

Supramolekulske arhitekture u kompleksima metala

Lijić, Toni

Undergraduate thesis / Završni rad

2016

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:068169>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-09-20**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)



TONI LIJIĆ

Student 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

Kemijski odsjek
Prirodoslovno-matematički fakultet
Sveučilište u Zagrebu

SUPRAMOLEKULSKA ARHITEKTURA U KOMPLEKSIMA METALA

Završni rad

Rad je izrađen u Zavodu za opću i anorgansku kemiju

Mentor rada: doc. dr. sc. Marijana Đaković

Zagreb, 2016.

Datum predaje prve verzije Završnog rada:	15. srpnja 2016.
Datum predaje korigirane verzije Završnog rada:	13. rujna 2016.
Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:	23. rujna 2016.

Mentor rada: doc. dr. sc. Marijana Đaković

Potpis:

Sadržaj

§ SAŽETAK	IV
§ 1. UVOD.....	1
1.1. SUPRAMOLEKULSKA KEMIJA	1
§ 2. SUPRAMOLEKULSKE ARHITEKTURE U KOMPLEKSIMA METALA.....	2
2.1. MEĐUMOLEKULSKE INTERAKCIJE	2
2.1.1. Ionske i dipolne interakcije.....	3
2.1.2. π -interakcije.....	4
2.1.3. Van der Waalsove interakcije	6
2.1.3. Vodikove veze	7
2.1.4. Halogenske veze	11
2.2. SUPRAMOLEKULSKI SINTON	13
2.3. KOORDINACIJSKA KEMIJA	17
2.3.1. Koordinacijski polimeri i organometalne mreže (MOF)	18
2.3.2. SUPRAMOLEKULSKI KOORDINACIJSKI KOMPLEKSI (SCC)	21
2.3.2.1. Metoda slabe veze (weak-link approach, WLA).....	22
2.3.2.2. Metoda simetrijske interakcije (symmetry interaction approach).....	23
2.3.2.3. Metoda direktnog vezivanja (directional bonding approach)	24
2.4. ZAKLJUČAK	27
§ 3. LITERATURNNA VRELA.....	28

§ Sažetak

Supramolekulske arhitekture načinjene su od molekulskih vrsta koje su međusobno povezane nekovalentnim interakcijama. Međumolekulske interakcije mogu biti usmjeravajuće i neusmjeravajuće, ovisno o tome zahtjeva li interakcija određen položaj atoma u prostoru ili ne. Kontrolom takvih interakcija u kombinaciji s pogodnim polaznim gradivnim jedinicama mogu se ciljano dizajnirati arhitekture određenih svojstava, odnosno priređivati novi materijali.

U prvom dijelu ovog rada detaljno su opisane međumolekulske interakcije poput vodikove veze, halogenske veze, ion-ion interakcija, π - π interakcija te van der Waalsovih interakcija, koje čine temelj supramolekulske kemije. Nadalje, objašnjavaju se razlike između pojmova supramolekulskih sintona i tektona, navedene su glavne karakteristike sintona povoljnih za supramolekulske sinteze, njihova primjena u kristalnom inženjerstvu te je supramolekulska sinteza uspoređena s klasičnom organskom sintezom. Osim međumolekulskih interakcija temelj supramolekulskih arhitektura su i gradbene jedinice. Kako koordinacijski spojevi čine vrlo važnih skupinu gradbenih jedinica, drugi je dio rada posvećen koordinacijskoj kemiji. Definirani su pojmovi poput; organo-metalne mreže (MOF), supramolekulski koordinacijski kompleksi (SCC) te su opisane njihove metode pripreme.

§ 1. Uvod

Francuski kemičar Jean-Marie Lehn kemičare je nazvao arhitektima materije koji, polazeći od atoma kao gradivnih jedinica, grade složene molekulske arhitekture. Za kemiju vrlo općenito možemo reći da se bavi usvajanjem pravila koja određuju strukturu i svojstva molekula. Međutim, molekula se u prostoru gotovo nikada neće nalaziti sama, već će biti okružena drugim molekulama/ionima što dovodi do potrebe proučavanja sustava na međumolekulskoj razini. Proučavajući načine prepoznavanja i interakcije molekula polako se dolazi do razvitka novog područja istraživanja temeljenog na neveznim interakcijama molekula, supramolekulske kemije.

1.1. Supramolekulska kemija

Supramolekulska kemija ili '*Chemistry beyond the molecule*' kako ju je nazvao J. M. Lehn kemija je međumolekulskih interakcija i temelji se na međusobnom prepoznavanju molekulskih, odnosno ionskih vrsta. Općenito možemo reći da molekule prepoznaju jedna drugu više zahvaljujući njihovim razlikama nego sličnostima, što je prvi uočio poznati kemičar Linus Pauling. Prema njemu, komplementarnost funkcionalnih skupina jedan je od temelja supramolekulske kemije.

Iako su već otprije poznati supramolekulski sustavi, kao što su klatrati klora (1810. Sir Humphrey Davey), supramolekulska kemija kao samostalno područje istraživanja javlja se kasnije. Emil Fischer, 1896. godine sa svojim modelom "ključ-brava", kojim objašnjava visokospecifičnost supstrata prema enzimu bilježi prva značajnija supramolekulska razmišljanja. Sredinom prošloga stoljeća, zahvaljujući proučavanju francuskog kemičara Jean-Marie Lehna na području "domaćin-gost" spojeva dolazi se do razvoja supramolekulske kemije kao samostalnog područja.

Kako bi pojasnio temin supramolekule, J. M. Lehn usporedio je supramolekule s molekulama te pojasnio da su supramolekule u odnosu na molekule i međumolekulske interakcije isto što i molekule u odnosu na atome i kovalentne veze. Primjenjujući principe supramolekulske kemije na čvrsto stanje, može se reći da su molekulski kristali dobar primjer supramolekulskih entiteta. Slijedeći analogiju, kristalno inženjerstvo može se poistovjetiti s organskom sintezom, polimorfi sa strukturnim izomerima, a kristalizacija sa samom reakcijom.

§ 2. Supramolekulske arhitekture u kompleksima metala

2.1. Međumolekulske interakcije

Međumolekulske interakcije, premda slabe, određuju odnos strukture i funkcije molekula i glavni su čimbenici u procesu prepoznavanja molekula tijekom njihove interakcije, kao i organiziranja molekula u složenije strukture, tzv. supramolekulske arhitekture. Atomi u molekulama međusobno su povezani kovalentnim vezama, koje su jače od međumolekulskih interakcija te posjeduju određenu usmjerenost u prostoru. Usporedbe radi, energija jednostruke kovalentne veze iznosi između 150–450 kJ/mol: dok energija međumolekulskih interakcija iznosi između 2 kJ/mol, ukoliko se radi o disperznim interakcijama: i 300 kJ/mol, ukoliko se radi o ion-ion interakcijama. Međumolekulske interakcije uključuju velik broj privlačnih i odbojnih interakcija, a neke od njih su navedene u tablici 1.

Tablica 1. Vrste međumolekulskih interakcija s pripadajućim energijama

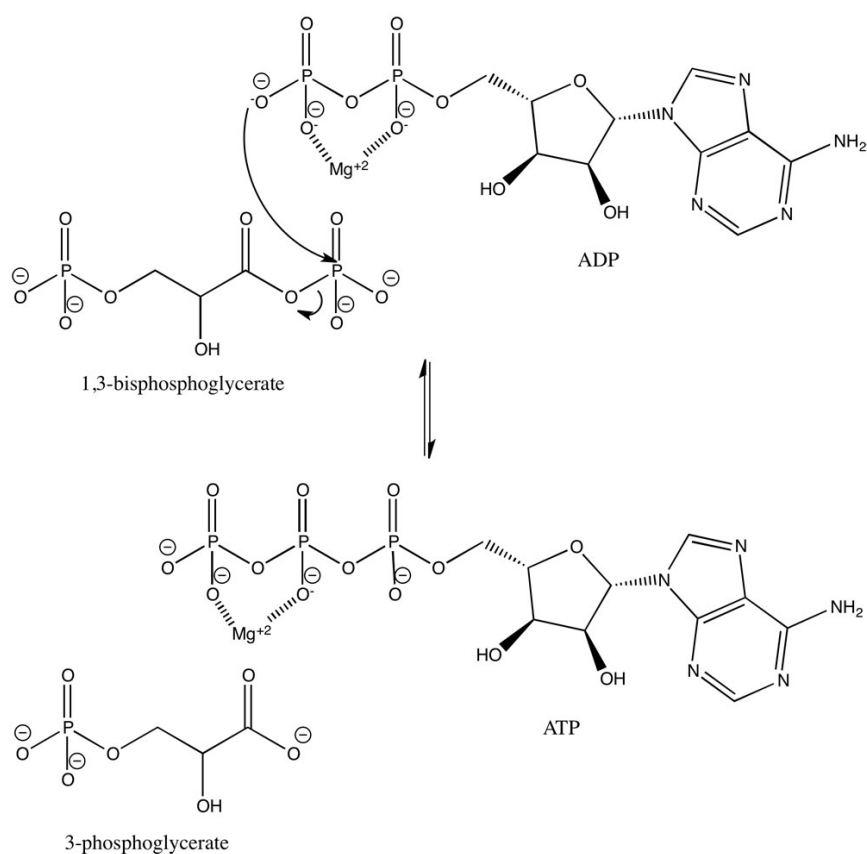
Interakcije	Energija interakcije / kJ/mol
Ion-ion	200-300
Ion-dipol	50-200
Dipol-dipol	5-50
Vodikove veze	4-120
Kation- π	5-80
π - π	0-50
Van der Waalsove	< 5
Hidrofobne	(ovisno o površini molekularne tvari) Ovisi o otapalo-otapalo interakciji
Halogenske veze	5-180

Međumolekulske interakcije mogu se podijeliti u dvije skupine: 1) izotropne i 2) anizotropne. Anizotropne, dalekosežne interakcije sudjeluju u orijentaciji molekula te omogućuju molekulsko prepoznavanje. U procesu nukleacije molekule se međusobno približavaju te počinju djelovati kratkodosežne, slabije, izotropne interakcije koje u konačnici zbog velike brojnosti prevladavaju te utječu na oblik, veličinu i gustoću pakiranja molekula. Općenito gledajući, anizotropne interakcije uključuju parcijalno nabijene atome poput dušika, kisika, klora, fosfora i sumpora, te u njih spadaju vodikove veze i halogenske veze (O–H \cdots O, C–H \cdots O, C–H \cdots N, N–H \cdots O, O–H \cdots π , halogen-halogen, sumpor–halogen...). Izotropne interakcije uključuju van der Waalsove sile, koje djeluju među svim atomima i molekulama, te mogu biti odbojnog ili privlačnog karaktera.

2.1.1. Ionske i dipolne interakcije

Ionske i dipolne interakcije opisane su Culombovim zakonom, odnosno baziraju se na elektrostatskom privlačenju suprotno-nabijenih čestica. Dijele se na: ion-ion interakcije, ion-dipol interakcije i na dipol-dipol interakcije.

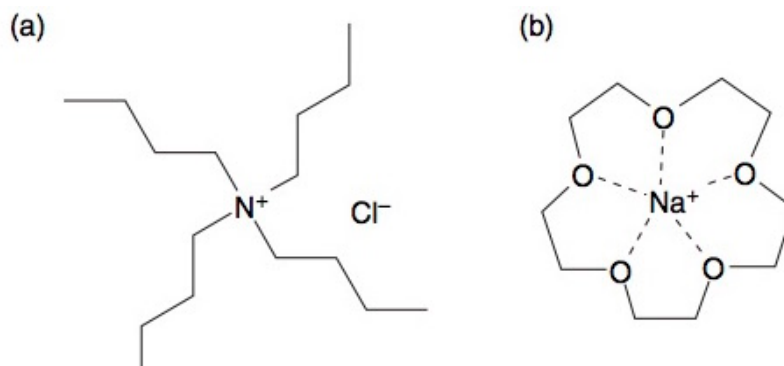
Ion-ion interakcije najjednostavnija su vrsta nekovalentnih interakcija. Po jačini se mogu mjeriti sa kovalentnim vezama, no jedina razlika je što nedostaje svojstvo usmjerenosti koje kovalente veze posjeduju. Odnosno, do interakcije iona može doći iz bilo kojeg smjera, što je isto tako veoma korisno svojstvo iz razloga što se na taj način može istovremeno stabilizirati više nabijenih vrsta čime nastaju složeniji ansambli. Primjeri ion-ion interakcija su razni, od jednostavnijih poput NaCl-a (s) do složenijih, biološki važnih, poput interakcije magnezijevih iona sa fosfatnim skupinama ATP/ADP-a pri fosfataznim/kinaznim aktivnostima enzima kao u slučaju fosfoglicerat kinaze, enzima važnog za glikolizu (slika 1.).



Slika 1. Mehanizam fosfoglicerat kinaze

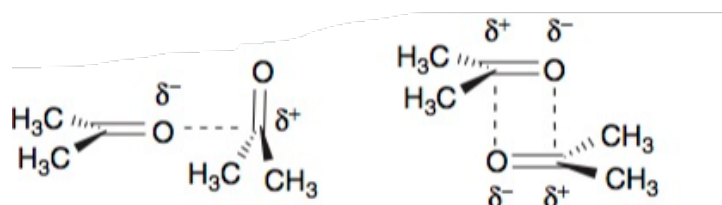
Ion-dipol interakcije slabije su od ion-ion interakcija ali su zato usmjerene u prostoru. Javljaju se između iona i polarne molekule, odnosno njezine funkcionalne skupine. Najčešće se radi o kationu koji privlači negativni kraj dipola. Koordinativno-kovalentna veza, veza u kojoj elektronski par kojeg dijele atomi potječe od jednog atoma, od velikog je značaja u supramolekularnoj kemiji i primjer je ovakvog tipa interakcija. Nastanak ove veze moguć je

kada su u sustavu prisutni teško polarizabilni kation i tvrda baza velike elektronegativnosti koji stupaju u interakciju.



Slika 2. a) Ion-ion interakcija u tetrabutilamonijevom kloridu; b) ion-dipol interakcija u natrijevom kompleksu sa [15]kruna-5 eterom;

Dipol-dipol interakcije su najslabije od do sad navedenih interakcija ove skupine. Također su usmjerene u prostoru te su iz tog razloga pogodne za stvaranje supramolekulskih arhitektura. Odgovorne su za međumolekulsko prepoznavanje, tj. dovode molekule u određene položaje (orijentacije). Dipol može privlačiti drugi dipol tako da se privlači jedan par polova ili da se privlače oba para dipola .



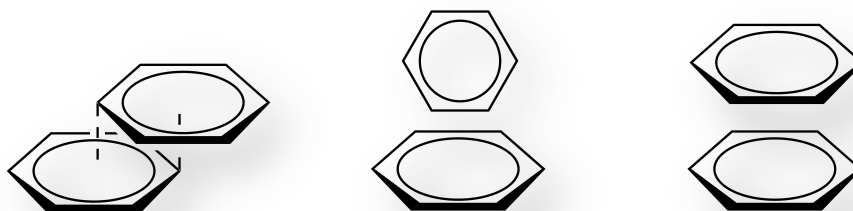
Slika 3. Dipol-dipol interakcije acetona

2.1.2. π -interakcije

π -interakcije su tip privlačnih međumolekulskih sila koje se javljaju između planarnih konjugiranih π -elektronskih sustava. Najčešće su i najizraženije među aromatskim prstenovima, no mogu se uočiti i između ponekih lančastih molekula. Školski primjer je grafit čiji su slojevi međusobno povezani π -interakcijama te su one glavni razlog zašto kod grafita lako dolazi do posmaka (slika5.). U supramolekulskim sustavima najčešće se javljaju dvije vrste π -interakcija, kation- π i π - π interakcije.

Kation- π interakcije se javljaju između kationa metala i π -elektrona. U organometalnoj kemiji česti su primjeri interakcija kationa prijelaznih metala s π -elektronima. Takve interakcije su jake, no zbog velike uloge polupopunjenih d-orbitala metala ne razmatraju se kao nekovalentne interakcije. Također se javlja interakcija alkalijskih i zemnoalkalijskih metala sa konjugiranim sustavima koja je mnogo je slabija. Energija takve interakcije je između 5 i 80 kJ/mol, bliža je nekovalentnom tipu interakcije, a uz to se pretpostavlja da igra veliku ulogu u biološkim sustavima.

Dva su osnovna tipa planarnih konjugiranih prstenova, aromatski i kinoidni. Kod aromatskih prstenova π -elektroni su potpuno delokalizirani i sve C-C veze su jednakih duljina, dok su kod kinoidnih prstenova prisutne dvije duljine veza, jedna koja odgovara jednostrukoj C-C vezi i druga koja odgovara dvostrukoj. Zbog takve razlike u vezama načini interakcija sa drugim molekulama im se razlikuju te π - π interakcije možemo podijeliti na aromatske i kinoidne π - π interakcije.

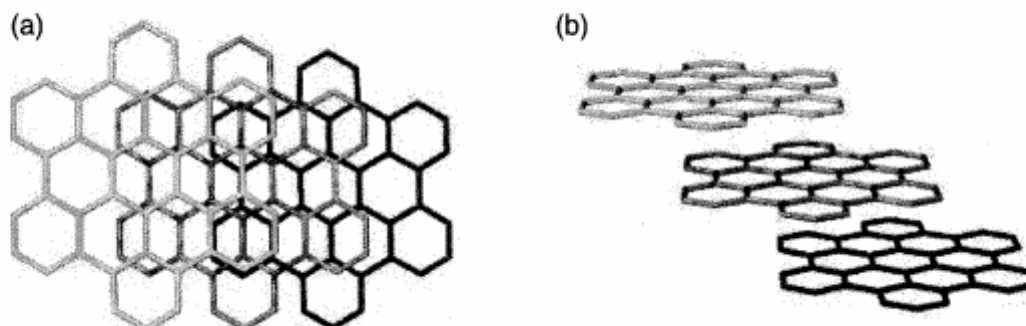


Slika 4. Vrste π - π interakcije: a) paralelno posmaknuta b) T-oblik c) licem u lice

Postoje tri vrste aromatskih π - π interakcija, tzv. “paralelno posmaknuta”, “T-oblik”, te “licem u lice” (slika 4.). U paralelno posmaknutoj interakciji prstenovi su orijentirani jedan prema drugom, s razmakom od približno 3.5 Å. Pomaknuti su tako da je središte jednog prstena smješteno iznad vrha drugog prstena. U T-obliku prstenovi su međusobno okomiti, tj. vrh jednog prstena usmjeren je prema središtu drugog prstena. U trećoj mogućoj interakciji, “licem u lice”, prstenovi su međusobno paralelni.

Aromatske π - π interakcije javljaju se među aromatskim prstenovima, često u situacijama u kojima je jedan prsten bogat elektronima, a drugi siromašan. Interakcija aromatskih prstena energijski je najpovoljnija u slučaju kada su prstenovi međusobno posmaknuti te u T-obliku iz razloga što je u tim slučajevima π - π odbijanje nadvladano σ - π privlačenjem. Suprotno tomu, u rasporedu “licem u lice” privlačenja gotovo nema već dolazi samo do odbijanja. U kinoidnim π - π interakcijama raspored “licem u lice” energetski je najstabilniji. Kinoidni se prstenovi slažu tako da se uvijek elektronima bogata π -veza (dvostruka ili delokalizirana) nalazi iznad elektronima siromašne σ -veze (jednostruka veza). Na taj se način istovremeno maksimiziraju σ - π privlačenja i minimiziraju π - π odbijanja, pa je ukupna interakcija privlačna. Ovaj tip međumolekulske interakcije relativno je nedavno prepoznat. Pretežito je

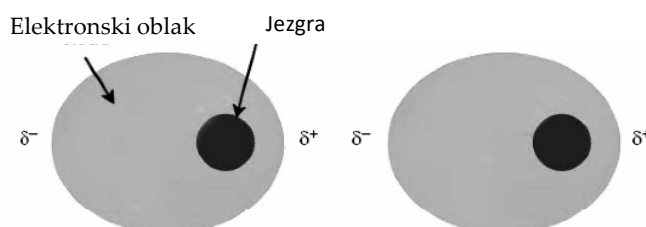
elektrostatske prirode, te je energijom (energija 6–14 kcal mol⁻¹) usporediva s vodikovim vezama.



Slika 5. Slojevita struktura grafita temeljena na π - π interakcijama; a) pogled odozgo
b) pogled sa strane

2.1.3. Van der Waalsove interakcije

Van der Waalsove interakcije kratkog su doseg (energije 0,5–40 kJ mol⁻¹) i nisu usmjerene u prostoru. Zbog svoje brojnosti unutar promatranog sustava odgovorne su za brojna svojstva tog sustava kao što su gustoća, topljivost, talište, a u konačnici i agregatno stanje.

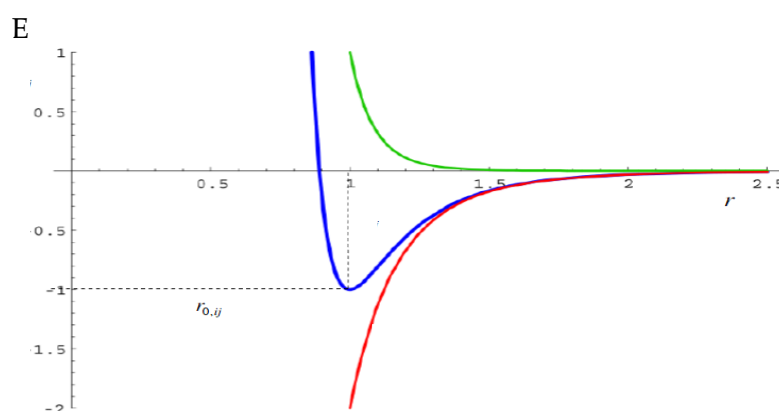


Slika 6. Londonova interakcija između dva atoma argona

Molekule mogu imati permanentan dipol (polarne molekule) ali i inducirani dipol. Kretanjem elektrona u atomu ili molekuli dolazi do narušavanja sferne simetrije elektronskog oblaka. Posljedično nejednolikom razmještau elektrona dolazi do formiranja pozitivnijih i negativnijih dijelova atoma ili molekula, odnosno dolazi do nastanka dipola. Interakcije između takvih dipola koji nisu permanentni nazivaju se Londonovim interakcijama (disperzijskim silama). To su privlačne interakcije čija je jakost proporcionalna s polarizabilnošću atoma/molekula. Polarizabilnost se najjednostavnije može definirati kao lakoća kojom se mijenja raspored elektrona u atomu ili molekuli.

Osim interakcija induciranih dipola javljaju se još i interakcije permanentnih dipola (dipol-dipol) o kojima je bilo riječi na početku rada te interakcije permanentnih dipola i elektronske gustoće (dipol–inducirani dipol) u kojima permanentni dipol polarizira elektronski oblak, što rezultira induciranim dipolima koji zatim reagiraju sa izvornim permanentnim dipolima.

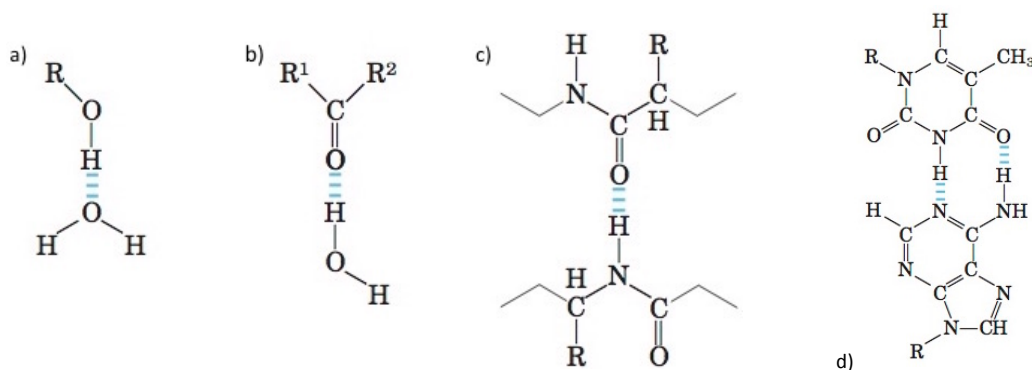
Jakost van der Waalsovih interakcija ovisi o obliku i veličini molekula i atoma, odnosno raspodjeli elektronske gustoće. Što su atomi i molekule veće, to je veća i površina dodira među njima te je moguć veći broj interakcija među njima, što za posljedicu ima jaču sumarnu privlačnu interakciju. Osim privlačnih interakcija mogu se javiti i odbojne interakcije koje nastaju zbog odbijanja elektrona u područjima, gdje se prekrivaju orbitale popunjenih ljuski.



Slika 7. Graf potencijalne energije dva atoma koja se približavaju. krivulja. Potencijalna energija kojom se privlače dva atoma opada s r^6 , (crvena krivulja) a energija odbijanja raste s r^{12} , (zelena krivulja) pri čemu je r razmak između dva atoma. Zbrajanjem ih dviju energija dobije se ukupna ovisnost energije o udaljenosti što rezultira ravnotežnoj udaljenosti (plava krivulja).

2.1.3. Vodikove veze

Sekundarne strukture proteina, općenito stabilizacija peptidnih veza (slika 8.c), komplementarnost nukleotidnih baza DNA (slika 8.d adenin-timin), visoko vrelište vode i dr., samo su neke su od posljedica vodikove veze. Vodikova veza vjerojatno je najistraživanija međumolekulska interakcija koja je ujedno zbog svoje jakosti i usmjerenosti u prostoru središte supramolekulske kemije.



Slika 8. Biološki važne vodikove veze

Vodikova veza ($D-H\cdots A$) može se definirati kao privlačna interakcija dipol-dipol tipa između donora s kovalentno vezanim protonom $D-H$ i najbližim elektronegativnim akceptorom protona A . Elektronegativnost donorskog atoma (D) u odnosu na elektronegativnost vodika u kovalentnoj vezi $D-H$ mora biti takva da može privući elektrone s vodika i ostaviti proton djelomično nezasjenjen. U ulozi donorskih atoma najčešće pronalazimo kisik, dušik ili fluor. Osim tog uvjeta, također akceptor protona (A) mora imati nepodjeljeni elektronski par ili polarizabilne π -elektrone. Vodikove veze mogu biti različitih duljina, jakosti i geometrija te s obzirom na ta svojstva mogu se podijeliti u tri glavne skupine (tablica 2.).

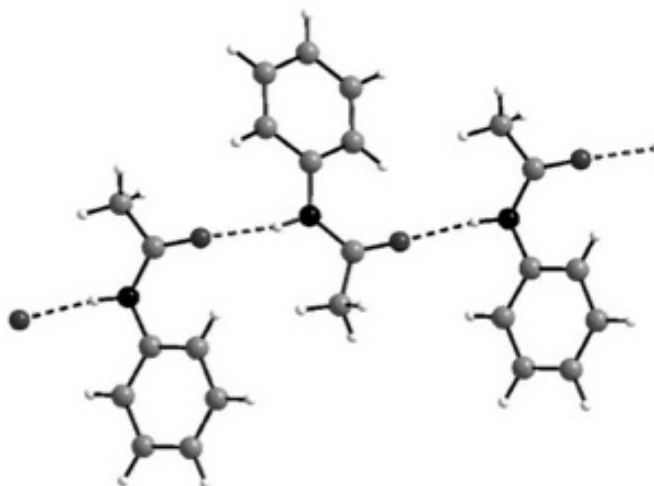
Tablica 2. Vrste i svojstva vodikovih veza

	jaka	umjerena	slaba
$D-H\cdots A$	Pretežito kovalentna	Pretežito elektrostatska	Elektrostatka
Energija veze/ kJ/mol	60-120	16-60	<12
Duljina veze / Å			
$H\cdots A$	1.2-1.5	1.5-2.2	2.2-3.2
$D\cdots A$	2.2-2.5	2.5-3.2	3.2-4.0
Kut veze / °	175-180	130-180	90-150
Primjer	$H_5O_2^+$, HF kompleksi	kiseline, alkoholi biološke molekule	$D-H\cdots\pi$ $C-H\cdots A$

Jaka vodikova veza energetski je bliska kovalentnoj vezi. Vodikov atom nalazi se u blizini središta između donorskog i akceptorskog atoma. Odlikuje se velikom elektronegativnošću donorskog i akceptorskog atoma, što kao posljedicu ima malu udaljenost $D\cdots A$, te kuteve bliske 180° . Vodikove veze umjerene jakosti javljaju se između neutralnih donorskih i akceptorskih vrsta te se ostvaruje pomoću nepodijeljenog elektronskog para (npr. dimeri karboksilnih kiselina, amidne interakcije u proteinima i dr.). Za razliku od jakih vodikovih veza koje su linearne, geometrija vodikovih veza umjerene jakosti blago odstupa od linearosti te

su moguće interakcije čak i pod pravim kutem. U slabim vodikovim vezama elektronegativnost atoma donora (D) i atoma akceptora (A) je relativno mala. Najčešće je D ugljik, dok je A višestruka veza C=C, C≡C ili aromatski prsten.

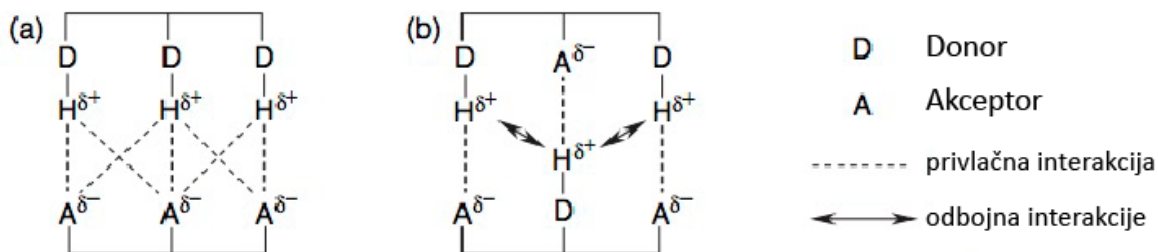
Općenito sve vodikove veze teže linearanosti, odnosno tome da D–H⋯A kut, koji se još naziva i kut vodikove veze, bude 180°. Razlog tomu je taj što je efektivnost vodikovog atoma kao vrste koja zasjenjuje negativan naboj dvaju elektronegativnih atoma D i A maksimalna kada se vodikov atom nalazi na “pravcu” na kojem leže atomi D i A. No, linearna geometrija nije uvijek moguća u kristalnim strukturama. Osim vodikovih veza, u izgradnji i stabilizaciji kristalne strukture sudjeluju i ostale međumolekulske interakcije različitih jakosti, geometrija i dosega. Obzirom da su interakcije većinom elektrostatske prirode, značajan je njihov međusobni utjecaj jednih na druge te je u nekim slučajevima linearna geometrija vodikove veze energetski nepovoljna. Posljedično tomu, prisutne su vodikove veze drugih geometrija. Kod jakih vodikovih veza, poput N–H⋯O, O–H⋯O, i dr., udaljenost donor⋯akceptor jest mala te se posljedično kut pronalazi gotovo linearan (slika 9.). Slabe vodikove veze poput C–H⋯O djeluju na većim udaljenostima te su sklonije odstupanju od linearanosti.



Slika 9. Tendencija vodikove veze linearanosti zadovoljena je u kristalnim strukturama sekundarnih amida. N–H⋯O=C linearne veze povezuju molekule u jednodimenzionalni niz kao što se vidi na primjeru acetanilida.

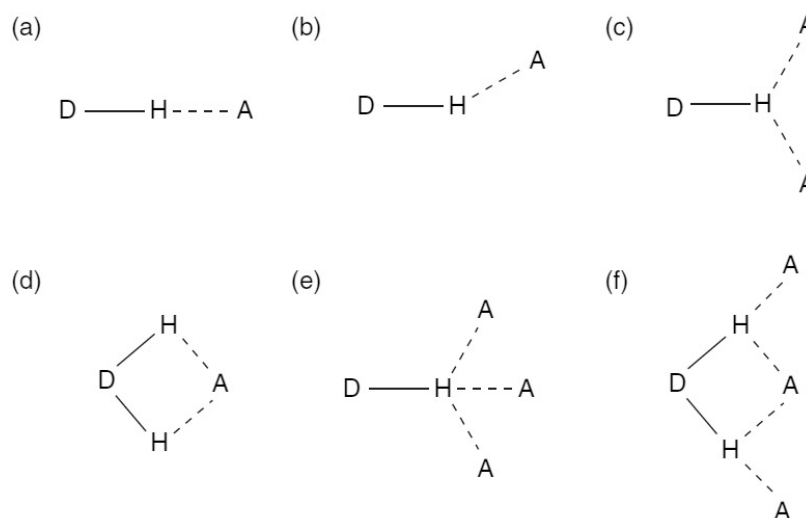
U sustavima s više vodikovih veza koje su smještene jedne u blizini drugih, osim primarnih interakcija (D–H⋯A) dolazi i do takozvanih sekundarnih interakcija (Slika 10.). Sekundarne interakcije uključuju interakcije susjednih donorskih i akceptorskih skupina. Ovisno o vrsti parcijalnog naboja koji se nalazi u okružju primarne vodikove veze, može doći do stabilizacijskog ili destabilizacijskog efekta. U slučaju kada se ostvaruje više vodikovih veza istovremeno između više donora smještenih u neposrednoj blizini (DDD) s više akceptora koji su također smješteni međusobno blizu (AAA) dolazi do privlačne interakcije između susjednih naboja. To za posljedicu ima jačanje vodikove veze, odnosno dolazi do stabilizacije. U slučaju ostvarivanja više vodikovih veza u sustavu donora i akceptora koji su međusobno

blizu s jedne i druge strane (DAD, ADA) dolazi do destabilizacije primarne vodikove veze zbog pojave odbojnih interakcija jednakih naboja koji su dovedeni u neposrednu blizinu.



Slika 10. sekundarne vodikove interakcije. (a) stabilizacijske sekundarne interakcije između AAA i DDD; (b) destabilizacijske interakcije kod ADA i DAD

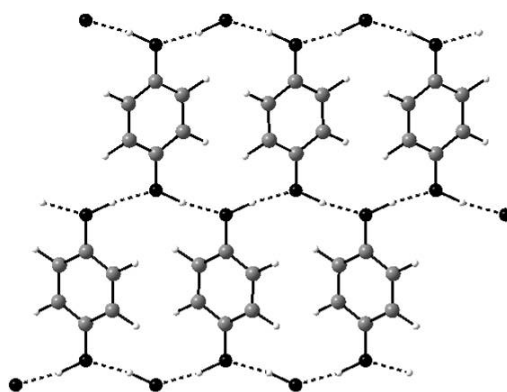
Osnovni uzrok odstupanja od linearnosti vodikove veze je taj što u realnim sustavima najčešće imamo veći broj potencijalnih akceptora vodikove veze u odnosu na donore. Kako bi svaki potencijalni donor bio sparen s potencijalnim akceptorom vodikove veze, dolazi do pojave razgranatih vodikovih veza (slika 10.) te solvatacije, odnosno češće hidratacije.



Slika 11. Različite geometrije vodikovih veza: a) linearna; b) savijena; c) donorska dvorazgranata; d) akceptorska dvorazgranata; e) trirazgranata; f) trocentrična dvorazgranata

Na jakost vodikovih veza također utječe i svojstvo kooperativnosti, odnosno nastajanje jedne vodikove veze utječe na nastanak iduće vodikove veze. Kooperativnost može biti negativna (otežan nastanak vodikove veze) te pozitivna (olakšava se nastanak vodikove veze). Prilikom združivanja vodikovih veza, javlja se efekt polarizabilnosti i prijenosa naboja čime dolazi do povećanja energije svih vodikovih veza u agregatu u odnosu na sumu energija pojedinačnih

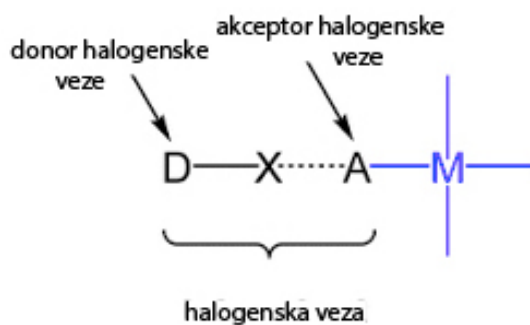
veza. Kiselost hidrosilne skupine u alkoholu manja je od kiselosti hidrosilne skupine dimera ostvarenih povezivanjem vodikovim vezama, odnosno dimer lakše ostvaruje sljedeću vodikovu vezu od monomera te ima veću tendenciju prema agregaciji. Prateći analogiju, trimer bi trebao imati veću tendenciju od dimera, tetramer od trimera i tako do beskonačnosti. Međutim, najčešće granicu agregacije predstavlja 6–7 vodikovih veza, nakon čega se tendencija ustali. Podatak da su vodikove veze stabilnije ako su uključene u dimere, trimere, 2D i 3D-strukture od velike je važnosti za razumijevanje principa rasta kristala, kontroliranje nastanka makromolekulskih arhitektura te supramolekulske kemije općenito.



Slika 12. Kooperativnost 1,4-dihidroksibenzena (hidrokinona) koji može stvarati slojevite strukture pomoću vodikovih veza

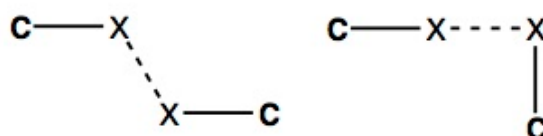
2.1.4. Halogenske veze

Postojanje kratkih nekovalentnih interakcija između halogenih atoma odavno je bilo poznato. No, tek je nedavno ustanovljeno da je razlog takvih interakcija polarizacija halogenog atoma do koje dolazi vezanjem atoma halogena na atom ugljika. Duž C–X veze, halogen je pozitivno polariziran, dok je okomito na smjer pružanja C–X veze negativno polariziran. Tako polariziran halogen može stupiti u elektrostatsku interakciju sa različitim polarnim vrstama, odnosno stvarati halogenske veze.



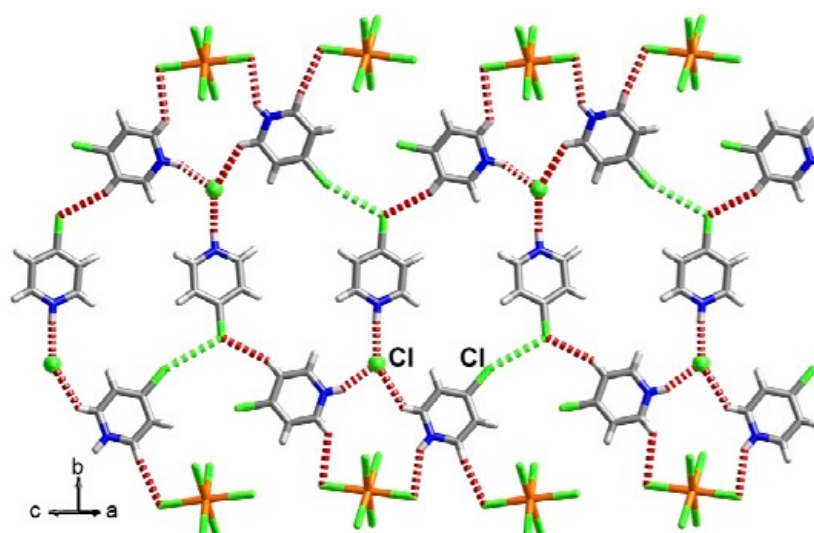
Slika 13. Prikaz halogenske veze

Halogenske veze su relativno jake, prostorno usmjeravajuće interakcije. One uključuju mnoge halogen...halogen interakcije, te gotovo sve halogen...heteroatom interakcije ($X\cdots D$). Eksperimentalno je dokazano, da sva četiri halogena mogu biti donori halogenske veze, s naznakom da tendencija ostvarivanja veza prati trend $I > Br > Cl \gg F$ (fluor može djelovati kao donor samo u slučaju kada je vezan na jaku elektron-odvlačeću skupinu). Općenito se halogenske veze javljaju u dvije geometrije, tip I i tip II.



Slika 14. Tipovi halogenskih veza: tip I (lijevo); tip II (desno)

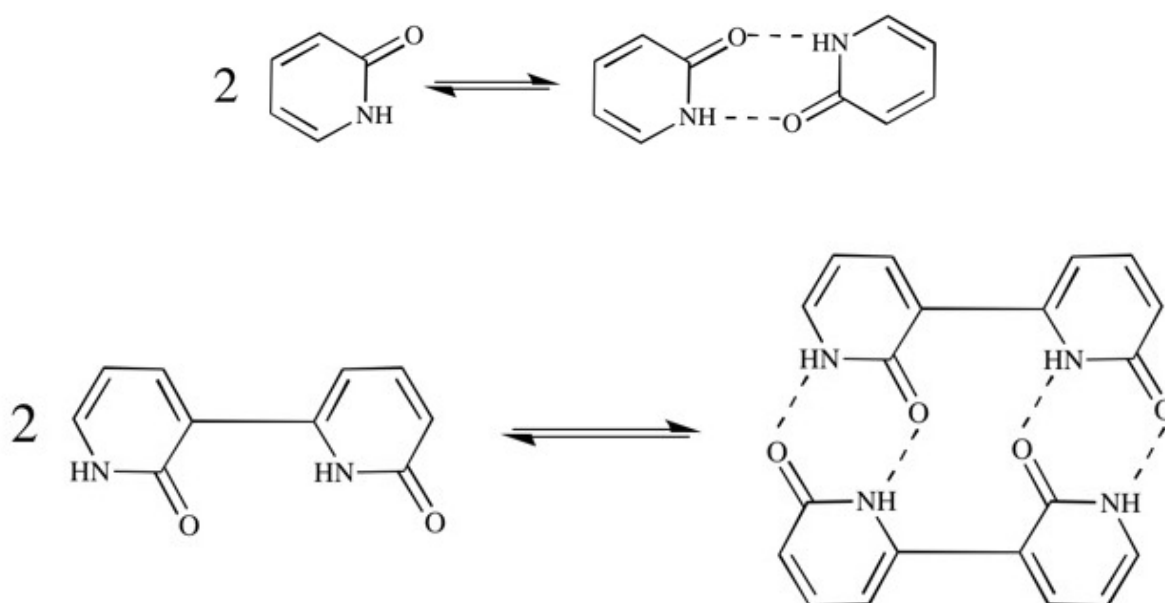
Tip I karakteriziran je geometrijom u kojoj su oba kuta $C-X\cdots X$ (ϑ_1) i $X\cdots X-C$ (ϑ_2) u interakciji $C-X\cdots X-C$ (slika 14) jednaka. Druga geometrija, tip II, je prava halogenska veza u kojoj su kutevi $C-X\cdots X$ (ϑ_1) i $X\cdots X-C$ (ϑ_2) različiti ($\vartheta_2=90^\circ$; $\vartheta_1=180^\circ$). U ovakvoj konfiguraciji elektronegativno područje jednog halogenog atoma može prići blizu elektropozitivne regije drugog halogenog atoma. Tip I favoriziran je nad tipom II na malim udaljenostima te na udaljenostima mnogo većim od sume van der Waalsovih radijusa, dok je tip II favoriziran na udaljenostima bliskim sumi van der Waalsovih radijusa. Razlog preferiranja takve geometrije leži u tome što je kontakt ostvaren kako bi se zadovoljio simetrijski uvjet gustog pakiranja unutar kristala te se iz tog razloga ovaj tip ne navodi kao prava halogenska veza. Tip II temelji se na elektrostatskoj interakciji, nukleofil-elektrofil sparivanju, te se smatra pravom halogenskom vezom. Analogno tomu, organski spojevi fluora preferiraju tip I $F\cdots F$ geometriju, dok Cl, Br i I preferiraju tip II. Dokle suprotno tomu, interakcije tipa $X\cdots Y$ (gdje su X i Y različiti halogeni elementi) većinom su interakcije tipa II.



Slika 15. 2D mreža $(4\text{-ClpyH})_3[\text{PtCl}_6]\text{Cl}$, samoudruživanje preko $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ halogenskih interakcija (tip II)

2.2. Supramolekulski sinton

Razumijevanje međumolekulskih interakcija potaknulo je razvoj kristalnog inženjerstva, područja znanosti čiji je glavni cilj primjenom znanja o međumolekulskim interakcijama dizajnirati nove materijale željenih svojstava. Kristalno inženjerstvo zasniva se na sustavnom proučavanju poznatih kristalnih struktura (tzv. *data mining*) kako bi se došlo do informacije o sustavnom ponavljanju određenih načina povezivanja funkcionalnih skupina u kristalnom stanju sa ciljem postavljanja smjernica za povezivanje molekulskih vrsta sličnih strukturnih obilježja. Takvi ponavljajući međumolekulski motivi unutar kristalne strukture nazivaju se supramolekulskim sintonima.



Slika 16. Piridon i njegovi derivati u ulozi supramolekulskih tektona

Supramolekulski tektoni su molekule koje posjeduju veliku tendenciju sudjelovanja u jakim međumolekulskim interakcijama, te ih se često može naći i pod imenom "*sticky molecules*". Razlog zbog kojega su takve molekule zanimljive pronalazi se u tomu što je njihovom asocijacijom pomoću supramolekulskih sintona moguće dizajnirati supramolekulske agregate predviđene i pravilne strukture. Kemijske informacije pohranjene u tektonskim podjedinicama daju 'nacрте' pomoću kojih se može predvidjeti kako će se pojedine gradivne jedinice međusobno povezati te, u idealnom slučaju, i kakvom će supramolekulskom arhitekturom njihovo povezivanje rezultirati.

Termini supramolekulskih sintona i tektona izvedeni su po uzoru na retrosintetsku analizu. Razlika između ta dva pristupa načelno se nalazi jedino u vezi koja pritom nastaje. Dekonstrukcijom kristala izoliraju se interakcije između susjednih molekula te se pokušava

objasniti njihova stabilizacija koja omogućava izgradnju dalekosežne kristalne strukture. Ukoliko je primjerice poznato da se dvije funkcionalne skupine često međusobno povezuju u kristalnom stanju, logično je koristiti ih i u drugim strukturnim okruženjima s očekivanjima da će se već viđeni supramolekulski motiv (sinton) ponovno pojaviti. Neki od najčešće korištenih supramolekulskih sintona nalaze se na slici 18.

Teorijski gledano, broj mogućih supramolekulskih sintona u kristalnoj strukturi vrlo je velik. No, važno je razlikovati sintone koji su povoljniji, tj. korisniji u odnosu na druge koji su u većoj mjeri samo posljedica gustog pakiranja. Faktori koji određuju korisnost pojedinog sintona u odnosu na druge su:

1) Učestalost ponavljanja sintona

Važno svojstvo koje određuje korisnost sintona je učestalost njegovog ponavljanja u različim kristalnim strukturama. Ono je načelno određeno jakošću i usmjerenošću međumolekulskih interakcija uključenih u nastanak tog sintona. Sintoni koji se sastoje od funkcionalnih skupina međusobno povezanih jakim, usmjeravajućim interakcijama najčešće su korišteni prilikom dizajna kristalnih struktura. Neki od primjera navedeni su na [slici 17](#). Uglavnom su to motivi ostvareni vodikovim vezama (između karboksilata, amina, amida, borne kiseline i slično), halogenskim vezama (između haloalkana, halobenzena) te π - π interakcijama.

2) Specifičnost nastanka sintona

Specifičnost nastanka sintona može se najjednostavnije objasniti na primjeru dimera karboksilnih kiselina i jodo...nitro sintona. Za karboksilni dimer kao sinton možemo reći da je specifičniji nego jodo...nitro sinton iz razloga što je vjerojatnost nastanka sintona u karboksilnoj kiselini veća nego jodo...nitro sintona u molekuli koja sadrži jodidnu i nitro skupinu. U navedenim slučajevima govorimo o vjerojatnosti nastanka određenog sintona u kristalnoj strukturi u kojoj su prisutne funkcionalne skupine potrebne za ostvarivanje navedenih sintona.

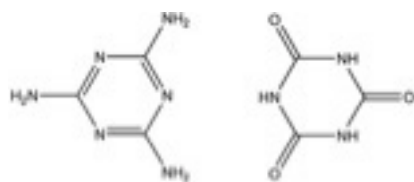
3) Korisnost sintona

Sinton je korisniji ukoliko se njegovom retrosintetskom analizom dobiju značajni fragmenti koji posjeduju usmjeravajuće funkcionalne skupine visoke specifičnosti. U tom je slučaju olakšana kontrola izgradnje supramolekulskih arhitektura. Primjerice C-H...H-C sinton, iako čest u kristalnim strukturama, njegovom retrosintetskom analizom neće se dobiti funkcionalne skupine koje bi mogle poslužiti u sintezi kristala. Usmjeravajući sinton poput Cl...N \equiv C ili karboksilatni sinton zato su mnogo skorisniji.

4) Omjer veličine sintona i njegove zasićenosti strukturnim informacijama

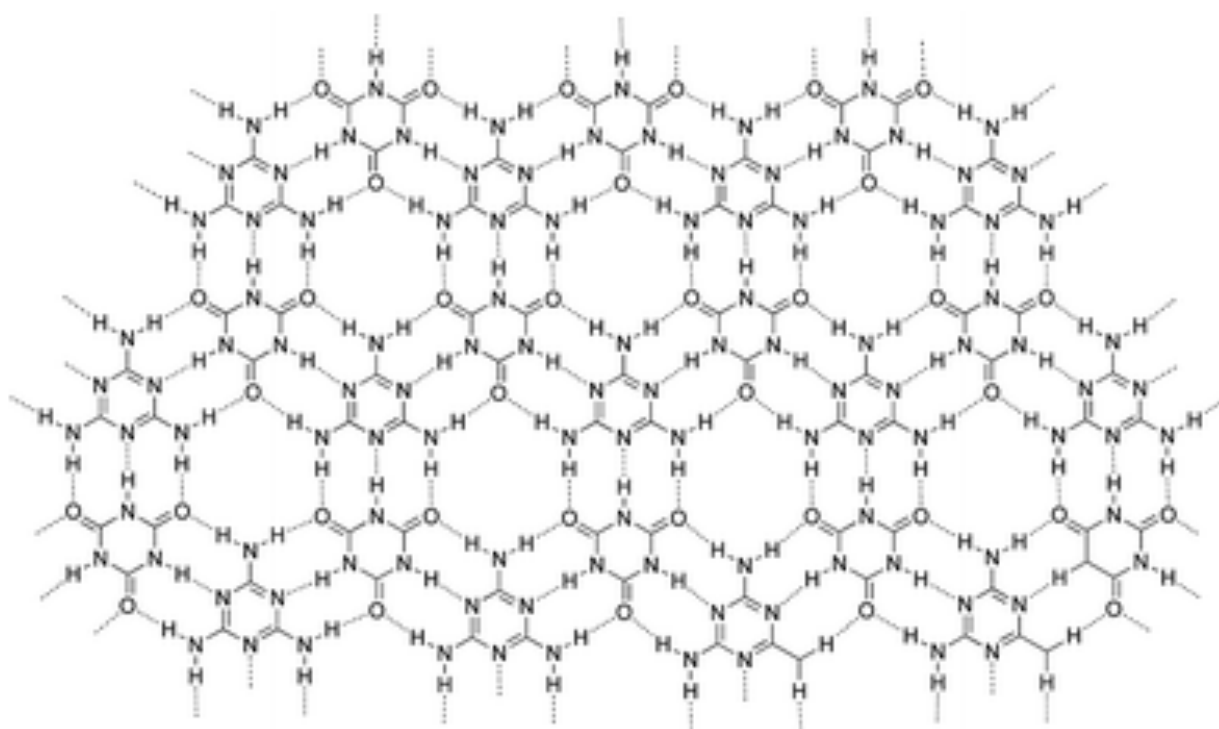
Mali sintoni su češći stoga je veća vjerojatnost da se pojave u novim kristalnim strukturama. Iako češći, mali sintoni ne sadrže dovoljno karakterističnih strukturnih informacija te je otežano predviđanje njihovih interakcija. Posljedično tomu, otežana je kontrola izgradnje određene kristalne strukture. Veći, kompleksniji sintoni sadrže mnogo strukturnih informacija, no limitirani zbog zahtjevnih struktura male su učestalosti u kristalnim strukturama. Potrebno je pronaći zlatnu sredinu, tj. sinton dovoljno mali da je velike

učestalosti, a opet dovoljno velik da sadrži maksimalnu količinu strukturnih informacija koje su iskoristive.

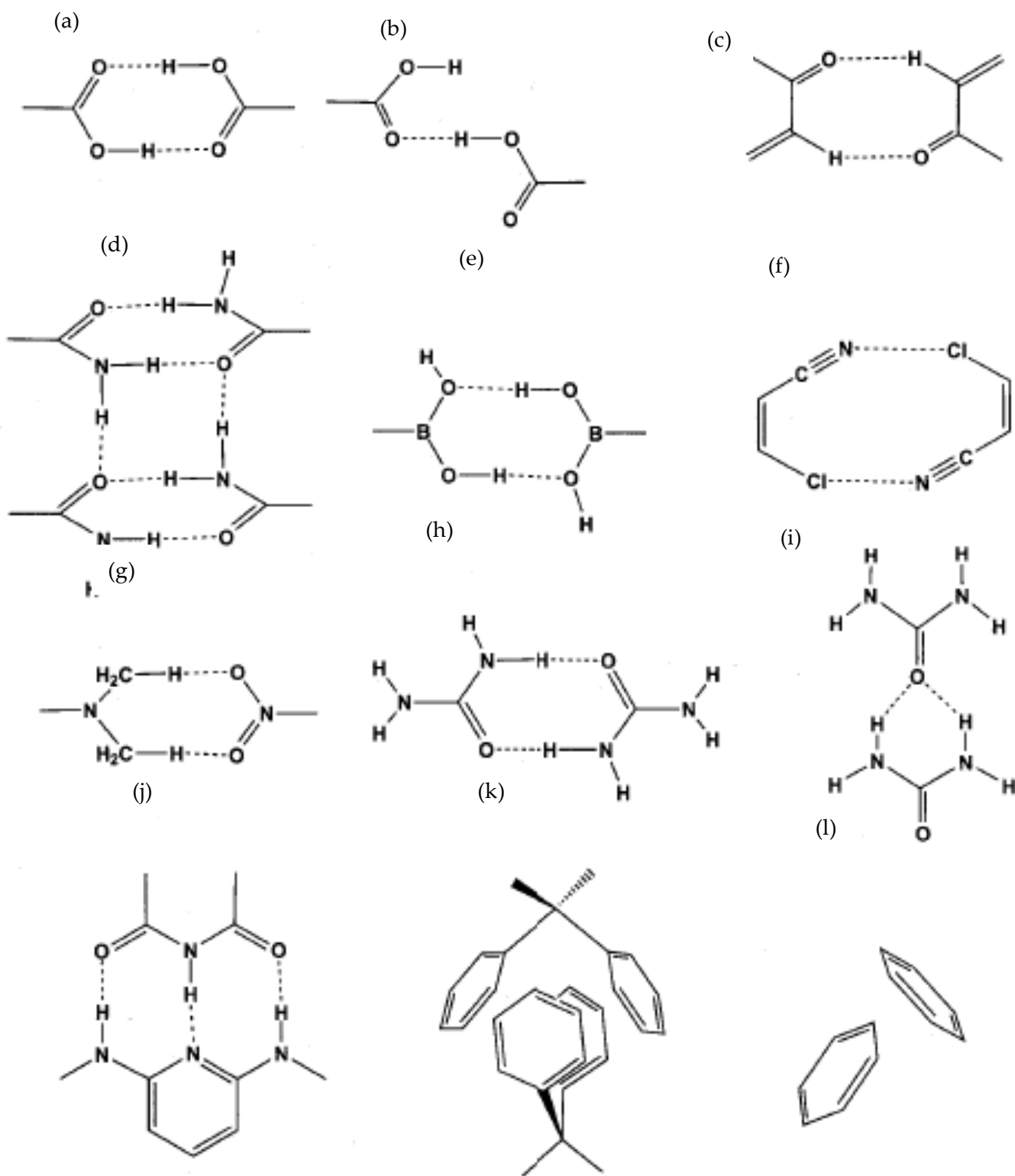


melamin

cijanurna kiselina



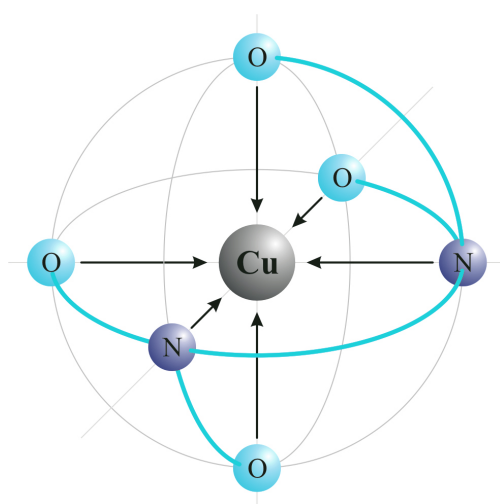
Slika 17. Veći sintoni mogu biti korisni u dizajnu struktura karakterističnijih svojstava i oblika, poput molekuskog kompleksa melamina i keto forme cijanurne kiseline u omjeru 1:1 koji grade strukturu rozete.



Slika 18. Najčešće korišteni sintoni

2.3. Koordinacijska kemija

1893. godine Alfred Werner u svom je radu opisao oktaedarsku strukturu kompleksa prijelaznog metala te pritom postavio temelje za dodjeljivanje koordinacijskog broja te oksidacijskog stanja za spojeve koji su tada bili znani kao dvosoli. Izraz "dvosol", proizašao je iz razloga što je primjećeno da prijelazni metal ne tvori vezu samo s anionskim ligandom kako bi se postigla neutralizacija naboja, već ju tvori i s drugim vrstama koje su se činile nepotrebnim jer je neutralnost spoja već bila postignuta.



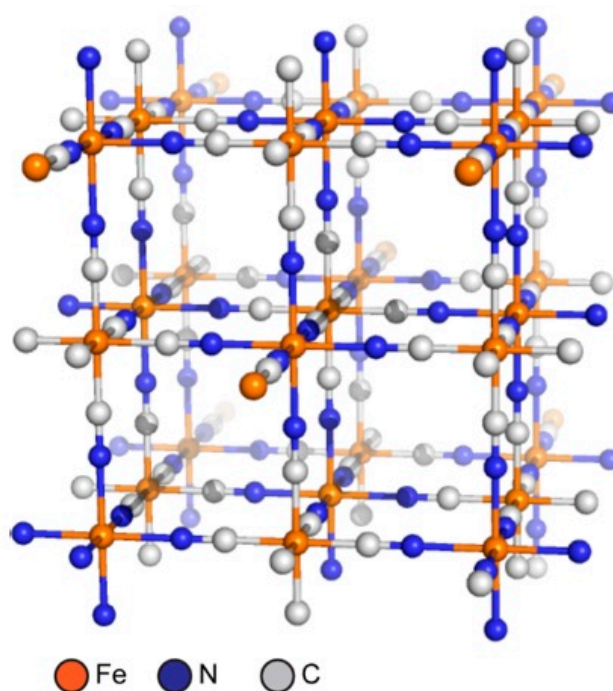
Slika 18. Primjer koordinacijskog spoja; oktaedarski kompleks bakra s kelatnim ligandom etilentetraoctenom kiselinom(EDTA). Koordinacijski spojevi obično se dobivaju otapanjem soli metala i prekursora liganda u pogodnom otapalu.

Shvaćajući razloge preferiranja određenih koordinacijskih geometrija oko pojedinih metalnih centara pronađene su sintetske metode za određene kombinacije metala i liganada te je time započet razvoj moderne koordinacijske kemije. U posljednjih stodevetnaest godina bilježi se ogroman napredak u koordinacijskoj kemiji općenito, no u posljednjih desetak godina bilježi se i nagli razvoj dvaju novih područja koordinacijske kemije, metalo-organskih mreža (MOF) te supramolekulskih koordinacijskih kompleksa (SCC). Na osnovnoj razini, i MOF-ovi i SCC-i fokusirani su na povezivanje metalnih čvorova i organskih liganada. Prva skupina (MOF) obuhvaća beskonačne mreže metalnih centara ili anorganskih klastera premošćenih jednostavnim organskim spojnicama preko metal-ligand koordinativno-kovalentne veze. Druga skupina (SCC) obuhvaća diskretne sustave u kojima pažljivo odabrani metalni centri i ligandi podliježu procesu samoudruživanja u svrhu dobivanja konačnih supramolekulskih kompleksa.

2.3.1. Koordinacijski polimeri i organometalne mreže (MOF)

Za koordinacijske polimere općenito možemo reći da su to beskonačni nizovi metalnih iona međusobno povezani premošćujućim ligandima te se najčešće prikazuju kao mreža u kojoj su čvorovi metalni ioni, a premošćujući ligandi spojnice. Kao čvorovi najčešće se koriste metali d-bloka zbog njihove predvidive koordinacijske geometrije. Na takav se način može uspješno kontrolirati dimenzionalnost polimera. Na primjer Ag^I , preferira linearnu geometriju te posljedično s premošćujućim linearnim ligandima tvori jednodimenzionalne koordinacijske polimere. Pomoću nelinearnih liganada može se dobiti i višedimenzionalna struktura. Kombinacijom metala planarne koordinacije s linearnim ligandom, mogu se dobiti dvodimenzijske strukture. Trodimenzijske mreže mogu se dobiti kombinacijom liganda i metala tetraedarske ili oktaedarske koordinacije.

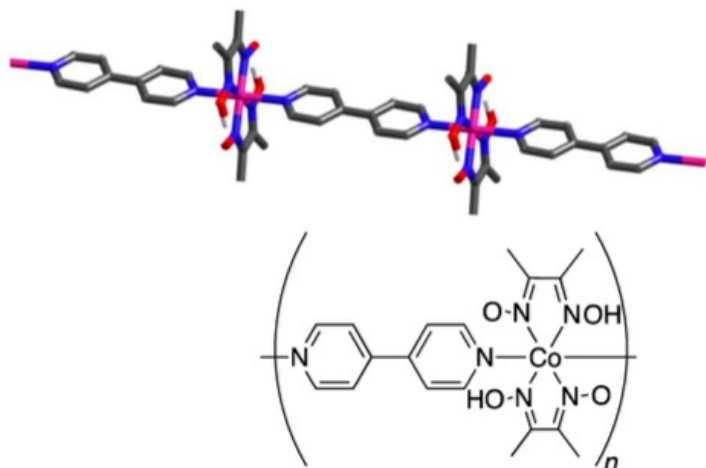
Veličina liganada u ulozi spojnice također ima važnu strukturnu ulogu. Mali ligandi poput halogenida, cijanida ili hidroksilnih iona stvaraju gušću mrežu, odnosno manje šupljine između metalnim centrima. Kombinacijom više liganda različitih veličina moguće je vrlo precizno graditi ciljane strukture. Osim veličine, geometrija liganda također određuje geometriju samog polimera te su uz pravilan odabir metalnih centara i liganda mogući konačni oblici poput pravokutnih mreža (slika 19.).



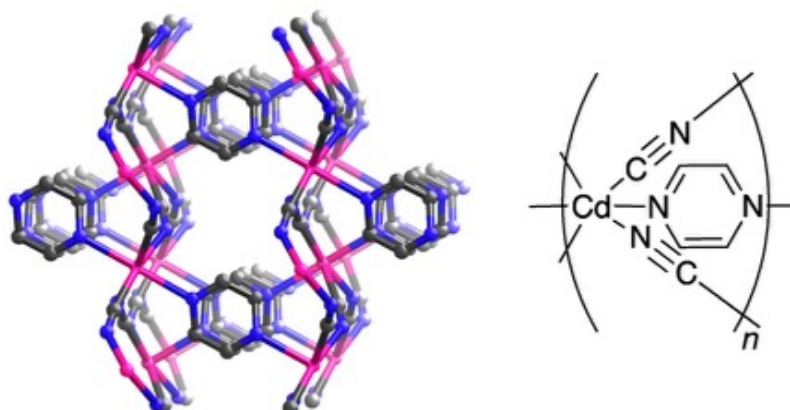
Slika 19. Prvi sintetizirani koordinacijski polimer, berlinsko modriilo. Alternirajući oktaedri Fe(II) i Fe(III) premošteni cijanidnim ligandima tvore oblik kockepravokutne mreže.

Uz steričke parametre liganada i metalnih iona, bitan je i njihov naboj. Ovisno o naboju liganada i metalnih iona mogu se dobiti pozitivni, neutralni ili negativni polimeri čiji se naboji dalje kompenziraju s nekoordinirajućim ionima, npr. PF_6^- , BF_4^- za kompenzaciju negativnog naboja, odnosno Na^+ ili NR_4^+ za kompenzaciju pozitivnog naboja.

a)

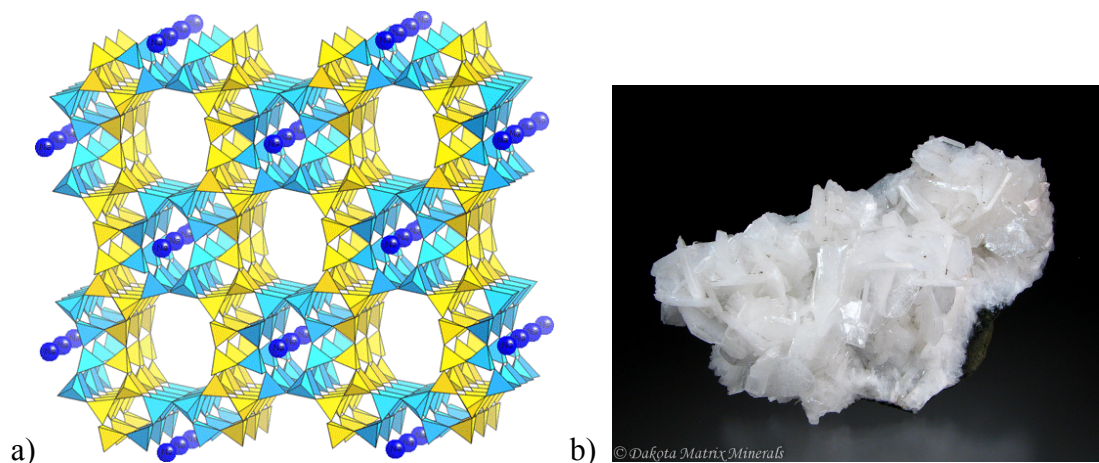


b)



Slika 20. **a)** 1D koordinacijski polimer, (4,4'-bipiridin-N,N)- kobalt(II) kompleks; **b)** Primjer kadmijevog kompleksa koji čini koordinacijsku mrežu koja je ujedno i 3D koordinacijski polimer. Koordinacijska mreža sastoji se od koordinacijskog spoja koji se proteže kroz ponavljajuće koordinacijske vrste u jednoj dimenziji, ali s unakrsnim vezama među dva ili više lanaca, petljama, spiralama ili se proteže kroz koordinacijske vrste koje se ponavljaju u 2 ili 3 dimenzije.

Izraz “koordinacijski polimeri” obuhvaća širok raspon arhitektura, od jednodimenzijskih lanaca s malim premošćujućim ligandima (poput cijanida) do organometalnih mreža, velikih poroznih trodimenzionalnih mreža koje uključuju metalne klastere i velike ligande koji svojim svojstvima veoma nalikuju zeolitima.

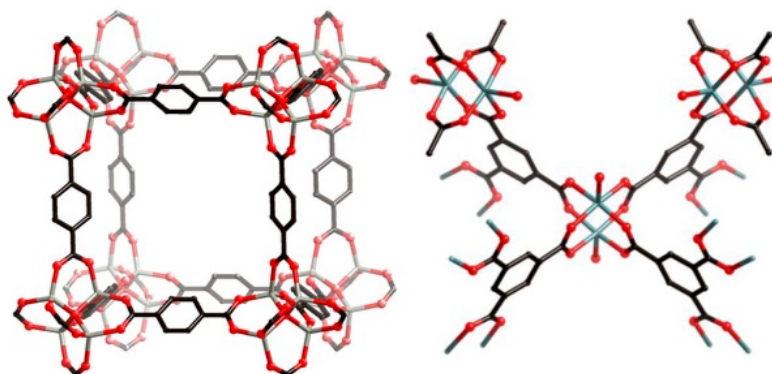


Slika 21. Zeoliti su prirodni alumosilikati s otvorenom kristalnom strukturom, odnosno mogu ostvarivati host-guest interakcije bez deformacije strukture.

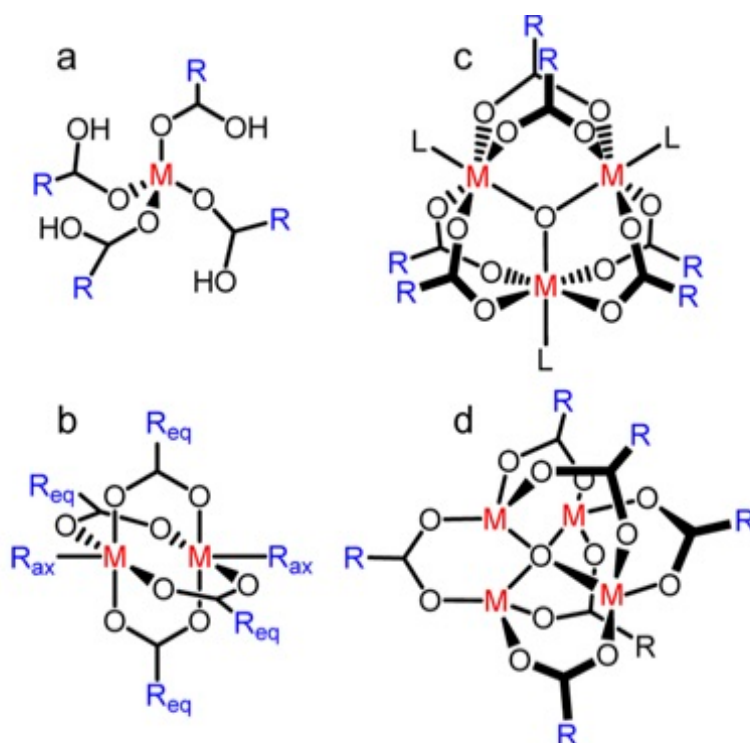
a) $\text{Na}(\text{AlSi}_2\text{O}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$, analciti sa molekulama dušika kao gostom

b) $\text{NaCa}_4(\text{Si}_{27}\text{Al}_9)\text{O}_{72} \cdot 28(\text{H}_2\text{O})$, mineral Ca-stilbit

Kontrolom dizajna organometalnih mreža osim svojstva poroznosti moguće je postići i mnoga svojstva koja prirodni zeoliti nemaju. Veličina pora u prirodnim zeolitima određena je veličinom njegovih sastavnih dijelova dok kod organometalnih mreža uporabom raznovrsnih liganada, koji služe kao spojnice, moguće je mijenjati veličine šupljina. Primjenom retikularne sinteze u kombinaciji sa dugim ligandima ili velikim čvorovima moguće je dobiti organometalne mreže velikih šupljina. Retikularna sinteza je proces slaganja sekundarnih gradivnih jedinica u mežu. Sekundarne gradivne jedinice (*secundar building units*; SBU) su kompleksne strukture, često klasteri, koje tvore neki geometrijski motiv, i služe kao čvorovi u mreži umjesto metalnih kationa. Kontrolom veličine šupljina postiže se određena selektivnost mreže čime se otvara mogućnost pohrane malih molekula poput dušika, vodika, metana i ugljikova dioksida.



Slika 22. Primjeri organometalnih mreža; lijevo: MOF-5, svaka $[\text{Zn}_4\text{O}]$ jedinica premošćena sa šest benzen-1,4-dikarboksilata; desno: HKUST-1 bakar(II) uvinuti dimer premošćen s benzen-1,3,5-trikarboksilatima.;



Slika 23. Primjeri često korištenih SBU-a u retikularnim sintezama: a) mononuklearni tetraedarski kompleks sa četiri monodentatna acetatna liganda; b) dinuklearni kompleks sa četiri premošćujuća acetata i dva aksijalna liganda; c) struktura trinuklearnog bazičnog kromovog acetata sa šest premošćujućih acetata i tri terminalna liganda; d) struktura tetranuklearnog bazičnog cinkovog acetata sa šest premošćujućih acetatnih liganda.

2.3.2. Supramolekulski koordinacijski kompleksi (SCC)

Supramolekulski koordinacijski kompleksi supramolekulske su strukture nastale procesom samoudruživanja određenih metalnih centara i liganada koje su za razliku od MOF-ova konačne. Obzirom na tip interakcije koje su prisutne u procesima samoudruživanja, postoje tri pristupa u izgradnji supramolekulskih arhitektura. Prvi pristup obuhvaća procese u kojima se koriste vodikove veze dok drugi pristup obuhvaća procese u kojima se koriste sve ostale nekovalentne interakcije poput ion-ion, ion-dipol, π - π interakcija, kation- π , van der Waalsovih te hidrofobnih interakcija. Porastom složenosti molekula koje se koriste u izgradnji supramolekulskih arhitektura otežana je kontrola prisutnih međumolekulskih interakcija te prva dva pristupa nisu pogodna.

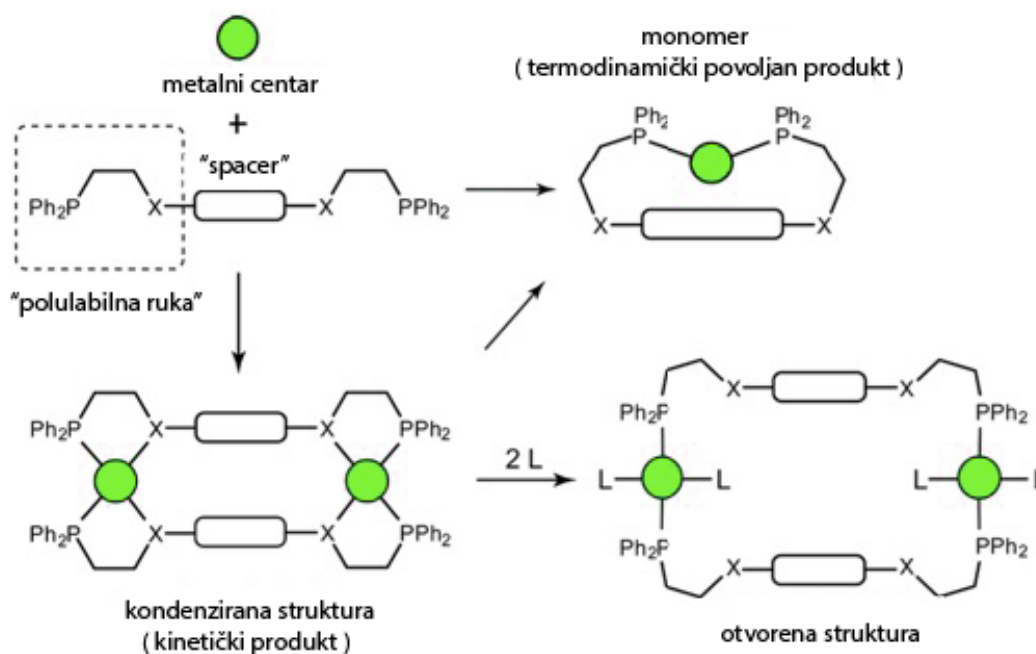
Zahvaljujući predvidljivosti metal-ligand koordinacijske sfere koja se zasniva na jakim usmjerenim koordinativno-kovalentnim vezama te mogućnosti kontroliranja prostorne usmjerenosti odabirom različitih liganada, ovakav pristup izgradnje pruža mnogo veću kontrolu u dizajnu 2D i 3D arhitektura. Budući da je nastanak koordinativno-kovalentne veze

poticaj za nastajanje supramolekulskih arhitektura, ovakav tip samoudruživanja naziva se koordinacijom vođeno samoudruživanje (*"coordination-driven self-assembly"*).

Postoji više sintetskih metoda (metoda slabe veze, metoda simetrijske interakcije i metoda direktnog vezivanja) koje se koriste za izgradnju 2D ili 3D SCC-a. Sve metode zasnivaju se na dobro promišljenom izboru metalnih čvorova, organskih liganada i reakcijskih uvjeta te kinetičkoj labilnosti koordinativno-kovalentne metal-ligand veze.

2.3.2.1. Metoda slabe veze (*weak-link approach, WLA*)

Metoda se zasniva na uporabi polulabilnih liganada, polidendatnih kelata koji sadrže najmanje dvije vrste skupina za ostvarivanje veza. Jedna donorska skupina ostvaruje jaku metal-ligand vezu dok druga donorska skupina ostvaruje slabu metal-ligand vezu. Dodatkom liganda koji ima veći afinitet prema metalnom centru od atom-donora kelatnog liganda kida se slaba metal-ligand veza te nastaje nova, jača veza (pritom bis-kelat prelazi natrag u bis-monodendatni premošćujući ligand). Najčešće korišteni ligandi za generiranje WLA-struktura sadrže fosfinsku skupinu koja se jako veže te slabovežuću skupinu koja sadrži kisik, sumpor, selenij ili dušik kao atom donore. Do sada su kao metalni prekursori korišteni Rh^I , Ir^I , Pd^{II} , Ru^{II} , Cu^I , Ni^{II} i Pt^{II} . Za razliku od drugih metoda, WLA omogućava sintezu supramolekulskih kompleksa iz rigidnih struktura zatvorenog tipa kao i iz struktura otvorenog tipa preko reverzibilnih vezanja liganda različitih afiniteta na metalnom centru strukture. U većini slučajeva WLA koristi se za nastanak 2D makrocikličkih struktura.



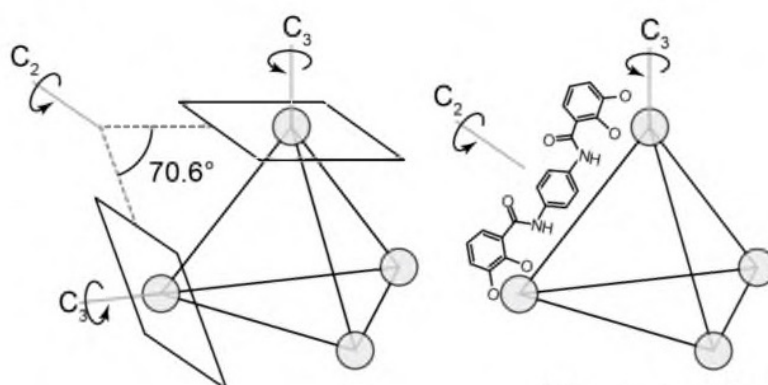
Slika 24. "Metodom slabe veze" generiraju se kondenzirane structure kao kinetički povoljni produkti. Takvi [2 + 2] makrocikli mogu se prevesti u [1 + 1] monomerne vrste promjenom termodinamičkih uvjeta ili tretiranjem ligandima velikog afiniteta čime dolazi do stvaranja strukture otvorenog tipa.

2.3.2.2. Metoda simetrijske interakcije (*symmetry interaction approach*)

Izgradnja SCC-a metodom simetrijske interakcije zasniva se na rezumijevanju i kontroliranju odnosa između elemenata simetrije i željene geometrije te njihovom repliciranju na ligande i metalne centre. SCC-i sintetizirani ovom metodom gotovo su uvijek građeni iz didentatnih liganada i metalnih centara koji preferiraju oktaedarsku koordinaciju.



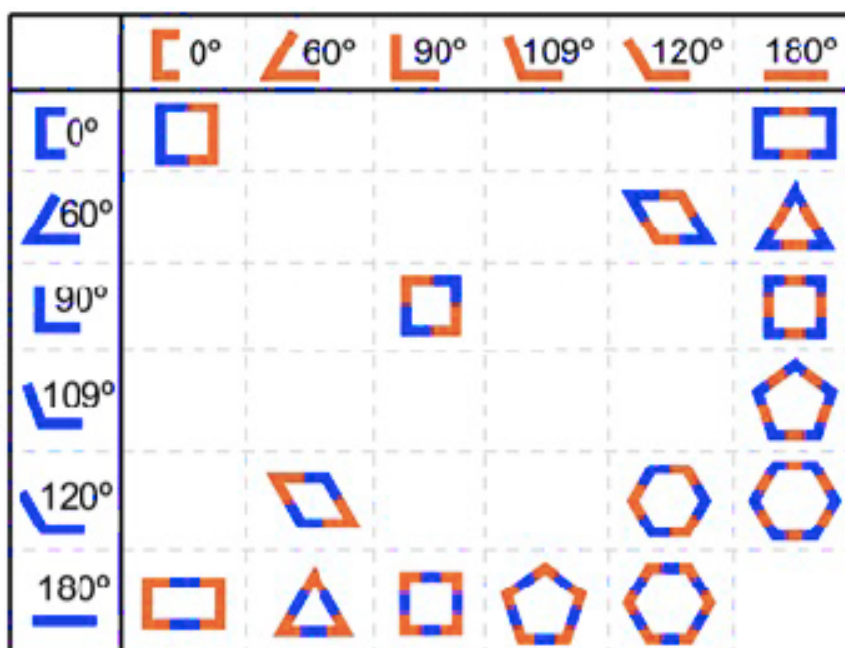
Slika 25. Koordinacijski vektori su vektori kolinearni metal-ligand vezama monodentatnih liganada, to su vektori okomiti na metal-ligand vezu kelatnih liganada te prolaze njenim središtem. Nakupina kolinearnih koordinacijskih vektora tvori tzv. kelatnu ravninu metalnog čvora



Slika 26. M_4L_6 tetraedar (4 metalna iona kao vrhovi tetraedra, 6 liganda kao bridovi) može se sintetizirati uporabom liganada C_2 simetrije te metalnih centara koji preferiraju C_3 simetriju. Također mora biti zadovoljena određena veličina kuta među koordinacijskim vektorima odnosno kelatnim ravninama.

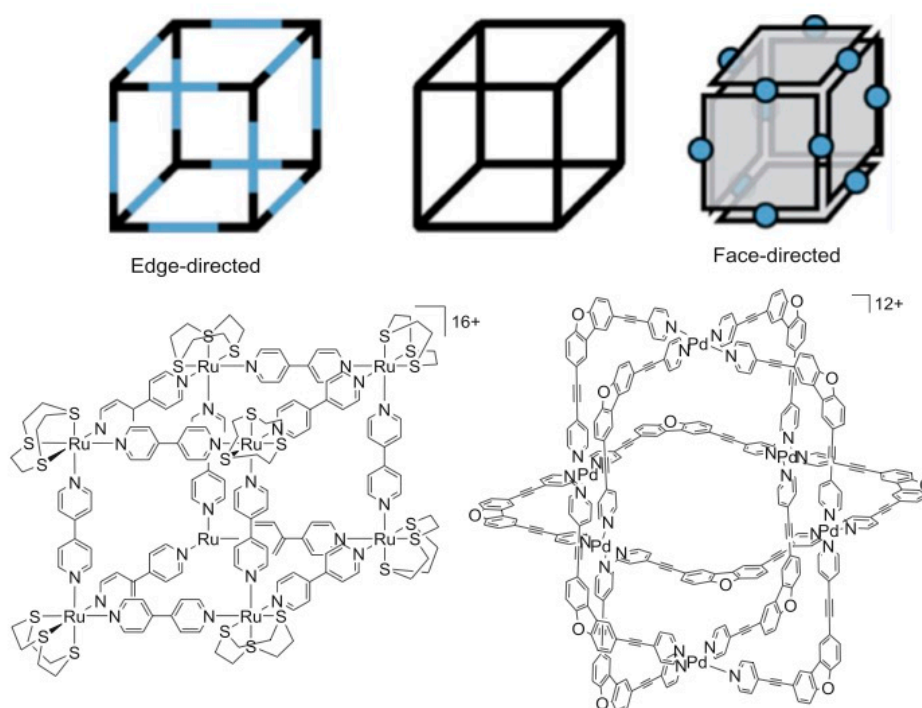
2.3.2.3. Metoda direktnog vezivanja (*directional bonding approach*)

Ova sintetska metoda zasniva se na dekonstrukciji jednostavnih SCC poliedara ili poligona na karakterističnim mjestima pucanja kako bi se dobili prekursori određenih usmjerenosti i angularnosti koji zatim međusobnom kombinacijom daju kompleksne supramolekulske analoge, uglavnom metalocikle. Razlikujemo dva tipa dekonstrukcije, dekonstrukcija preko brida te dekonstrukcija preko plohe (slika 28.).



Slika 27. 2D SCC-i (metalocikli) dobiveni metodom direktnog vezivanja komplementarnih podjedinica. Metalocikli su derivati karbocikličkih spojeva u kojima je najmanje jedan ugljikov atom zamijenjen atomom metala. (Plavom bojom su označeni donori, a narančastom akceptori veze).

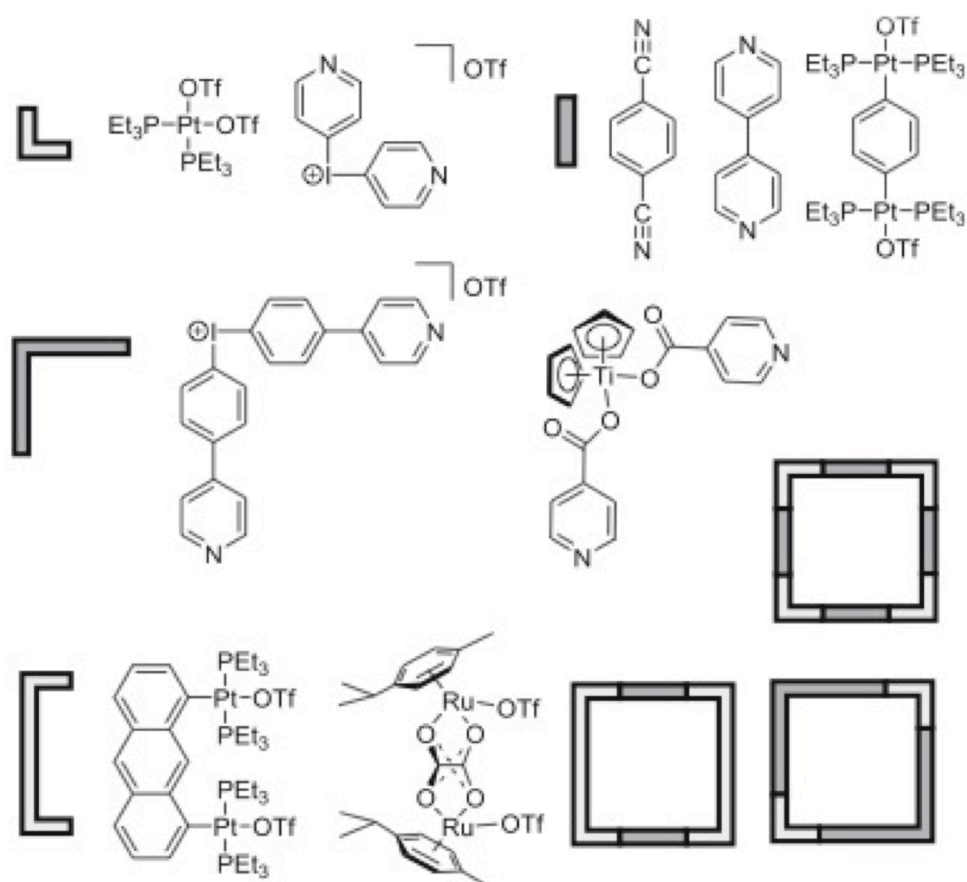
Dvodimenzijski supramolekulski koordinacijski kompleksi prethodno navedeni, primjer su raznovrsnosti korištenja metode direktnog vezivanja u svrhu stvaranja metalocikla. Dekonstrukcija preko plohe poligona zahtjeva korištenje didentatnih liganada različitih kuteva. Uvođenjem trećeg, četvrtog donorskog ili akceptorskog mjesta na dani gradivni prekursor otvara se mogućnost izgradnje 3D arhitektura (najčešće tzv. metalokavezne strukture).



Slika 28. (lijeva strana) Dekonstrukcija kocke preko brida: 8 tridentatnih akceptora sa međuveznim kutevima od 90° + 12 didentatnih linearnih donora ; (desna strana) dekonstrukcija kocke preko plohe: 6 tetradentatnih akceptora sa međuveznim kutevima od 90° + 12 didentatnih donora

	60°	90°	109°	120°
90°		trigonal bipyramid	double square	truncated tetrahedron
109°	trigonal bipyramid		adamantanoid	cuboctahedron
180°	tetrahedron	cube	dodecahedron	

Slika 29. Trodimenzijski supramolekulski koordinacijski kompleksi dobiveni metodom direktnog vezivanja komplementarnih podjedinica. Narančastom bojom su označeni didentatni ligandi, a plavom bojom tridentatni ligandi.



Slika 30. Primjeri molekularnih vrsta koje se koriste kao gradivne jedinice u izgradnji metalocikla.

2.4. Zaključak

Supramolekulska kemija je, iako tek u početku razvoja, uvelike utjecala na razvoj znanosti, a posljedično tome i industrije. Temelj supramolekulske kemije je razumijevanje međumolekulskih interakcija; vodikove veze, halogenske veze, ion-dipol interakcije, van der Waalsovih interakcija te π - π interakcije. Iako su interakcije slabe, zbog njihove prisutnosti u velikom broju, uvelike utječu na svojstva tvari. Glavni izazov je njihova kontrola, kako bi se izgradili kompleksni sustavi željenih svojstava, supramolekule. Razlog zašto je supramolekulska kemija kao znanost u tako rapidnom razvitku je taj što je zapravo sam život, i sve što ga tvori, jedna velika supramolekulska arhitektura. Shvaćajući temelje supramolekulske kemije shvaćamo i način na koji organizmi međusobno funkcioniraju, od prijenosa signala među stanicama pa do složenijih prirodnih procesa.

§ 3. Literaturna vrela

- 1) G. R. Desiraju, J. J. Vittal, A. Raman, *Crystal engineering, a textbook*, 3rd ed. Cambridge University Press Pvt. Ltd., 2011.
- 2) J.L.Atwood, J.W.Steed, *Supramolecular Chemistry*, 2nd ed., 2009.
- 3) J.W.Steed, D.R.Turner, K.J.Wallace, *Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry*, J.Wiley & Sons, Ltd. 2007.
- 4) Chaterine E. Hausercroft, Alan G. Shape, *Inorganic chemistry*, 2nd edition, Pearson Education, England, 2005
- 5) Suzuki K, Tominaga M, Kawano M, Fujita M (2009) Chem Commun 2009(13):1638
- 6) Cook TR, Zheng Y-R, Stang PJ (2013) Chem Rev 113:734
- 7) S. R. Batten, S. M. Neville, D. R. Turner. *Coordination Polymers: Design, Analysis and Application*, RSC, Cambridge (2009).
- 8) J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi. *Microporous Mesoporous Mater.* **73**, 3 (2004).
- 9) J.-X. Chen, X.-Y. Tang, Y. Chen, W.-H. Zhang, L.-L. Li, R.-X. Yuan, Y. Zhang, J.-P. Lang. *Cryst. Growth Des.* **9**, 1461 (2009).
- 10) J. L. C. Rowsell, E. C. Spencer, J. Eckert, J. A. K. Howard, O. M. Yaghi, Gas adsorption sites in a large-pore metal-organic framework. *Science* 309, 1350–1354 (2005).
- 11) Z. Wang, S. M. Cohen, Postsynthetic covalent modification of a neutral metal-organic framework. *J. Am. Chem. Soc.* 129, 12368–12369 (2007).
- 12) J.M. Lehn, *Chem. Soc. Rev.* 36 (2007) 151.
- 13) D. Cinčić, T. Friščić, W. Jones, *Chem. Eur. J.* 14 (2008) 747.
- 14) C.B. Aakeröy, A.M. Beatty, B.A. Helfrich, *Angew. Chem. Int. Ed.* 40 (2001) 17.
- 15) G.R Desiraju, J.J Vittal, A. Ramanan, *Crystal Engineering: A Textbook*, World Scientific, 2011.
- 16) Omar M.Yaghi, Michael O’Keeffe, Nathan W.Ockwig, Hee K.Chae, Mohamed Eddaoudi, Jaheon Kim, *Reticular synthesis and the design of new materials.Nature* **432** (2003)