Rješavanje i utočnjavanje kristalnih struktura

Marić, Ivan

Undergraduate thesis / Završni rad

2015

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

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:182:265927

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Department of Chemistry, Osijek



SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

ODJEL ZA KEMIJU

PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJE

Rješavanje i utočnjavanje kristalnih struktura

Solution and refinement of crystal structures

ZAVRŠNI RAD

Kolegij: Anorganska kemija

Mentor: doc. dr. sc. Berislav Marković

Neposredni voditelj: dr. sc. Tomislav Balić

Student: Ivan Marić

Osijek, 2015.

SADRŽAJ

SAŽETAK III
ABSTRACT IV
1. UVOD 1
2. LITERATURNI PREGLED 2
2.1. Rentgenska difrakcija 2
2.2. Kristalni sustavi i Bravaisove rešetke 5
3. OPIS KORIŠTENOG SOFTWAREA 6
3.1. WinGX 6
3.2. SHELX 6
3.3. Ortep3 6
3.4. Mercury 7
3.5. PLATON 7
4. KRISTALNA GRAĐA KOMPLEKSA $Cu_2[(\mu\text{-}CH_3COO)_2(CH_3O)_2]$ 8
5. ZAKLJUČAK 14
6. LITERATURA 15

SAŽETAK

Rješavanje i utočnjavanje kristalnih struktura

Ivan Marić

Svučilište J. J. Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju

Cara Hadrijana 8/A, 31000 Osijek

Cilj ovog rada je pobliže upoznati metode rješavanja i utočnjavanja kristalnih struktura na primjeru dinuklearnog bakrovog kompleksa s acetatnim i metoksi ligandima, $Cu_2[(\mu\text{-}CH_3COO)_2(CH_3O)_2]$. Uvedeni su ključni pojmovi iz područja rentgenske difrakcije i kristalografije, te je kratko opisan korišteni softver kao što je WinGX, Ortep3, ShelX, Mercury bez kojeg ovaj rad ne bi bio moguć.

Detaljno su opisane duljine veza, kutevi, intermolekularne interakcije, te geometrija kompleksa. U ovom radu se može vidjeti kako se pouzdano može odrediti struktura kristalizirane molekule te brojne karakteristike molekule, uz korištenje i osnovno poznavanje navedenog softvera, te teorije difrakcije i kristalografije.

KLJUČNE RIJEČI: Difrakcija, kristalne strukture, kristalografski softver

ABSTRACT

Solution and refinement of crystal structures

Ivan Marić

J. J. Strossmayer University of Osijek, Department of Chemistry

Cara Hadrijana 8/A, 31000 Osijek

The goal of this thesis is to learn the methods for solution and refinement of crystal structures, on a dinuclear copper complex with acetate and methoxy ligands, $Cu_2[(\mu\text{-}CH_3COO)_2(CH_3O)_2]$. Key terms have been introduced from the fields of Roentgen diffraction and crystallography, and the software used, without which this thesis would not be possible, like WinGX, Ortep3, ShelX and Mercury, was also shortly described.

Bond lengths, angles, intermolecular interactions, and the geometry of the complex were thoroughly described. In the thesis, one can easily see that a structure of a crystallized molecule, and its numerous properties can be reliably determined, with the usage and basic understanding of mentioned software, and the theory of diffraction and crystallography.

KEY WORDS: Diffraction, crystal structures, crystallographic software

1. UVOD

Poznavanje građe te slaganje atoma, molekula ili iona u kristalnoj rešetci je jako bitno te se u poljima kemije, biologije i znanosti o materijalima uvelike primjenjuje rentgenska difrakcija kako bi se identificirale komponente te njihov položaj u kristalu. Velika otkrića poput određivanja strukture DNA, struktura proteina te mogućih konformacija proteina su otkrivena upravo rentgenskom difrakcijom.

Rješavanje strukture DNA, koja je nositelj genetske informacije kod svih živih bića, je donijelo Watsonu, Cricku i Wilsonu Nobelovu nagradu 1962. godine.[2] Proteini, koji su zapravo polimeri aminokiselina, se također mogu istraživati pomoću rentgenske difrakcije, posebice globularni proteini koji se mogu kristalizirati kako jedinični kristali. Primjeri globularnih proteina čija je struktura otkrivena rendgenskom difrakcijom su hemoglobin i mioglobin koji imaju ulogu transporta kisika kod životinja.

Može se vidjeti kako rentgenska difrakcija ima široku primjenu u identifikaciji kemijskih spojeva te kako se brojni kemijski spojevi, od malih sa svega nekoliko atoma i sve do onih koji sadrže tisuće atoma, mogu kristalizirati te pritom podvrgnuti difrakciji kako bi se otkrila njihova struktura. Upravo iz ovog razloga sam odabrao ovu temu kako bih naučio osnove određivanja i utočnjavanja kristalne strukture jer je ova metoda osnovna u velikom broju znanstvenih istraživanja.

U literaturnom pregledu opisana je rentgenska difrakcija, povijest i razvitak metode, te kristalni sustavi i Bravaisove rešetke. Također je kasnije opisan i korišteni softver za obradu podataka. U glavnom dijelu rada u detalje je opisana struktura kompleksa bakra sa acetatnim i metoksi ligandima, interakcije među atomima i međusobno povezivanje pojedinih molekula kristala.

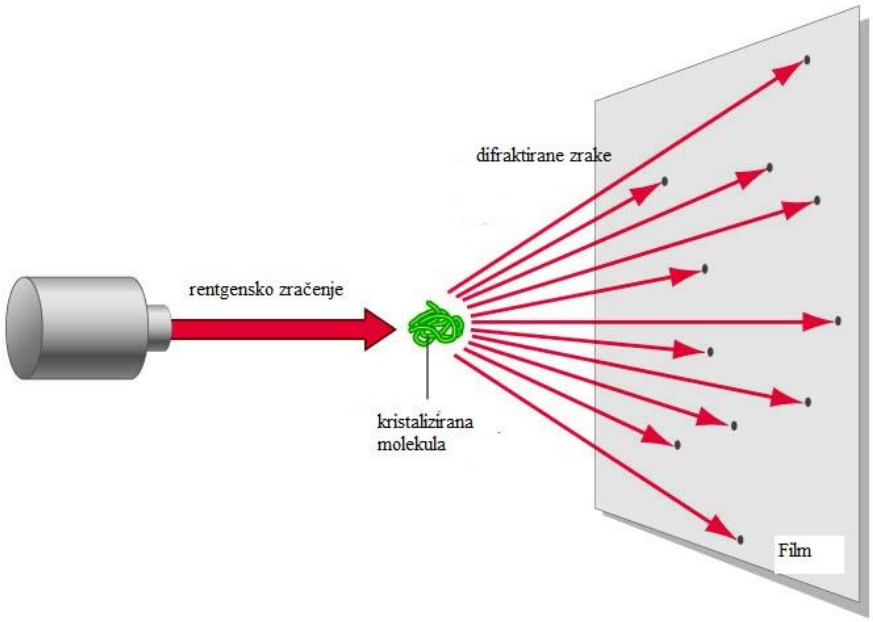
2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Rentgenska difrakcija

X-zrake je otkrio Wilhelm Conrad Röntgen 1895. godine[4]. U početku se nije znalo što su X – zrake, iako se sumnjalo da su one zapravo elektromagnetsko zračenje. Arnold Sommerfeld je pretpostavio kako je valna duljina x-zraka oko 1 Å ($1^{x}10^{-10}$ m) iz svojih eksperimenata. Neki znanstvenici su mislili kako x-zrake zapravo nisu elektromagnetsko zračenje, ali je suprotno dokazao Max von Laue sa svojim difrakcijskim eksperimentom nakon kojeg je većina znanstvenika prihvatila da su X-zrake (rentgensko zračenje) dio elektromagnetskog zračenja.[5]

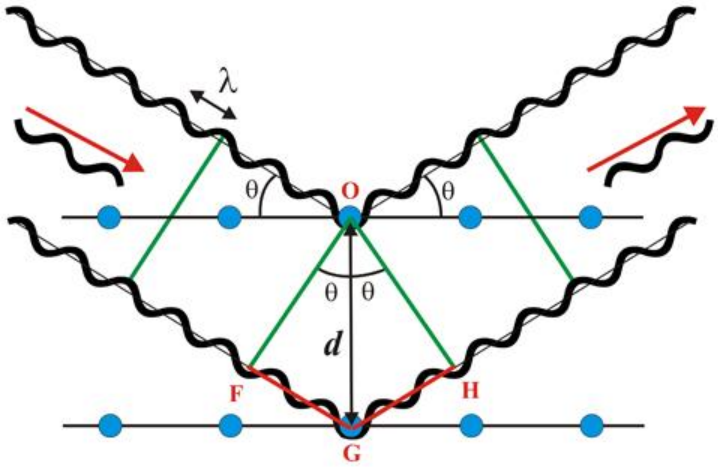
Danas je poznato da su valne duljine rentgenskog zračenja od 0.1 do 100 Å. Ove veličine su slične kao i tipične duljine veza koje su uglavnom dugačke od 0.8 do oko 3.0 Å, zbog čega je rentgenskom zračenju omogućena interakcija sa sadržajem kristala. Rentgenske zrake se generiraju kada se elektron iz pobuđenog stanja ponovno vrati u osnovno stanje.

Kao izvor zračenja se najčešće koriste bakar i molibden, a valne duljine zračenja koje se koriste tako što se monokromatorom eliminiraju ostale valne duljine zračenja, su 0,71073 Å za molibden, a 1,5418 Å za bakar[3]. Za vrijeme eksperimenta sa rentgenskom difrakcijom, kristal se obasja sa rentgenskim zračenjem. Interakcija između oscilirajućih elektrona i upadnog rentgenskog zračenja uzrokuje difrakciju zračenja u svim smjerovima, te time nastaje difrakcijski uzorak[3]. Braggov zakon omogućuje pojednostavljeno objašnjenje kako nastaju difrakcijski uzorci od upadnog zračenja. Na slici 1. mogu se vidjeti difrakcijske mrlje, tj. difrakcijski uzorak kada se kristalna molekula obasja sa rentgenskim zračenjem.



Slika 1. Nacrtani prikaz generiranja X-zraka, te difrakcije x-zraka nakon prolaska kroz kristal.[6]

Braggov zakon opisuje vrijednosti kutova za koherentno i nekoherentno raspršenje iz kristalne rešetke. Iz slike 2. može se vidjeti kako udaljenost između dvije ravnine označena sa *d*. Kada se upadno rentgensko zračenje sudari sa kristalnom rešetkom na specifičnim mjestima, zrake se reflektiraju ili difraktiraju od ovih mjesta, te time nastaju difrakcijske mrlje. Put kojim ide upadna i reflektirana zraka može se izračunati na jednostavan način.



Slika 2. Difrakcija po Braggovom zakonu.[6]

Vrijedi sljedeća relacija:

$$FG + GH = n * \lambda \quad (1)$$

tj. suma vrijednosti FG i GH je jednaka nekoj vrijednosti valne duljine n* λ. Iz trigonometrije je poznato da je omjer nasuprotne katete i hipotenuze jednak sinusu kuta, iz čega slijedi da je

$$sin\theta = \frac{FG}{d} \quad (2)$$

Preuređivanjem jednadžbe (2) dobije se

$$FG = d * sin\theta \quad (3)$$

Budući da vrijedi da su FG i GH jednaki možemo napisati:

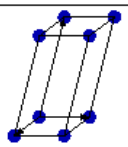
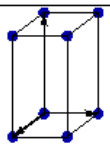
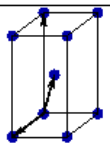
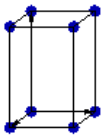
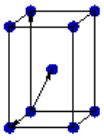
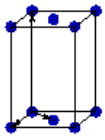
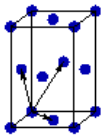
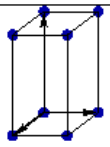
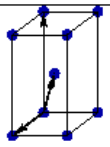
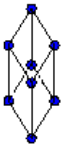
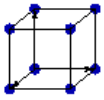
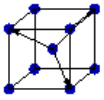
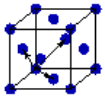
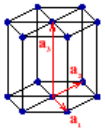
$$2d * sin\theta = n * \lambda \quad (4)$$

U suštini, Braggov zakon kaže kako se difrakcijske mrlje događaju kada vrijedi gornja jednadžba, tj. kada je valna duljina upadnog rentgenskog zračenja dvostruka vrijednost razmaka *d* pomnožena sa sinusom kuta upadne zrake.[3]

2.2. Kristalni sustavi i Bravaisove rešetke

Kristali se grupiraju u 7 različitih kristalnih sustava, ovisno o njihovoj simetriji. Karakteristična simetrija je minimalna simetrija tog sustava. Karakteristična simetrija kristala je kombinacija jedne ili više operacija rotacije i inverzije.[8] Rešetka je uređeni niz točaka. Svaka točka mora imati jednak broj susjeda kao i svaka druga točka, i svaka susjedna točka se uvijek mora nalaziti na jednakoj udaljenosti i smjerovima.

Bravaisova rešetka je trodimenzionalna, te ona prožima prostor bez ikakvih nepravilnosti, rupa, itd. Postoji 14 načina na koje se ovo može postići, s obzirom na kristalne sustave.[8] Bravaisove rešetke sadrže 7 kristalnih sustava i 4 različita tipa rešetki. Slika 3. sumira sve moguće kristalne rešetke sa svojim karakterističnom operacijama simetrije.

Bravais lattice	Parameters	Simple (P)	Volume centered (I)	Base centered (C)	Face centered (F)
Triclinic	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha_{12} \neq \alpha_{23} \neq \alpha_{31}$				
Monoclinic	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha_{23} = \alpha_{31} = 90°$ $\alpha_{12} \neq 90°$				
Orthorhombic	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} = 90°$				
Tetragonal	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} = 90°$				
Trigonal	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} < 120°$				
Cubic	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} = 90°$				
Hexagonal	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha_{12} = 120°$ $\alpha_{23} = \alpha_{31} = 90°$				

Slika 3. Pregled kristalnih sustava te kristalnih tipova i njihovih kombinacija.[9]

3. OPIS KORIŠTENOG SOFTWAREA

3.1. WinGX

WinGX je Microsoft Windows sustav programa za rješavanje, utočnjavanje i analiziranje podataka dobivenih rendgenskom difrakcijom malih molekula. Jednostavan je za korištenje te ima sučelje koje slovi za najbolje u ovakvoj vrsti programa. Kompatibilan je sa mnoštvom drugih programa od kojih je najpopularniji SHELX.

3.2. SHELX

SHELX je set programa za rješavanje struktura malih molekula(SM) i makromolekula(MM) rentgenskom ili neutronskom difrakcijom. SHELX .exe datoteke ne zahtijevaju nikakve dodatne datoteke niti dodavanje novih varijabli u Windows. SHELX-2015 sadrži sljedeće programe(izlistani samo oni korišteni u radu):

SHELXT - Najnoviji program za rješavanje struktura malih molekula

SHELXS - Klasični program za rješavanje struktura malih molekula direktnim metodama

3.3. Ortep3

Ortep3 je program koji sadrži GUI(grafičko sučelje) koje olakšava opisivanje termalnih elipsoida[a]. Većina uobičajeno korištenih mogućnosti Ortep3 programa su direktno dostupne iz GUI-a. Učitavanje datoteke sa koordinatama odmah rezultira sa zadanim pregledom molekule te nikakvo znanje korištenja Ortep3 nije potrebno za proizvodnju visoko kvalitetnih izlaznih datoteka.

[a] Elipsoide korištene u kristalografiji koje pokazuju magnitudu i smjer termalnih vibracija atoma.

3.4. Mercury

Mercury pruža širok raspon mogućnosti za vizualizaciju 3D struktura, te istraživanje pakiranja u kristalu. Može generirati dijagrame pakiranja, definirati i vizualizirati Millerove ravnine, te može „prerezati“ kristal u bilo kojem smjeru. S pomoću Mercuryja se mogu istražiti glavne interakcije koje su zaslužne za pakiranje molekula u kristalu.

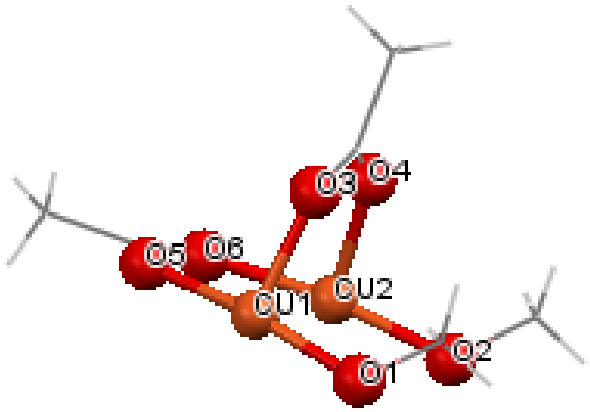
Mercury omogućava prikaz elementa simetrije, izračunavanje i prikazivanje praznina u kristalnoj strukturi, računanje intermolekularnih potencijala, itd.

3.5. PLATON

PLATON je raznoliki kristalografski program koji implementira velik broj standardnih geometrijskih izračuna(veze, kutovi, torzije, ravnine, intermolekularni kontakt). Ovaj software omogućava korisniku da primijeti pogreške u rješenju kristalne strukture, manipulira sa kristalnom strukturom, crta razne dijagrame vezane za strukturu.

4. KRISTALNA GRAĐA KOMPLEKSA $Cu_2[(\mu\text{-}CH_3COO)_2(CH_3O)_2]$

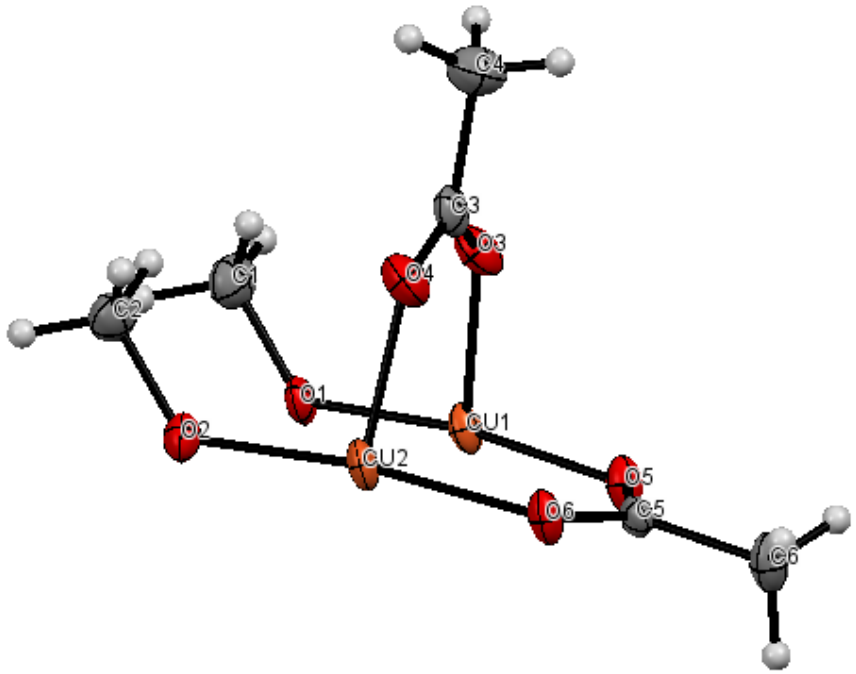
Obradom rezultata snimanja kristala rentgenskom analizom, može se vidjeti da spoj kristalizira u monoklinskom sustavu, prostorne grupe C 2/c, Z=8. Atomi bakra su povezani svaki sa po jednim atomom kisika koji dolazi iz metoksi skupine, te su međusobno povezani sa 2 acetatna liganda.



Slika 4. Prikaz geometrije bakrovih atoma. Istaknuti su bakrovi i kisikovi atomi zbog bolje preglednosti.

Duljina veze Cu2 – O6 iznosi 1.9607 Å, a duljina veze Cu1 – O5 1.9562 Å dok su duljine veza bakrovih atoma sa drugim acetatnim ligandom Cu1 – O3 1.9356 Å, a Cu2 – O4 1.9298 Å, što odgovara očekivanim duljinama veza bakra i kisikova atoma iz acetatnog liganda.[15] Također se može zaključiti kako veze između ugljika i kisika u acetatnim ligandima posjeduju karakter dvostruke veze, jer su duljine veza približno jednake. Duljine veza Cu1 – O1 i Cu2 – O2 iznose 1.9171 Å i 1.9085 Å što također odgovara očekivanoj vrijednosti duljine veze.[15]

Kutevi O3 – Cu1 – O1 i O4 – Cu2 – O2 iznose 94.09° i 94.45°. Kutevi O5 – Cu1 – O1 i O6 – Cu2 – O2 iznose 171.49° te 171.65° što je gotovo idealna vrijednost u ovakvoj geometriji. O5 – Cu1 – O3 i O6 – Cu2 – O4 kutevi iznose 92.94° i 92.74°. U tablici 1. mogu se naći opći kristalografski podaci za spoj. Iz vrijednosti kuteva što ih zatvaraju bakrovi atomi sa atomima liganda može se reći da se radi o koordinacijskom poliedru T-oblika.



Slika 5. Struktura spoja sa oznakama nevodikovih atoma. Termalni elipsoidi su prikazani sa 40% vjerojatnošću elektronske gustoće.

Na slici 5. vidi se puna struktura spoja. 2 acetatna liganda su povezana na 2 bakrova atoma, te su oni zapravo tzv. premosni ligandi, koji spajaju 2 metalna centra. Također na svaki od bakrovih atoma je koordinirana i metoksi skupina, preko kisikovih atoma.

Ortep3 i Mercury različito prikazuju spoj, jer je u Ortepu prikazano da između 2 bakrova atoma postoji veza, dok su u Mercuryju prikazani bez veznih interakcija, što je neobično.

Postoje brojne strukture u kojima su nastali polimetalni bakrovi kompleksi. U ovakvim spojevima, bakrovi atomi teže grupiranju u „klastere“.[16] U ovom kompleksu izmjerena udaljenost između Cu1 i Cu2 atoma iznosi 2.9393 Å. Ako se pretpostavi da u vezanju sudjeluju samo *d* – orbitale bakra, tada bi se dobile pozitivne vrijednosti energije vezanja, što ukazuje na to da postoje odbojne sile među 2 jezgre.[16] No, kada bi se uključile u razmatranje i 4*s* i 4*p* orbitale, tada bi energija vezanja bila negativna čak i pri ovoj udaljenosti između 2 bakrova atoma, što ukazuje da postoji nekakva interakcija između 2 atoma.

Ovo je bilo razmatranje bez ikakvih liganda u spoju, sa samim Cu^{2+} ionima. Acetatni ligand je premosni u ovom kompleksu, te iako takvi ligandi utječu na stereokemiju i na moguće

približavanje bakrovih atoma[16], kako bi se postigla određena konformacija, može se zaključiti kako ukupno postoje bakar – bakar interakcije u ovom kompleksu.

PARST[b] je izračunao mogućnost postojanja 11 različitih intermolekularnih vodikovih veza u kristalnoj strukturi kompleksa, iako su neke manje vjerojatne. Najvjerojatnije interakcije koje se mogu klasificirati kao vodikove veze u ovom spoju su sljedeće:

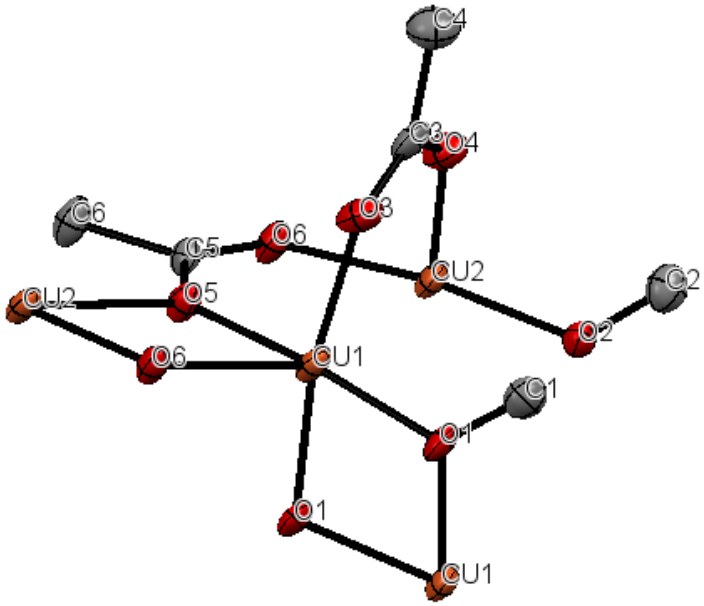
C6 atom sa svojim H6C vodikom tvori interakciju sa O1 kisikom susjedne molekule. Udaljenost između H6C vodika i O1 kisika je 2.487 Å, a kut koji ga zatvaraju atomi C6 –H6C –O1 je 159.76°. Isti C6 atom sa H6A vodikom tvori vodikovu vezu sa O2 kisikom susjedne molekule gdje je udaljenost H6A i O2 atoma 2.440 Å, a kut C6 –H6A –O2 156.29°. Nakon toga imamo interakcije C1 ugljika i njegovog H1B vodika sa O5 kisikom gdje je udaljenost te interakcije 2.521 Å, te kut koji ga zatvaraju 121.22°. Naposljetku je izdvojena još jedna interakcija, i to interakcija H2B vodika koji pripada C2 ugljiku sa O3 kisikom, gdje duljina veze iznosi 2.545 Å, a kut koji ga zatvaraju ovi atomi 144.85°.

Na slici 6. se može vidjeti kako postoje značajne interakcije između bakrovih atoma i atoma kisika susjedne molekule, koje Mercury prikazuje kao veze, iako su udaljenosti između pojedinih atoma i preko 3 Å, preko kojih nastaje koordinacijski polimer, koji se širi u ravnini. Prikazane su samo neke od tih interakcija, na kojima se jasno može vidjeti kako Cu1 bakrov atom posjeduje interakciju sa O6 atomom susjedne molekule kompleksa, a Cu2 bakrov atom te susjedne molekule posjeduje interakciju sa O5 kisikovim atomom promatrane molekule. Također se može vidjeti interakcija Cu1 atoma sa O1 kisikom susjedne molekule, te interakcija Cu1 atoma susjedne molekule sa O1 atomom kisika promatrane molekule.

[b] Integrirani program u WinGX paketu, koji sam izračunava i tabulira duljine veza, interakcije, vodikove veze, kuteve, itd.

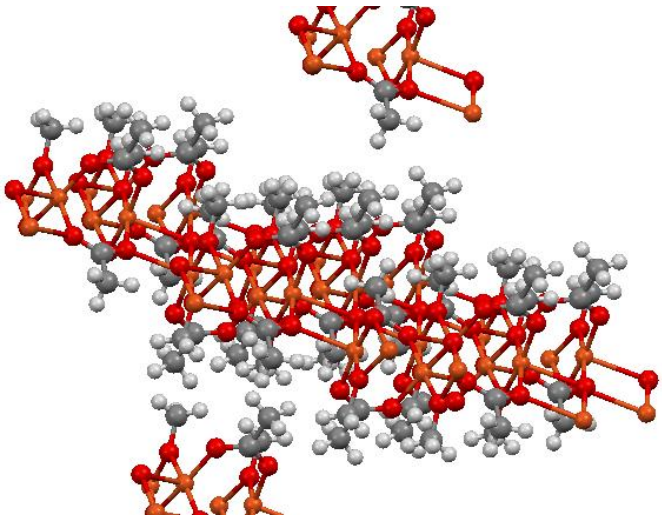
Tablica 1. Opći i kristalografski podaci za spoj $Cu_2[(\mu\text{-}CH_3COO)_2(CH_3O)_2]$

Opći podaci:	
Formula spoja	$Cu_2C_6H_{12}O_4$
Relativna molekulska masa, Mr	307,24
Kristalografski podaci:	
Kristalni sustav i prostorna grupa	Monoklinski, C2/c
Parametri jedinične ćelije:	
a/Å	11,2314(5)
b/Å	9,7749(4)
c/Å	17,8596(9)
V/Å^3	1956,49(15)
Broj formulskih jedinki, Z	8
Računata gustoća, D_x, g cm^{-3}	2,086
Linearni apsorpcijski koeficijent, μ/mm^{-1}	4,347
Temperatura snimanja, T/K	293
Boja i oblik kristala	Plava pločica
Dimenzije kristala, mm	0,19x0,17x0,06
Ukupan broj refleksa	3549
Broj neovisnih refleksa	1714
Pouzdanost ekvivalentnih refleksa, R_{int}	0,0246
Broj opaženih refleksa [$I \geq 2\sigma(I)$]	1397
Broj utočnjavanih parametara	131
R [$F^2 \geq 2\sigma(F^2)$]	0,056
wR(F^2)	0,127
Valjanost slaganja, S	1,063
Ostatak elektronske gustoće u δF mapi,	
$\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}$/e Å^{-3}	1,617; -0,663



Slika 6. Prikaz interakcije bakrovih atoma sa kisikovim atomima susjedne molekule (nisu prikazani vodikovi atomi, te ostale bakar – kisik interakcije)

Kao što je rečeno, povezivanjem međusobnim bakar – kisik interakcijama među susjednim molekulama nastaju strukture u obliku ravnina što se beskonačno protežu kroz prostor, čineći koordinacijski polimer. Slojevi što nastaju se međusobno povezuju slabim interakcijama C-H···$C_{metoksi}$ i acetatnih skupina. Na slici 7. može se vidjeti kako izgleda struktura te povezivanje molekula u polimer.



Slika 7. Prikaz povezivanja molekula kompleksa u ravnini, koja se proteže kroz cijeli kristal

Istraživanja su pokazala kako bakar čini slične komplekse kao u primjeru ovoga rada, te postoji veliki broj dinuklearnih bakrovih kompleksa u kojima se bakar povezuje preko kisika u lance kao u primjeru $Cu_2[(\mu\text{-}CH_3COO)_2(CH_3O)_2]$, te duljine interakcija Cu – O su otprilike 1.9 Å, kao i kod kompleksa koji je tema ovoga rada.[18, 19, 21]

Može se reći kako bakar često čini komplekse u kojima je povezan sa kisikom, te se mogu primijeniti u brojne svrhe, od kojih je najznačajnija antitumorska uloga, te sličnost aktivnosti katalaze i superoksid dismutaze, gdje je u ovom slučaju mononuklearni kompleks.[20]

5. ZAKLJUČAK

U ovom radu pokazano je kako se jednostavnom primjenom multinamjenskog softvera može uz minimalno poznavanje korištenja samog softvera, doći do strukture pojedinog kompleksa, u ovom slučaju kompleksa bakra s acetatnim i metoksi ligandima. Kompleks je jednostavne strukture, molekulske mase 307,24, te je Shelxt gotovo sam odredio strukturu kompleksa. Također su se u radu odredile i duljine veza, kutevi između odabranih atoma, interakcije među pojedinim molekulama u kristalu, te pakiranje molekula u kristalu. Pokazano je i kako se pojedine ravnine kompleksa povezuju s drugom ravninom, tj. preko kojih interakcija, te se na osnovu ovoga mogu predvidjeti i makroskopska svojstva kristala. Korišteni softver nudi još nebrojene mogućnosti obrađivanja pojedine molekule, ali to nije bio doseg ovog rada.

Na osnovu svega ovoga može se reći kako je rentgenska difrakcija najkompletnija metoda za izučavanje strukture i svojstva velikog broja molekula. Najveća mana metode je što proučavana molekula mora biti u kristalnom stanju, inače se ne može podvrgnuti ovakvoj identifikaciji, iako se u zadnje vrijeme razvijaju metode u kojima ne treba kristalizirati molekulu da bi se identificirala pomoću rentgenskog zračenja, poput metode kristalne spužve.[17]

6. LITERATURA

1. http://www.chem.sc.edu/faculty/zurloye/xrdtutorial_2013.pdf (10.5.2015.)

2. http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/medicine/laureates/1962/ (10.5.2015.)

3. Li-ling Ooi, Principles of X-ray crystallography, New York, US, Oxford University Press, 2010.

4. http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1901/rontgen-bio.html (13.5.2015.)

5. http://www.sxns12.com/docs/dosch_plenary_lecture_100_years_x-ray_diffraction.pdf (15.5.2015.)

6. http://imgbuddy.com/x-ray-crystallography-diffraction-pattern.asp (16.5. 2015.)

7. http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_05_5-en.html (16.5.2015.)

8. http://ww2.chemistry.gatech.edu/~lw26/xtal/bravis/bravis.htm (17.5.2015.)

9. http://www.iue.tuwien.ac.at/phd/karlowatz/node8.html (20.5.2015.)

10. L. J. Farrugia, J. Appl. Cryst. (2012), 45, 849-854

11. G. M. Sheldrick, Acta Cryst. (2008), A64, 112-122

12. http://www.chem.gla.ac.uk/~louis/software/ortep/ (6.6.2015.)

13. http://www.ccdc.cam.ac.uk/Solutions/CSDSystem/Pages/Mercury.aspx (6.6.2015.)

14. http://www.chem.gla.ac.uk/~louis/software/platon/ (6.6.2015.)

15. A. Guy Orpen, Lee Brammer, Frank H. Allen, Olga Kennard, David G. Watson, Robin Taylor, Tables of Bond Lengths determined by X-Ray and Neutron Diffraction. Part 2. Organometallic Compounds and Co-ordination Complexes of the *d*- and f-Block Metals, J. Chem. Soc. Dalton. Trans., Jan 1989.

16. Prem K. Mehrotra, Roald Hoffman, Inorganic Chemistry, Vol 17., No. 8, New York, 1978.

17. Timothy R. Ramadhar, Shao-Liang Zheng, Yu-Sheng Chenc, Jon Clardy, The crystalline sponge method: MOF terminal ligand effects, Chem. Commun. , RSC, 2015.

18. Yan-Zhen Zheng, Ming-Liang Tong, Xiao-Ming Chen, Controlled hydrothermal synthesis of copper(II or I,II) coordination polymers via pH-dependent in situ metal/ligand redox reactions, New Journal of Chemistry, RSC, 2004.

19. Richard C. Holz, Julie M. Brink, Feben T. Gobena, Charles J. O'Connor, Dinuclear Copper(II) Complexes with Carboxylate-Rich Coordination Environments. Models for Substituted Copper(II) Aminopeptidases, Inorg. Chem., ACS, 1994.

20. Michael Devereux, Malachy McCann, Denis O'Shea, Mark O'Connor, Eileen Kiely, Vickie McKee, Declan Naughton, Anna Fisher, Andrew Kellett, Maureen Walsh, Denise Egan, Carol Deegan, Synthesis, catalase, superoxide dismutase and antitumour activities of copper(II) carboxylate complexes incorporating benzimidazole, 1,10 phenanthroline and bipyridine ligands: X-ray crystal structures of $[Cu(BZA)_2(bipy)(H_2O)]$, $[Cu(SalH)_2(BZDH)_2]$ and $[Cu(CH_3COO)_2(5,6\text{-}DMBZDH)_2]$ ($SalH_2$ = salicylic acid; BZAH = benzoic acid; BZDH = benzimidazole and 5,6-DMBZDH = 5,6 dimethylbenzimidazole), Polyhedron, Elsevier, 2007.

21. Stephen J. Lippard, Progress in Inorganic Chemistry, New York, John Wiley and Sons, 1976., 209 – 214.