,653(5)	174,00	$3/2-x, -1/2+y, 1-z$
C26	H26	O11	0,9300	2,5600	2,975(4)	107,00	
C45	H45	O22	0,9300	2,3700	3,263(5)	162,00	$3/2-x, -1/2+y, 2-z$

§7. ŽIVOTOPIS

Ime i Prezime: Kristina Smokrović

Datum rođenja: 17. svibnja 1992.

Adresa: dr. Ante Šercera 53, 10000 Zagreb

Mjesto rođenja: Zagreb, Hrvatska

Email: ksmokrovic@chem.pmf.hr

Obrazovanje:

Diplomski studij kemije, istraživački smjer — *mag. chem.*
Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu — 2014.–2016.

– grana: anorganska i organska kemija

Preddiplomski studij kemije — *univ. bacc. chem.*
Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu — 2011.–2014.

V. gimnazija, Zagreb — 2007.–2011.

OŠ Petar Zrinski, Zagreb — 1999.–2007.

Znanstveni projekti:

Esencijalni metalni ioni u proteinima *Helicobacter pylori* i modelni spojevi –struktura, funkcija/svojstvo — istraživač
(HRZZ-IP-2014-09-4274, voditeljica: prof. dr. sc. D. Matković-Čalogović) — 2015. – 2019.

Nastavne aktivnosti:

Opća kemija — 2016.–danas
prediplomski studij znanosti o okolišu, (seminar, praktikum)

Uvod u anorgansku kemiju — 2016.–danas
prediplomski studij znanosti o okolišu, (seminar, praktikum)

Znanstveno usavršavanje:

Elettra Sincrotrone Trieste — Trst, Italija
Jednodnevni posjet — 2016, 2017, 2018, 2019

2. škola sinkrotronske i neutronske difrakcije – MATRAC2
Herrsching am Ammersee, Njemačka — 31. 3. – 5. 4. 2019.

– Helmholtz-Zentrum Geesthacht (HZG)

Međunarodna škola kristalizacije	Granada, Španjolska
International School of Crystallization	20. 6. – 25. 6. 2018.
HTCC3	Bol, Hrvatska
Hot Topics in Contemporary Crystallography	23.– 27. 9. 2018.
HTCC2	Poreč, Hrvatska
Hot Topics in Contemporary Crystallography	22. – 26. 4. 2017.
3. europska škola kristalografije (ESC3)	Bol, Hrvatska
3rd European Crystallography School	25. 8. – 2. 10. 2016.

Znanstveni radovi u časopisima:

1. **K. Smokrović**, I. Đilović, D. Matković-Čalogović, *CrystEngComm* **22** (2020) 4963 – 4968.
2. **K. Smokrović**, S. Muratović, B. Karadeniz, K. Užarević, D. Žilić, I. Đilović, *Cryst. Growth Des.* **20** (2020) 2415 – 2423.
3. **K. Smokrović**, V. Stilinović, *CrystEngComm* **22** (2020) 1822 – 1833.
4. P. Šenjug, J. Dragović, F. Torić, I. Lončarić, V. Despoja, **K. Smokrović**, E. Topić, I. Đilović, M. Rubčić, D. Pajić , *Materials* **14** (2021) 1730.

Sudjelovanje na konferencijama:

1. P. Šenjug, J. Dragović, F. Torić, E. Topić, M. Rubčić, **K. Smokrović**; I. Đilović, D. Pajić, *Magnetoelectric multiferroic guanidinium copper(II) formate*, Workshop on Ultrafast opto-magneto-electronics for non-dissipative information technology, Split, Hrvatska, 2020. (poster)
2. M. Mesić, **K. Smokrović**, I. Đilović, D. Matković-Čalogović, *Synthesis and structural characterization of organic and inorganic salts of DABCO betainamide derivates*, XIII. susret mladih kemijskih inženjera, Zagreb, Hrvatska, 2020. (poster)
3. L. Poljanić, **K. Smokrović**, I. Đilović, D. Matković-Čalogović, *Synthesis and structural characterization of mixed amino-acid complexes of copper(II)*, XIII. susret mladih kemijskih inženjera, Zagreb, Hrvatska, 2020. (poster)
4. **K. Smokrović**, I. Đilović, D. Matković-Čalogović, *Thiocyanatometallate Salts Of Betainamide Derivative With Cobalt(*II*) and Nickel*, 27th Slovenian-Croatian crystallographic meeting, Rogaška Slatina, Slovenija, 2019. (usmeno priopćenje)
5. P. Šenjug, J. Dragović, F. Torić, M. Rubčić, **K. Smokrović**; I. Đilović, D. Pajić, *Magnetoelectric multiferroic guanidinium copper(II) formate*, Solid-State Science & Research, Zagreb, Hrvatska, 2019. (poster)

6. P. Šenjug, J. Dragović, F. Torić, M. Rubčić, **K. Smokrović**; I. Đilović, D. Pajić, *Magnetic behaviour of multiferroic [C(NH2)3][Cu(HCOO)3]* , Joint European Magnetic Symposia, Uppsala, Švedska, 2019. (poster)
7. **K. Smokrović**, I. Đilović, D. Matković-Čalogović, *Effect of the side-chain on the topology of coordination polymers of copper(*II*) with amino acids*, 32nd European Crystallographic Meeting, Beč, Austrija, 2019. (poster)
8. I. Đilović, **K. Smokrović**, S. Muratović, D. Žilić, D. Matković-Čalogović, *Structural diversity and magnetic properties of copper(II) 2D coordination polymers with amino-acids and 4,4'-bipyridine*, American Crystallographic Association Annual Meeting, Covington, SAD, 2019. (poster)
9. **K. Smokrović**, I. Đilović, D. Matković-Čalogović, *Effect of the side-chain on the topology of coordination polymers of copper(*II*) with amino acids*, International School of Crystallization, Granada, Španjolska, 2018. (poster)
10. **K. Smokrović**, I. Đilović, D. Matković-Čalogović, *Structural characterization of 3D coordination polymers of copper(*II*) and short, uncharged side chain amino-acids with a 4,4'-bipyridine linker*, 26th Croatian-Slovenian crystallographic meeting, Poreč, Hrvatska, 2018. (usmeno priopćenje)
11. **K. Smokrović**, I. Đilović, D. Matković-Čalogović, *Priprava i strukturna karakterizacija poroznih metaloorganskih mreža bakra(*II*) s* L*-treoninom i 4,4'-bipiridinom*, XII. susret mladih kemijskih inženjera, Zagreb, Hrvatska, 2018. (poster)
12. **K. Smokrović**, I. Đilović, D. Matković-Čalogović, *Priprava i strukturna karakterizacija koordinacijskih polimera bakra(*II*) s* L*-prolinom,* L*-triptofanom i glicilglicinom i 4,4'-bipiridinom* , Simpozij studenata doktorskih studija PMF, Zagreb, Hrvatska, 2018. (poster)
13. **K. Smokrović**, I. Đilović, D. Matković-Čalogović, *Molecular recognition of amino acids in the solid state: a mixed Cu(*II*) complex and co-crystals with urea and pyridine derivatives*, 25th Slovenian-Croatian crystallographic meeting, Ljubljana, Slovenija, 2017. (usmeno priopćenje)
14. I. Đilović, **K. Smokrović**, D. Matković-Čalogović, *The affinities of metal ions towards amino acids and vice versa: green and clean competitive milling*, American Crystallographic Association Annual Meeting, New Orleans, SAD, 2017. (poster)
15. **K. Smokrović**, V. Stilinović, *Crystal packing in salts of 1-adamantylamine and 1,3,5-trihydroxy-2, 4,6-trinitrobenzene*, Solid-State Science & Research, Zagreb, Hrvatska, 2017. (poster)

16. **K. Smokrović**,V. Stilinović, *Salts of trinitrophloroglucinol with imidazole and structurally related compounds*, 24th Croatian-Slovenian crystallographic meeting, Bol, Hrvatska, 2016. (usmeno priopćenje)

Nagrade:

Medalja kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta za izvrstan uspjeh na studiju	2016.

Dodatne aktivnosti:

sudjelovanje u organizaciji i provedbi Otvorenog dana Kemijskog odsjeka	2016. – 2019.
predstojnica Studentske sekcije Hrvatskog kemijskog društva	2012. – 2016.

Članstva:

Hrvatska kristalografska zajednica (HKZ)	2016. -danas