



UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
DEPARTMAN ZA FIZIKU



Strukturna analiza metaloorganske mreže sa srebrom

DIPLOMSKI RAD

Prof. dr Olivera Klisurić

MENTOR

Ivana Marjanović

STUDENT

NOVI SAD, 2018.

Zahvaljujem se dr Tamari Todorović, vanrednom profesoru Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu, i dr Nenadu Filipoviću, vanrednom profesoru Poljoprivrednog fakulteta Univerziteta u Beogradu, na ustupljenom kristalnom uzorku.

Dr Ireni Novaković, naučnom saradniku IHTM Centra za hemiju Univerziteta u Beogradu zahvaljujem se na eksperimentalnim rezultatima ispitivanja susceptibilnosti patogena na kristal izučavan u ovome radu.

Na pomoći oko literature zahvaljujem se Lariju Pejdžu, Sergeju Brinu i Aleksandri Asanovoj Elbakjan.

Mentorki, prof. dr Oliveri Klisurić, zahvaljujem se na svesrdnoj pomoći pri izradi ovog rada.

Za R.M.

SADRŽAJ

UVOD	1
LITERATURNI PREGLED	2
1. RENDGENSKA STRUKTURNΑ ANALIZΑ MONOKRISTALA	2
1.1 Kinematička teorija difrakcije rendgenskih zraka	2
1.1.1 <i>Rasejanje talasa na elektronu</i>	4
1.1.2 <i>Rasejanje talasa na atomu – atomski faktor rasejanja</i>	5
1.1.3 <i>Rasejanje talasa na elementarnoj čeliji – strukturni faktor molekula</i>	6
1.1.3 <i>Rasejanje talasa na kristalu – interferenciona funkcija rešetke</i>	8
1.1.4 <i>Ukupni intenzitet difraktovanog zračenja i amplituda strukturnog faktora</i>	9
1.2 Fazni problem i rešavanje strukture kristala Furijeovom analizom	10
1.3 Određivanje položaja vodonikovih atoma – diferentna Furijeova analiza i metoda generisanja.....	11
1.4 Utačnjavanje strukture – metod najmanjih kvadrata.....	12
1.4.1 <i>Faktori pouzdanosti – R, wR, S</i>	13
2. TOPOLOGIJA KRISTALA	15
2.1 Teorija grafova	15
2.1.1 <i>Molekulski grafovi i topologija</i>	18
2.2.2 <i>Geometrijska realizacija grafova</i>	19
2.2 Primena teorije grafova na kristale.....	20
2.2.1 <i>Mreže</i>	20
2.2.2 <i>Količnički graf</i>	20
2.2.3 <i>Označeni količnički graf</i>	21
2.3 Topološki parametri kristalnih struktura i klasifikacija mreža.....	22
2.4 Topološka analiza kristalnih struktura	23
2.4.1 <i>Topološke reprezentacije i operacije pojednostavljivanja</i>	24
3. METALOORGANSKE MREŽE – MOFOVI	26
3.1 Poteškoće pri rendgenskoj strukturnoj analizi mofova.....	27
3.1.1 <i>Molekuli rastvarača u porama</i>	27
3.1.2. <i>Bližnjenje</i>	28
3.2 Topološka analiza mofova.....	29
3.2.1 <i>Standardna i klasterska topološka reprezentacija</i>	29
3.2.2 <i>Interpenetracija</i>	30

3.3 Zavisnost osobina mofova od njihove strukture	30
3.4 Primena mofova.....	32

OPIS EKSPERIMENTA I APARATURE **ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.**

SINTEZA	35
DIFRAKCIJA RENDGENSKIH ZRAKA NA MONOKRISTALU.....	35
DISK DIFUZIONA METODA	36

REZULTATI I DISKUSIJA.... **ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.**

RENDGENSKA STRUKTURNA ANALIZA.....	39
TOPOLOŠKA ANALIZA.....	42
ISPITIVANJE ANTIMIKROBNE AKTIVNOSTI.....	45
ZAKLJUČAK.....	47
LITERATURA.....	48
BIOGRAFIJA	53
PRILOG	54

UVOD

Kristalno inženjerstvo termin je koji podrazumeva dizajn i sintezu materijala sa unapred određenim osobinama. Iako se na samom svom početku bavilo kristalima čiji su gradivni elementi povezani samo nekovalentnim vezama, te se uglavnom poistovjećuje sa supramolekularnim udruživanjem, tokom poslednje dve decenije bogatije je za još jednu oblast – retikularnu hemiju. Ona robustnim strukturama premošćava jaz između željenih osobina proizvodâ sinteze i polaznih jedinjenja, ista vezujući upravo kovalentnim vezama u mreže atomâ metala i organskih liganda.

Nadovezujući se na znanja iz oblasti koordinacionih polimera, naučnici koji se bave retikularnom sintezom ispleli su mnoštvo novih poroznih materijala koji su u ovom radu nazvani metaloorganske mreže. Obzirom da su, za sada, pisanija na srpskom jeziku o ovim materijalima retka, ovaj je termin izabran u skladu sa poželjnim karakteristikama naučnih termina polazeći od engleske odrednice *metal-organic frameworks* (Katić & Novakov 2018). Pošto srpski pravopis dozvoljava verbalizaciju onih verzalnih skraćenica koje se ponašaju kao imenice, u radu je koriščen i sinonim koji se svakako kolokvijalno upotrebljava – mof.

Da bi se moglo govoriti o mofovima i njihovoј strukturi, u literaturnom pregledu prvo je dat opis difrakcije rendgenskih zraka na monokristalu pomoću koje se kristalna struktura određuje. Nakon toga su izloženi osnovni pojmovi teorije grafova putem kojih se kristali mogu predstaviti preko svojih osnovnih mreža koje su topološka tvorevina. Naposletku, navedene su one osobine metaloorganskih mreža koje ih izdvajaju iz klase koordinacionih polimera, kao i oblasti u kojima bi njihova primena mogla biti od značaja.

Pošto je zbog prirode konstituenata ispitivanog jedinjenja očekivana njegova biološka aktivnost, pored eksperimentalnog kristalografskog rešavanja strukture i topološkog tretmana, standardnom mikrobiološkom metodom je provrena efikasnost uzorka kao antimikrobnog agenta.

LITERATURNI PREGLED

1. Rendgenska strukturalna analiza monokristala

Rendgenska strukturalna analiza jedna je od značajnijih metoda karakterizacije kristala i počiva na pojavi difrakcije elektromagnetskih talasa na kristalnoj rešetci. Na osnovu difrakcione slike dobijene pri interakciji rendgenskog zračenja sa monokristalom, moguće je u potpunosti odrediti strukturu ispitivanog uzorka.

1.1 Kinematička teorija difrakcije rendgenskih zraka

U kinematičkoj teoriji difrakcije podrazumeva se da su atomi kristalnog uzorka sačinjeni od neinteragujućeg tačkastog jezgra i elektronâ koji su oko njega kontinualno raspoređeni. Prostorni raspored elektrona dat je neprekidnom funkcijom $\rho(r)$ koja se naziva elektronska gustina. Ova se funkcija može smatrati sferno-simetričnom ukoliko je energija upadnog zračenja velika u poređenju sa energijama veze elektronâ u atomu. Upadni zrak ne razmenjuje energiju sa kristalom, te se difrakcija može posmatrati kao elastično rasejanje na nanelektrisanim česticama. Efekti višestrukog rasejanja upadnog zraka mogu se zanemariti (Warren 1990).

Pošto kristal tvori skupina periodično transliranih elementarnih celija u kojima se ponavlja jedan te isti strukturalni motiv, određivanjem maksimumâ elektronske gustine u jednoj elementarnoj celiji može se odrediti prostorni raspored svih atoma u monokristalu. U slučaju da su atomi strukturalnog motiva dodatno povezani određenim elementima simetrije, dovoljno je posmatrati asimetričnu jedinicu elementarne celije (Karanović & Poleti 2003).

Fizička veličina koja je pri difrakciji elektromagnetskih talasa opbservabilna je ukupni intenzitet dat sa

$$I = \frac{R^2}{\omega} \int I(Q) d\Omega$$

Tokom merenja, kristal rotira konstantnom ugaonom brzinom ω oko ose paralelne sa skupom ravni ($h \ k \ l$) i normalne na pravac prostiranja upadnog zraka definisan talasnim vektorom \mathbf{k}_0 .

Detektor koji se nalazi na fiksnom rastojanju R , dovoljno velikom da se se talasni front ponaša kao front ravnog talasa, meri intenzitet talasa $I(\mathbf{Q})$ difraktovanih sa skupa ravni $(h \ k \ l)$ tokom vremenskog intervala dt u elementu ugla $d\Omega$ (Warren 1990) .

Da bi se na osnovu izmerenog ukupnog intenziteta I moglo suditi o strukturi kristala, nužno je utvrditi kako intenzitet talasa rasejanih sa $(h \ k \ l)$ ravni $I(\mathbf{Q})$ zavisi od prostorne raspodele atomâ datih elektronskim gustinama $\rho(r)$. Imajući na umu da se intenzitet elektromagnetskog talasa definiše preko Pointingovog vektora i da uz zanemarivanje konstatne vrednosti impedanse vakuma iznosi $I = \tilde{\mathbf{E}}\tilde{\mathbf{E}}^*$, problem se svodi na određivanje električnog polja rasejanog talasa na rastojanju R od monokristala.

Iako je električno polje ravnog monohromatskog talasa realna veličina, često ga je pogodnije predstaviti preko kompleksne funkcije. Prednost ovakvog izražavanja sastoji se u tome što je matematički podesnije operisati sa eksponencijalnim no sa trigonometrijskim funkcijama.

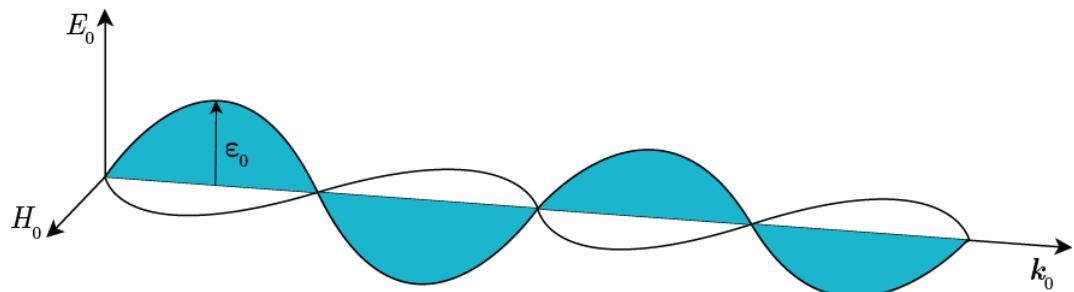
Neka je vektor električnog polja upadnog ravnog monohromatskog talasa (slika 1) dat sa

$$\mathbf{E}_0(t, \mathbf{r}) = \tilde{\mathbf{E}}_0 e^{i(\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r} - \omega t)}$$

i neka je kompleksna amplituda tog talasa vektorska veličina

$$\tilde{\mathbf{E}}_0 = E_0 \boldsymbol{\epsilon}_0 e^{i\varphi_0}$$

gde je sa E_0 označena amplituda električnog polja u pravcu vektora polarizacije $\boldsymbol{\epsilon}_0$, dok se za početnu fazu uzima $\varphi_0 = 0$.



Slika 1 Ravan monohtomatski talas

Nakon rasejanja na nalektrisanoj čestici, dobija se sferni monohromatski talas čije je električno polje dato sa

$$\mathbf{E}(t, \mathbf{r}) = \tilde{\mathbf{E}} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}$$

dok je kompleksna amplituda rasejanog talasa u opštem slučaju

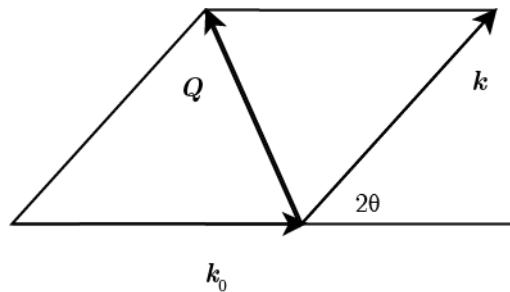
$$\tilde{\mathbf{E}} = \frac{E}{r} \varepsilon e^{i\varphi}$$

1.1.1 Rasejanje talasa na elektronu

Na elektron koji se nalazi u električnom polju upadnog talasa deluje električna sila. U klasičnoj elektrodinamici, elektron usled dejstva sile osciluje frekvencijom upadnog zračenja emitujući sferene talase iste te frekvencije. Ako se posmatra talas rasejan pod uglom od 2θ sa elektrona čiji je vektor položaja \mathbf{r} , za kompleksnu amplitudu rasejanog talasa posmatranu na rastojanju R Tomsonova formula daje

$$\tilde{\mathbf{E}}_e = \frac{r_e}{R} E_0 [\varepsilon_0 \cdot \varepsilon] \varepsilon e^{iQ \cdot \mathbf{r}}$$

Konstanta $r_e = e^2/mc^2$ naziva se klasični radijus elektrona, dok je $[\varepsilon_0 \cdot \varepsilon]$ faktor koji zavisi od polarizacije upadnog i rasejanog zraka. Sa $\mathbf{Q} = \mathbf{k}_0 - \mathbf{k}$ definiše se vektor rasejanja (slika 2) čiji intenzitet $Q = 4\pi \frac{\sin\theta}{\lambda}$ ima dimenzije recipročne dužine (Messerschmidt 2007).



Slika 2 Vektor rasejanja

1.1.2 Rasejanje talasa na atomu – atomski faktor rasejanja

Kako električno polje podleže principu superpozicije, u slučaju kada je prisutno više od jednog nanelektrisanja rezultantno polje jednak je vektorskom zbiru električnih poljâ koja bi uočena nanelektrisanja ponaosob stvarala $\mathbf{E}_r(t, \mathbf{r}) = \sum_{j=2}^Z \mathbf{E}_e(t, \mathbf{r})$. Sa tim u skladu, i kompleksna je amplituda rezultantnog polja jednaka sumi kompleksih amplituda električnih poljâ poteklih od rasejanja na svakoj od nanelektrisanih čestica.

Ako se rasejanje posmatra u pravcu talasnog fronta upadnog zračenja za koji je ugao rasejanja $2\theta = 0$, svi uočeni talasi su u istoj fazi. Sa porastom ugla 2θ pod kojim se rasejanje posmatra, dolazi do pojave delimične destruktivne interferencije. Konstruktivan doprinos kompleksnoj amplitudi daju samo oni talasi koji se prostiru u istoj fazi, odnosno oni kojima je putna razlika jednaka celobrojnom umnošku talasne dužine (Clegg 2015).

U slučaju kontinualne raspodele nanelektrisanja koja se u okviru kinematičke teorije podrazumeva, sa sume se može preći na integral, te kompleksna amplituda talasa rasejanog u elementu zapremine dV , datom vektorom položaja \mathbf{r} , u kome je elektronska gustina $\rho(r)$ iznosi

$$\tilde{\mathbf{E}}_e = \frac{r_e}{R} E_0 [\boldsymbol{\varepsilon}_0 \cdot \boldsymbol{\varepsilon}] \boldsymbol{\varepsilon} \int \rho(r) e^{iQr} dV$$

Veličina koja daje meru konstruktivne interferencije talasa rasejanih sa atoma naziva se atomski faktor rasejanja i definiše se kao

$$f(\mathbf{Q}) = \int \rho(r) e^{iQr} dV$$

Ako se rasejanje posmatra u pravcu upadnog zračenja, kako je talasni vektor rasejanog talasa jednak talasnom vektoru upadnog talasa, to je vektor rasejanja nula vektor i faktor rasejanja jednak je $f(\mathbf{Q}) = Z$. Sa porastom ugla posmatranja, vrednost ovog faktora opada proporcionalno intenzitetu vektora rasejanja, te se često prikazuje u funkciji od $\frac{\sin \theta}{\lambda}$. Vrednosti atomskih faktora rasejanja svih elemenata periodnog sistema izračunate su kvantomehaničkim metodama i mogu se pronaći u tomu C serije knjiga *International Tables for Crystallography* (Messerschmidt 2007).

Na koncu, kompleksna amplituda talasa rasejanog na atomu Z , a posmatranog na rastojanju R od monokristala i u pravcu koji sa snopom upadnih zraka zaklapa ugao 2θ je

$$\tilde{\mathbf{E}}_e = \frac{r_e}{R} E_0 [\boldsymbol{\varepsilon}_0 \cdot \boldsymbol{\varepsilon}] \boldsymbol{\varepsilon} f(\mathbf{Q})$$

1.1.3 Rasejanje talasa na elementarnoj čeliji – strukturni faktor molekula

Neka se elementarna čelija posmatranog monokrisala sastoji od M različitih atoma čiji su vektori položaja u odnosu na pol elementarne čelije \mathbf{r}_j , a atomski faktori rasejanja $f_j(\mathbf{Q})$. S obzirom na to da su atomi elementarne čelije u kristalu vezani, ali da termalno osciluju oko ravnotežnog položaja $\mathbf{r}_j(t) = \mathbf{r}_j + \mathbf{u}(t)$ razmrljavajući maksimum gustine nanelektrisanja, neopodno je uvesti i termalni faktor O_j . Ovaj faktor opisuje efekte rasejanja potekle od izotropnog ili anizotropnog termalnog kretanja. U slučaju da posmatrani atomi osciluju izotropno, termalni faktor dat je sa

$$O_j^i = e^{-\frac{B_j \sin \theta}{\lambda}}$$

a Debajev temperaturni faktor $B_j = 8\pi^2 \langle u(t)^2 \rangle$ zavisi od srednje amplitude termalnog oscilovanja. No, kod molekula je uobičajeno anizotropno oscilovanje i termalni je faktor tada tenzor sa šest nezavisnih parametara koji opisuju elipsoid verovatnoće u kome se atom tokom oscilovanja nalazi. Anizotropni termalni faktor dat je sa

$$O_j^a = \exp \left[-2\pi^2 (U_{11}h^2 \mathbf{a}^{*2} + U_{22}k^2 \mathbf{b}^{*2} + U_{33}l^2 \mathbf{c}^{*2} + 2U_{12}hka^* \cdot b^* + 2U_{13}hla^* \cdot c^* + 2U_{23}klb^* \cdot c^*) \right]$$

Sa \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* i \mathbf{c}^* označeni su jedinični vektori recipročnog prostora, dok su U termalni parametri dati u jedinicama srednje amplitude oscilovanja (Gomez 2012).

Kompleksna amplituda talasa rasejanog sa ovog skupa atoma koji se u elementarnoj čeliji kristala nalaze je

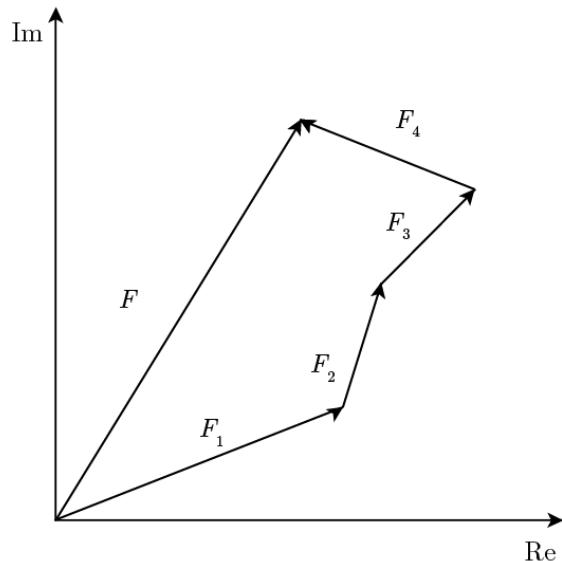
$$\tilde{\mathbf{E}}_M = \frac{r_e}{R} E_0 [\boldsymbol{\varepsilon}_0 \cdot \boldsymbol{\varepsilon}] \boldsymbol{\varepsilon} \sum_{j=1}^M O_j f_j(\mathbf{Q}) e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j}$$

Strukturni faktor molekula

$$F(\mathbf{Q}) = \sum_{j=1}^M O_j f_j(\mathbf{Q}) e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j}$$

predstavlja sumu kompleksnih vektora čije su amplitude atomski faktori rasejanja korigovani za termalno kretanje atoma, a čija faza zavisi od položaja atoma u elementarnoj celiji. Ova suma se može predstaviti na Argandovom dijagramu u kompleksnoj ravni tako što se za svaki vektor amplituda proglašava intenzitetom, dok je koeficijent njegovog pravca dat kompleksnom fazom.

Strukturni faktor molekula dobijen sabiranjem kompleksnih vektorâ dat je na slici 3.



Slika 3 Argandov dijagram

Kada se uzme u obzir strukturni faktor molekula, kompleksna amplituda talasa rasejanog sa elementarne celije je

$$\tilde{\mathbf{E}}_M = \frac{r_e}{R} E_0 [\boldsymbol{\varepsilon}_0 \cdot \boldsymbol{\varepsilon}] \boldsymbol{\varepsilon} F(\mathbf{Q})$$

1.1.3 Rasejanje talasa na kristalu – interferenciona funkcija rešetke

Razmatranje rasejanja elektromagnetnog talasa sa više elementarnih celija koje čine kristal analogno je ranije datom razmatranju rasejanja sa više elektrona koji čine atom. Usled principa superpozicije, rezultujuće električno polje talasa rasejanog sa kristala u celosti dobija se kao suma električnih polja talasa rasejanih posebice sa svake elementarne celije. Jasno je da za izabrani ugao 2θ pod kojim se rasejanje posmatra neće svi talasi rasejani sa svih elementarnih celija biti u fazi, te ne daju svi konstruktivan doprinos kompleksnoj amplitudi električnog polja.

Kako je položaj elementarne celije u kristalu dat vektorom translacije $\mathbf{T} = n_1 \mathbf{a} + n_2 \mathbf{b} + n_3 \mathbf{c}$, suma kompleksnih amplituda električnih polja talasa rasejanih sa svih elementarnih celija je

$$\tilde{\mathbf{E}}_K = \frac{r_e}{R} E_0 [\boldsymbol{\epsilon}_0 \cdot \boldsymbol{\epsilon}] \boldsymbol{\epsilon} F(\mathbf{Q}) \sum_{k=1}^N e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{T}_k}$$

Interferenciona funkcija rešetke

$$J(\mathbf{Q}) = \sum_k^N e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{T}_k}$$

mera je konstruktivne interreferencije talasa rasejanih sa različitim elementarnim celijama kristala i različita je od nule samo u malom opsegu uglova rasejanja 2θ . Ako se iskoristi definicija skalarnog proizvoda dva vektora, ova se funkcija može napisati kao proizvod tri geometrijska reda

$$J(\mathbf{Q}) = \sum_{n_1=0}^{N_1} e^{2\pi i n_1 \mathbf{Q} \cdot \mathbf{a}} \cdot \sum_{n_2=0}^{N_2} e^{2\pi i n_2 \mathbf{Q} \cdot \mathbf{b}} \cdot \sum_{n_3=0}^{N_3} e^{2\pi i n_3 \mathbf{Q} \cdot \mathbf{c}}$$

Maksimum interferencione funkcije rešetke za kristal posmatran pod uglom rasejanja 2θ koji se sastoji od $N = N_1 N_2 N_3$ elementarnih celija zapremine V brojno je jednak $J_{\max}(\mathbf{Q}) = \sqrt{\frac{N}{V}}$ i dobija se kada vektor rasejanja \mathbf{Q} koincidira sa vektorom recipročne rešetke $\mathbf{G} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$, odnosno kada su ispunjeni Laueovi uslovi za difrakciju

$$\mathbf{Q} \cdot \mathbf{a} = 2\pi h \quad \mathbf{Q} \cdot \mathbf{b} = 2\pi k \quad \mathbf{Q} \cdot \mathbf{c} = 2\pi l$$

Tada je putna razlika za sve talase rasejane sa nalektrisanim česticama koje se nalaze u ravni definisanoj Milerovim indeksima h, k i l jednaka celobrojnom umnošku talasne dužine (Nielsen & McMorrow 2011).

U slučaju da Laueovi uslovi nisu ispunjeni, interferenciona funkcija $J(\mathbf{Q})$ brzo opada u nulu pošto rasejani talasi nisu u fazi, te ne dolazi do konstruktivne interreferencije.

Laueovi uslovi daju ograničenje i na fazu strukturnog faktora molekula. Kako je $F(\mathbf{Q}) = \sum_{j=1}^M O_j f_j(\mathbf{Q}) e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j}$, a vektor položaja atoma u elementarnoj ćeliji $\mathbf{r}_j = x_j \mathbf{a} + y_j \mathbf{b} + z_j \mathbf{c}$, to će pri ispunjenu Laueovih uslova faza strukturnog faktora biti data sa $\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j = \varphi(hkl) = 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)$.

Naposletku, kompleksna amplituda električnog polja talasa rasejanog sa kristala izražena preko interferencione funkcije iznosi

$$\tilde{\mathbf{E}}_K = \frac{r_e}{R} E_0 [\boldsymbol{\varepsilon}_0 \cdot \boldsymbol{\varepsilon}] \boldsymbol{\varepsilon} F(\mathbf{Q}) J(\mathbf{Q})$$

1.1.4 Ukupni intenzitet difraktovanog zračenja i amplituda strukturnog faktora

Kao što je ranije navedeno, da bi se dobio ukupni intenzitet difraktovanog zračenja I , potrebno je rešiti integral $\frac{R^2}{\omega} \int I(Q) d\Omega$. Kada se u izraz uvrsti intenzitet elektromagnetskog talasa rasejanog sa kristala $I(\mathbf{Q}) = \tilde{\mathbf{E}}_K \tilde{\mathbf{E}}_K^*$ i kada se isti pointegrali po prostornom ugлу $d\Omega$, za ukupni intenzitet se dobija

$$I = \frac{\lambda^3}{\sin 2\theta} \frac{r_e^2}{\omega} E_0^2 [\boldsymbol{\varepsilon}_0 \cdot \boldsymbol{\varepsilon}]^2 J^2(\mathbf{Q}) F(\mathbf{Q}) \cdot F^*(\mathbf{Q})$$

Faktor koji je potekao od integracije $(\sin 2\theta)^{-1}$ naziva se Lorencov faktor. Vrednost polarizacionog faktora $p = [\boldsymbol{\varepsilon}_0 \cdot \boldsymbol{\varepsilon}]^2$ zavisi od vrste polarizacije zračenja i za rendgensko zračenje koje je nepolarizovano iznosi $\frac{1}{2}[1 + (\cos 2\theta)^2]$ (Nielsen & McMorrow 2011). Pošto oba ova faktora zavise samo od ugla rasejanja 2θ , često se kombinuju u objedinjeni Lorenc-polarizacioni faktor Lp .

Uz ispunjenje Laueovih uslova za difrakciju, za vrednost kvadrata interferencione funkcije $J^2(\mathbf{Q})$ može se uzeti kvadrat njenog maksimuma N/V . Da bi se naznačilo da se radi o ukupnom intenzitetu difraktovanom sa $(h \ k \ l)$ ravni za koji su ovi uslovi ispunjeni, uz oznaku za intenzitet i uz oznaku za amplitudu strukturnog $F(\mathbf{Q}) \cdot F^*(\mathbf{Q}) \equiv |F(hkl)|$ faktora piše se hkl .

Ako se u obzir uzmu i efekti atenuacije zračenja pri prolasku kroz kristal uvođenjem faktora apsorpcije A , ukupni intenzitet dat je Darvinovom formulom

$$I(hkl) = I_0 \frac{r_e^2}{\omega} \frac{N}{V} \lambda^3 A L p |F(hkl)|^2$$

Svi faktori izuzev Lorenc-polarizacionog, apsorpcionog i strukturnog isti su tokom merenja difrakcije sa različitim ravni u okviru jedne eksperimentalne postavke, te se mogu zameniti faktorom normiranja K (Dunitz 1996).

Kada se preko faktora multipliciteta M uračuna i korekcija da se u slučaju viših simetrija na istom mestu pojavi difrakciona tačka koja je posledica refleksija sa različitim ravni, izraz za ukupni intenzitet dobija kristalografima prepoznatljivu formu (Petrović & Lukić 2000).

$$I(hkl) = K M A L p |F(hkl)|^2$$

1.2 Fazni problem i rešavanje strukture kristala Furijeovom analizom

Jasno je da se na osnovu izmerenog ukupnog intenzeta talasa difraktovanih sa $(h \ k \ l)$ ravni može odrediti amplituda strukturnog faktora. No, da bi se na osnovu ovakvog merenja mogla dobiti prostorna raspodela atoma koji se nalaze u elementarnoj celiji, mora se prevazići takozvani fazni problem.

Budući da je, uz ispunjene Laueove uslove za difrakciju, strukturni faktor molekula dat sa

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^M O_j f_j(\mathbf{Q}) e^{2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)}$$

i da se navedena suma može predstaviti kao

$$F(hkl) = |F(hkl)| e^{i\varphi(hkl)}$$

dâ se uočiti da je gubitak informacije o fazi iznedrio prepreku u potpunom određivanju strukture ispitivanog uzorka.

Kada se nekom od metoda koje su u literaturi opisane, a koje izlaze van okvira ovog rada, fazni problem reši, elektronska gustina $\rho(r)$ se može odrediti ako se elementarna celija

posmatra kao celina umesto kao skupina atoma (Messerschmidt 2007). Naime, tada se uočava se da je strukturni faktor molekula u biti Furije transformacija elektronske gustine

$$F(hkl) = \int_V \rho(r) e^{i\varphi(hkl)} dV$$

što znači da se i elektronska gustina $\rho(r)$ može dobiti kao inverz Furije transformacije. Međutim, pošto strukturni faktor nije kontinualna funkcija, sa integrala se mora preći na trostruku sumu po Milerovim indeksima. Naposletku se transformacijom koja je inverzna Furijovoj analizi, te se naziva Furijeova sinteza, za elektronsku gustinu dobija

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F(hkl) e^{-2\pi i(hx+ky+lz)}$$

1.3 Određivanje položaja vodonikovih atoma – diferentna Furijeova analiza i metoda generisanja

Da bi se na osnovu diferentne Furijeove analize odredili položaji vodonikovih atoma, nužno je definisati diferentnu mapu kao razliku izračunate i opažene elektronske gustine $\Delta\rho = \rho_{cal} - \rho_{obs}$.

Po rešavanju faznog problema, na osnovu poznatih položaja teških atoma u elementarnoj celiji računaju se strukturni faktori

$$F_c(hkl) = |F(hkl)|_c e^{i\varphi_c(hkl)}$$

za koje Furijeova sinteza daje izračunate elektronske gustine

$$\rho_c = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F_c(hkl) e^{-2\pi i(hx+ky+lz)}$$

Opaženi strukturni faktori dobijaju se kada se izračunate faze $\varphi_c(hkl)$ pripisu izmerenim amplitudama $|F(hkl)|_o$

$$F_o(hkl) = |F(hkl)|_o e^{i\varphi_c(hkl)}$$

Na osnovu ovih struktturnih faktora, opažena elektronska gustina se dobija kao

$$\rho_o = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F_o(hkl) e^{-2\pi i(hx+ky+lz)}$$

te se za differentnu mapu elektronske gustine može pisati

$$\Delta\rho = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} [F_o(hkl) - F_c(hkl)] e^{-2\pi i(hx+ky+lz)}$$

Diferentna Furijeova mapa $\Delta\rho$ će za tačno određen položaj atoma biti približno jednaka nuli. Ukoliko je položaj atoma pogrešno određen, vrednost $\Delta\rho$ će biti negativna. Maksimum $\Delta\rho$ pojaviće se na onom mestu gde u pretpostavljenoj strukturi nije predviđen atom koji u realnoj strukturi postoji.

Položaj vodonikovih atoma se pomoću differentne mape elektronske gustine određuje identifikovanjem maksimuma $\Delta\rho_{\max}$ u blizini nevodoničnih atoma. No, ovakav tretman nije uvek moguć pošto se često dešava da je maksimum differentne mape $\Delta\rho_{\max}$ maskiran oscilacijama elektronske gustine usled prisustva teških atoma.

Srž problema na koji se nailazi prilikom određivanja položaja H-atoma iz differentne mape potiče iz same eksperimentalne metode, odnosno iz nemogućnosti da se za samo jedan elektron iz elektronskog oblaka vodonika položaj odredi precizno.

Zahvaljujući opsežnom izučavanju molekula u gasovitom stanju, došlo se do podataka o vezama koje vodonik ostvaruje sa drugim atomima. Za veze poput C—H, O—H ili N—H tačno se znaju dužine i vrednosti valentnih uglova, te se na osnovu ovih podataka na onim mestima u struktri gde je to nužno i kristalohemijski smisleno mogu dodati vodonici. Ovakvo se određivanje položaja atoma vodonika naziva metoda generisanja (Klisurić 2007).

1.4 Utačnjavanje strukture – metod najmanjih kvadrata

Prepostavljena struktura, dobijena nakon pripisivanja odgovarajućih atoma svim značajnim maksimumima differentne mape, utaćnjava se metodom najmanjih kvadrata. Tokom procesa utaćnjavanja, u svakoj se iteraciji iznova izračunavaju vrednosti pozicionih i temperaturnih

faktora koji figurišu u strukturalnim faktorima $F_c(hkl)$ (Ladd & Palmer 2003). Struktura se smatra valjano utačnjom kada se za sva merenja, otežinjena statističkom težinom $w(hkl)$ koja iskazuje pouzdanost merenja refleksa sa indeksima hkl , minimizira suma kvadrata razlika izmerenih i izračunatih vrednosti strukturnih amplituda

$$LS = \sum_{hkl} w(hkl) |F_o| - |F_c|^2$$

1.4.1 Faktori pouzdanosti – R , wR , S

Mere valjanosti strukturnog modela su faktor pouzdanosti R , otežinjeni faktor pouzdanosti wR i faktor dobrote S .

Faktor pouzdanosti R određuje se na osnovu vrednosti strukturne amplitute sumiranjem po svim indeksima izmerenih difrakcionih maksimuma

$$R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$$

Kako u ranijim danima kristalografije strukture nisu utačnjavane minimiziranjem razlike kvadrata, no upravo linearne razlike izmerenih i izračunatih strukturnih amplituda, to ovaj faktor ima ponajviše istorijski značaj. No, vrednost ovog faktora i dalje se navodi da bi se očuvala uporedivost rezultata sa onima dobijenim starijim metodama. Struktura se smatra valjano rešenom ako je vrednost faktora pouzdanosti $R < 0,05$. Ako je vrednost ovog faktora $R < 0,10$ struktura se smatra zadovoljavajuće rešenom.

Pošto se otežinjeni faktor pouzdanosti wR određuje na osnovu razlike kvadrata strukturnih amplituda, od svih je faktora pouzdanosti rezonski najbliži samom procesu utačnjavanja

$$wR = \sqrt{\frac{\sum w |F_o|^2 - |F_c|^2}{\sum w |F_o|^2}}$$

Da bi se struktura mogla smatrati valjano određenom, otežinjeni faktor pouzdanosti mora biti $wR < 0,12$ mada su prihvatljive i vrednosti $wR < 0,20$.

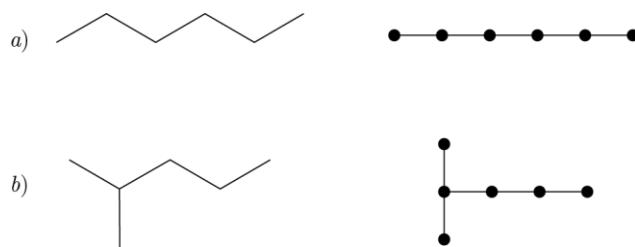
Naposletku, faktor dobrote dat je sa

$$S = \sqrt{\frac{\sum w |F_o|^2 - |F_c|^2}{N_R - N_P}}$$

Sa N_R i N_P označeni su, respektivno, broj nezavisnih refleksija i broj utaćnjениh parametara. Teorijski očekivana vrednost faktora dobrote za tačno određenu strukturu je $S = 1$. No, u praksi se za dobro utaćnjenu strukturu vrednost faktora dobrote kreće se u intervalu $0,9 - 1,2$. Ako je $S < 1$, za model se kaže da je bolji od dostupnih eksperimentalnih podataka. Ovo se može desiti kada postoje ili problemi sa određenim apsorpcionim koeficijentom ili kada je pogrešno određena prostorna grupa simetrije posmatranog monokristala (Müller 2006).

2. Topologija kristala

Uporedno sa razvojem strukturne teorije u hemiji, te nastankom paradigme da je hemijska priroda složenog jedinjenja određena ne samo prirodom elementarnih konstituenata i njihovom količinom, no i hemijskom strukturuom, postavljene su i osnove za primenu teorije grafova na razmatranje hemijskih jedinjenja (Bykov 1962; Crum Brown 1864). Značaj povezivanja ove dve grane nauke može se naslutiti na primeru strukturnih izomera – jedinjenja čija je hemijska formula ista, dok su im konstituenti vezani na različite načine. Na slici 4 prikazane su strukturne formule dva izomera, kao i njima odgovarajući grafovi.

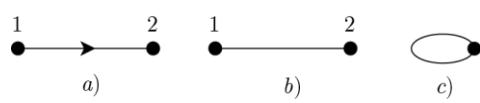


Slika 4 Strukturne formule i grafovi a) heksana b) 2-metilpentana

2.1 Teorija grafova

U algebarskom formalizmu, graf G je uređeni par (V, E) . Elementi skupa $V = \{v_1, v_2, \dots, v_n\}$ zovu se čvorovi i povezani su elementima skupa $E = \{e_1, e_2, \dots, e_m\}$ koji se nazivaju grane grafa G . Za dati graf G , skup čvorova se označava sa $V(G)$, a skup grana sa $E(G)$. Broj čvorova u grafu je $n = |V(G)|$ dok je broj grana $m = |E(G)|$. Graf G je konačan ukoliko su skupovi $V(G)$ i $E(G)$ konačni. Graf H je podgraf od G , u oznaci $H \subseteq G$, ako je $V(H) \subseteq V(G) \wedge E(H) \subseteq E(G)$.

Grana grafa (slika 5) može biti ili neorientisana, ili orijentisana u jednom od dva moguća smera. Zavisno od orijentisanosti grana, grafovi se

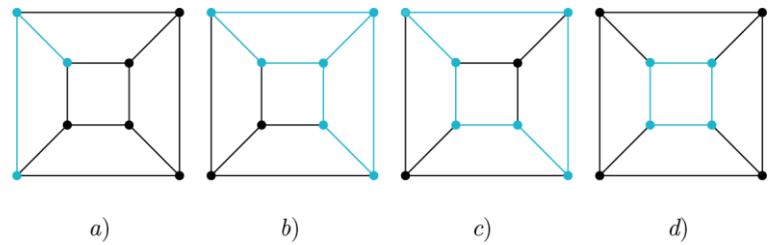


Slika 5 Orijentisan (a) i neorientisan (b) graf i petlja (c)

dele na orijentisane i neorijentisane. Sve grane orijentisanih grafova $e = (v_i, v_j)$ su orijentisane. Grana $e = (v_i, v_j)$ izlazi iz čvora v_i i ulazi u čvor v_j . Čvorovi v_i i v_j koje spaja neorijentisana grana $e = \{v_i, v_j\}$ nazivaju se susednim čvorovima. Čvor koji nema suseda je izolovan čvor. Dve grane su susedne ako imaju zajednički čvor. Grana $e = \{v_i, v_i\}$ koja spaja čvor sa samim sobom naziva se petlja i smatra se i ulaznom i izlaznom granom odgovarajućeg čvora. Ukoliko su susedni čvorovi povezani sa dve ili više grana, te grane se nazivaju paralelnim granama. Neorijentisani graf bez paralelnih grana i bez petlji naziva se prostim grafom.

Stepen čvora $d_G(v_i)$ dat je zbirom broja grana koje u dati čvor uviru i broja grana koje iz njega izviru. Za posmatrani čvor se kaže da je *d-koordinisan*, odnosno da mu je d koordinacioni broj. U neorijentisanom grafu G važi da je zbir svih stepena čvorova jednak dvostrukom broju grana $\sum d_G(v_i) = 2m$. Najmanji stepen čvora u grafu G dat je sa $\delta(G) = \min d_G(v_i)$, a najveći stepen sa $\Delta(G) = \max d_G(v_i)$. Graf G je *r-regularan* ako je stepen svakog čvora jednak r , odnosno ako važi $\delta(G) = \Delta(G) = r$.

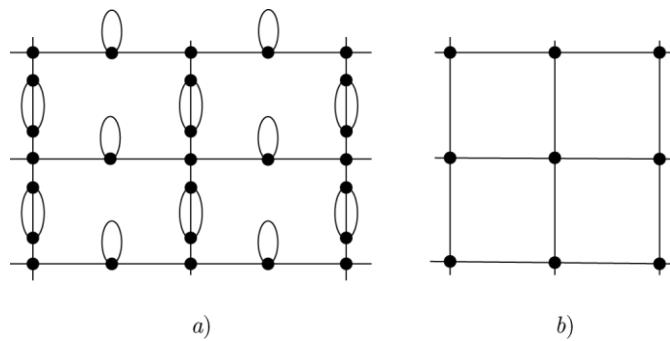
Šetnja u grafu G je netrivijalan konačan niz $W = v_0e_1v_1e_2v_2\dots e_kv_k$ čiji su članovi neizmenično čvorovi v_i i grane e_i . Šetnja u kojoj su sve grane međusobno različite zove se staza. Staza u kojoj su i svi čvorovi različiti naziva se put. Šetnje, staze i putevi kojima su početni i krajnji čvor isti $v_0 = v_k$ nazivaju se zatvorene šetenje, zatvorene staze i konture (Petrović 1998). Prsten je kontura koja se ne može predstaviti kao zbir dve manje konture. Jak prsten je kontura koja se ne može predstaviti kao zbir ma kolikog broja manjih kontura (Delgado-Friedrichs 2005). Rastojanje $d_G(v_i, v_j)$ između čvorova v_i i v_j je dužina najkraćeg puta između v_i i v_j . Ako takav put ne



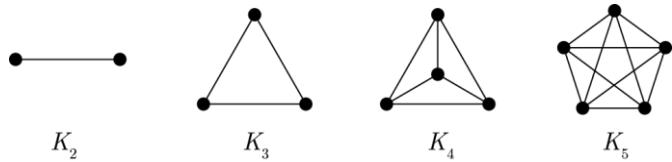
Slika 6 Šetnja (a), kontura (b), prsten (c) i jak prsten grafa (d)

postoji, onda važi da je $d_G(v_i, v_j) = \infty$. Ako su v_i i v_j susedni vrhovi, onda je udaljenost $d_G(v_i, v_j) = 1$, dok je $d_G(v_i, v_i) = 0$ za svako $v_i \in V(G)$.

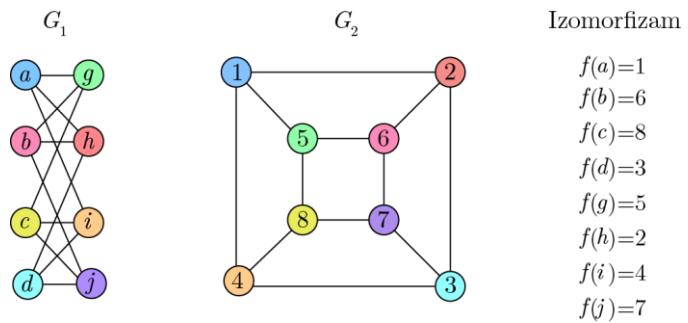
Graf G je povezan ako $d_G(v_i, v_j) < \infty, \forall v_i, v_j \in V(G)$. Za povezan graf G se kaže da je k -povezan ako uklanjanjem manje od k vrhova dobijeni podgraf i dalje ostaje povezan. Ako je svaki od n čvorova grafa povezan sa svim ostalim čvorovima, graf je kompletan i označava se sa K_n .



Slika 7 a) 4-regularan 2-povezan i b) 4-regularan 3-povezan graf



Slika 8 Kompletni grafovi

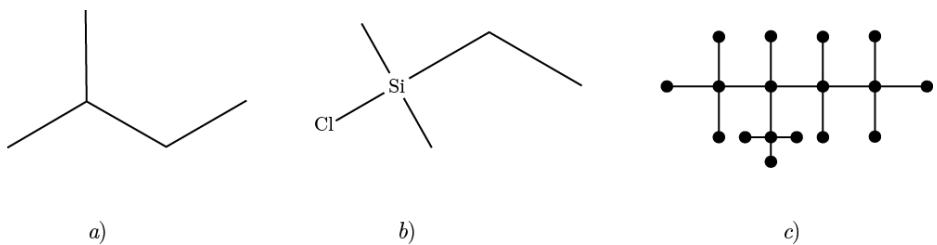


Slika 9 Izomofrizam grafova

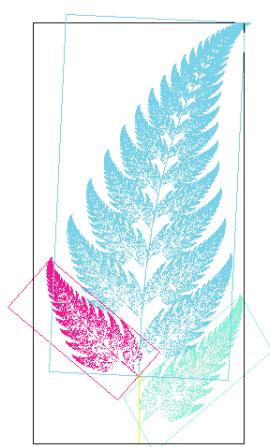
Grafovi G_1 i G_2 su izomorfni ako postoji bijekcija $f : V(G_1) \rightarrow V(G_2)$ tako da je $\{v_i, v_j\} \in E(G_1)$ ako i samo ako je $\{f(v_i), f(v_j)\} \in E(G_2)$. Funkcija f se naziva izomorfizam grafa. Na slici 9 dat je primer dvaju izomorfnih grafova (Petrović 1998).

2.1.1 Molekulski grafovi i topologija

Graf koji odgovara strukturnoj formuli određenog molekula naziva se molekulski graf. Ako se svaki atom molekula predstavi čvorom, kao što je ilustrovano na slici 10, graf se naziva plerogram. U slučaju da su čvorovi grafa svi atomi osim vodonikovih, kao što je ilustrovano na slici 4, graf se naziva kenogram (Gutman 2003). Važno je naglasiti da molekulski grafovi u opštem slučaju ne sadrže informaciju o fizičkom položaju atoma u posmatranom jedinjenju, već su njima



Slika 10 Strukturne formule 2-metil-butana (a) i hlorodimetiletilsilana (b) i njihov plerogram (c)



Slika 11 Afina preslikavanja



Slika 12 Kontinualna deformacija

dati samo topološki položaji (Rouvray 1991). Topološke osobine, poput navedenog položaja, mogu se posmatrati kao apstrakcija geometrijskih osobina za koju je koncept neprekidnosti od

suštinskog značaja. Da bi se razlučila priroda ove apstrakcije, potrebno je navesti da su dva geometrijski različita objekta topološki ista ako mogu biti kontinualno deformisana jedan u drugi savijanjem, uvrтанjem ili afnim preslikavanjima (Eon 2015). Primer dva objekta koji se kontinualnim deformacijama transformišu jedan u drugi dat je na slici 12. Afina preslikavanja, ilustrovana na slici 11, se definišu kao preslikavanja tačaka u tačke, pravih u prave i ravni u ravni pri kojima se održava paralelnost pravih kao i razmera kolinearnih tačaka, ali ne nužno i uglovi i razdaljine međ tačkama (Šukilović & Vukmirović 2015). Stoga, kada se govori o topologiji nekog jedinjenja, misli se na skup hemijskih veza i atoma koje iste povezuju. Ma koji parametar koji karakteriše osobine tog skupa može biti smatrani topološkim parametrom (Blatov, Shevchenko & Proserpio 2014).

2.2.2 Geometrijska realizacija grafova

U slučaju da se u okviru teorije grafova u obzir želete uzeti i fizički položaji atoma, govori se o geometrijskoj realizaciji grafova. Geometrijska realizacija grafa jeste utapanje tog grafa u neki euklidski prostor. Za graf G se kaže da se može realizovati u prostoru \mathbb{R}^n ako postoji njegova geometrijska realizacija $\varphi : G \rightarrow \mathbb{R}^n$, odnosno 1–1 preslikavanje iz tog grafa u \mathbb{R}^n (Boltjanskij & Jefremović 1984).

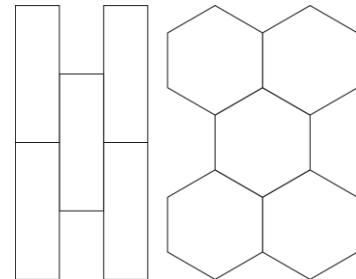
Geometrijska realizacija je verna ako se može ostvariti tako da se grane ne seku, a čvorovi ne dodiruju. Ako se graf može verno geometrijski realizovati u *n-dimenzionalom* prostoru, on je *n-dimenzionalan*. Graf koji se može verno geometrijski realizovati u dvodimenzionalnom euklidskom prostoru naziva se planarni graf. Graf sa najmanjim brojem čvorova koji nije planaran je K_5 . Svi grafovi se mogu verno geometrijski realizovati u trodimenzionalnom euklidskom prostoru. Geometrijski realizovan graf koji ima translacionu simetriju u p nezavisnih pravaca je *p-periodičan* (Delgado-Friedrichs 2005).

2.2 Primena teorije grafova na kristale

Poteskoća koja je morala biti prevaziđena da bi kristali mogli biti izučavani posredstvom teorije grafova počiva na mnogobrojnosti strukturnog motiva koji kristal sačinjava. Model kristala, predstavljen preko takve osnovne grupe atomâ koja se periodično ponavlja u prostoru, u teoriji grafova bi trebalo opisati infinitnim grafom (Sunada 2012). Pošto osnovna teorija grafova ne operiše infinitnim grafovima, značajan napredak na ovom polju ostvaren je tek kada je predloženo da se kristali tretiraju kao spoj dveju posebnih vrsta grafova - mreža i količničkih grafova (Thimm 2008).

2.2.1 Mreže

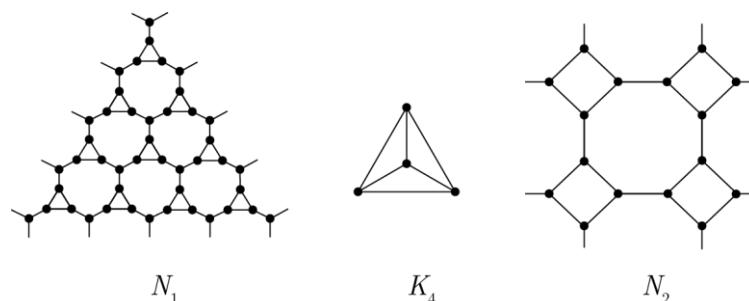
Mreža N je prost, 3-povezan, infinitan graf koji se zbog konačnog broja grana incidentnih na svaki čvor može smatrati lokalno finitnim (Eon 2015). Mreža koja je p -periodična je geometrijski ostvarena sa translacionom simetrijom u p pravaca i često se naziva p -periodična kristalografska mreža, u oznaci (N, T) (Klee 2004).



Slika 13 Ilustracija topološki istih mreža

2.2.2 Količnički graf

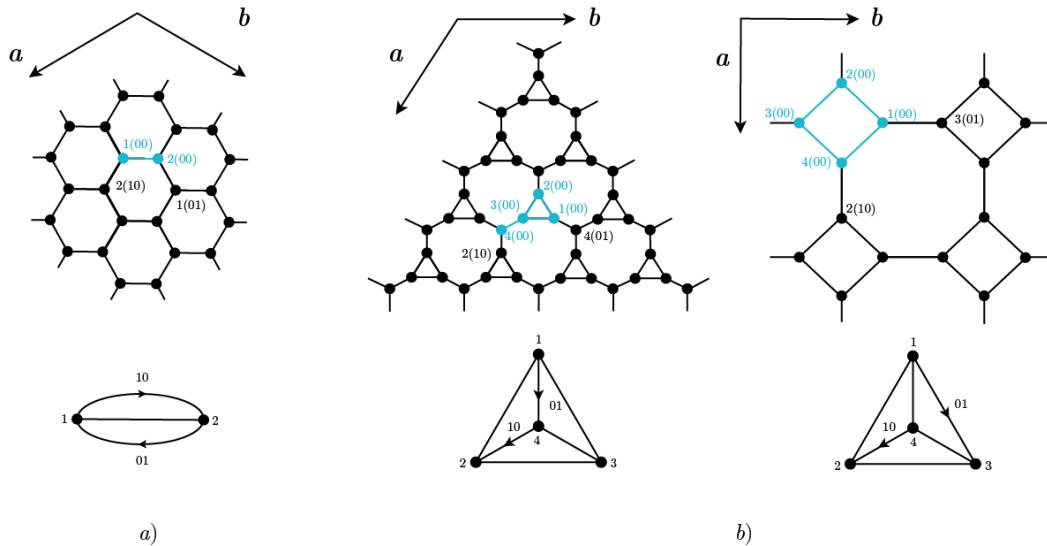
Neka je (N, T) p -periodična mreža. Skup svih čvorova, odnosno grana, ekvivalentnih pod operacijom translacije T naziva se, respektivno, elementarni čvorovi i elementarne grane.



Slika 14 Količnički graf dve različite mreže

Količnički graf N/T pridružen mreži (N, T) je finitni graf čiji su čvorovi i grane, respektivno, elementarni čvorovi i elementarne grane mreže (N, T) . Za razliku od mreža koje moraju biti prosti grafovi, količnički grafovi mogu imati paralelne grane i petlje (Eon 2015).

Pridruživanje količničkog grafa periodičnoj mreži prati gubitak informacije o tome koji je čvor, od svih onih koji su pod operacijom translacije ekvivalentni, sa kojim čvorom povezan. Posledično, kao što je na slici 14 ilustrovano, može se uočiti da dve različite mreže mogu dati isti količnički graf. Ako je sa $c = |E(G)| - |V(G)| + 1$ dat ciklomatski broj finitnog grafa G koji predstavlja broj nezavisnih kontura u grafu, na osnovu grafa čiji je ciklomatski broj $c > 1$ može se formirati, do na izomorfizam, beskonačno mnogo p -periodičnih grafova sa periodičnošću $0 > p > c$ (Harary 1969). Da bi se na osnovu količničkog grafa mogla do na izomorfizam rekonstruisati jedna odredena mreža, isti je neophodno označiti (Chung, Hahn & Klee 1984).



Slika 15 Označeni količnički graf heksagonalne mreže (a) i mreža sa slike 14 (b)

2.2.3 Označeni količnički graf

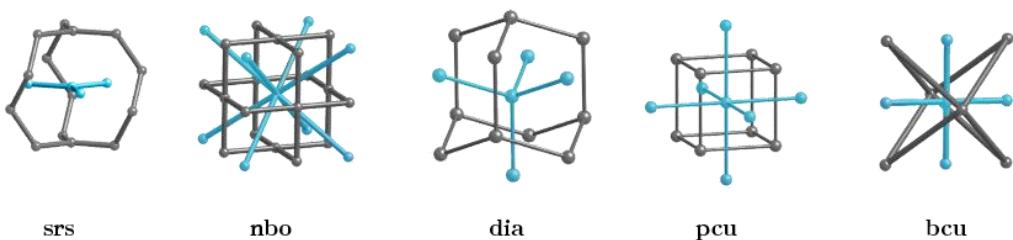
Neka se za elementarnu čeliju kristalografske mreže uzme ona koja sadrži sve čvorove pridruženog količničkog grafa, a koja je definisana sa tri linearno nezavisna osnovna vektora translacije \mathbf{a} , \mathbf{b} i \mathbf{c} (Eon 2015). Uz elementarnu čeliju mreže veže se pol koordinatnog sistema, te

se ista označi sa $P_0(0 \ 0 \ 0)$. Čvorovi količničkog grafa v_i koji se nalaze u ovoj elementarnoj celiji se obeleževaju sa $v_i(0 \ 0 \ 0)$. Sa $P_j(j_1 \ j_2 \ j_3)$ dat je translaciono ekvivalentan položaj elementarne celije $P(0 \ 0 \ 0)$ koji je sa njome povezan granom, a koji sadrži čvorove $v_i(j_1 \ j_2 \ j_3)$. Vektor translacije za $P_j(j_1 \ j_2 \ j_3)$ je linearna kombinacija celobrojnih umnožaka osnovnih vektora translacije $\mathbf{T}(P_j) = j_1\mathbf{a} + j_2\mathbf{b} + j_3\mathbf{c}$. Označeni količnički graf se dobija tako što se grane koje povezuju dva čvora količničkog grafa koji se nalaze u različitim položajima elementarne celije obeležavaju strelicom i oznakom $(j_1 \ j_2 \ j_3)$. Grane količničkog grafa koje se u celosti nalaze unutar elementarne celije $P_0(0 \ 0 \ 0)$ se ne označavaju (Chung, Hahn & Klee 1984). Na slici 15 dati su označeni količnički grafovi hekasagonalne mreže i dveju različitih mreža koja imaju isti količnički graf.

2.3 Topološki parametri kristalnih struktura i klasifikacija mreža

Topologija kristalne strukture data je topologijom mreže pridruženog označenog količničkog grafa (Eon 2015). Lokalna topologija mreže karakteriše se koordinacionom figurom koju formiraju svi čvorovi v_i povezani sa određenim čvorom v_A . Jasno je da je broj čvorova v_i jednak koordinacionom broju čvora v_A (Blatov, Shevchenko & Proserpio 2014).

Neki od topoloških parametara koji se koriste da opišu kristalnu strukturu su brojnost elemenata mreže poput konture, prstena i jakog prstena. Kod 3-periodičnih mreža, jaki prstenovi formiraju zatvorene poliedre, takozvane pločice, koje se skupa sa načinima popločavanja prostora, izučavaju u okviru teorije periodičnog popločavanja. Valja napomenuti da je ova teorija dala



Slika 16 Regularne dvojne mreže

taksonomsku osnovu za klasifikaciju mreža po regularnosti, time omogućivši identifikaciju onih mreža koje su od najvećeg značaja za retikularnu hemiju i dizajn kristala (O’Keeffe 2009).

Prigodna mera regularnosti mreža je tranzitivnost – skup četiri broja $pqrs$ koji označavaju broj različitih čvorova p , grana q , prstenova r i pločica s . Postoji pet regularnih mreža čija je tranzitivnost data sa 1111(Yaghi et al. 2003). Po predloženoj nomenklaturi, nazivi kako ovih, tako i svih ostalih kristalografskih mreža, sastoje se od tri masno pisana slova (Batten et al. 2013). Koordinacione figure regularnih **srs**, **nbo**, **dia**, **pcu** i **bcu** mreža prikazanih na slici 16 su, respektivno, jednakostranični trougao, kvadrat, tetraedar, oktaedar i kocka (Blatov & Proserpio 2011). Postoji samo jedna mreža sa tranzitivnošću 1112 koja se smatra kvaziregularnom i naziva **fcu**. Mreže koje imaju tranzitivnost 11rs nazivaju se poluregularnim (Yaghi et al. 2003). Za mreže kojima su svi čvorovi isti se kaže da su tranzitivne po čvorovima, dok su one kojima su sve grane iste tranzitivne po granama. Nazivi svih do sada u kristalima okarakterisanih topoloških mreža mogu se pronaći u RCSR bazi podataka (O’Keeffe et al 2008).

Kristalnu strukturu mogu predstavljati i zamršene mreže koje se, iako nisu međusobno hemijski povezane, fizički ne mogu razdvojiti. Ukoliko je dimenzionalnost dveju zamršenih mreža ista, one se nazivaju interpenetrirajućim mrežama (Blatov & Proserpio 2011). Ako postoje dve interpenetrirane mreže istih topologija, one se nazivaju dvojnim mrežama. Za mrežu tranzitivnosti $pqrs$, dvojna mreža ima tranzitivnost $srqp$ (Öhrström 2015). U slučaju da su u ispitivanjo kristalnoj strukturi prisutne interpenetrirajuće mreže, mora se opisati i topologija interpenetracije, odnosno način na koji su mreže isprepletene (Batten 2010).

2.4 Topološka analiza kristalnih struktura

Najznačajnija ishodišta topološke analize su razumevanje sintetisanih kristalnih struktura i mogućnost poređenja novih materijala sa onima koji su u literaturi već opisani (Bonneau et al. 2018). Da bi se prilikom iste učinilo što uočljivijim da se kod kristalnih struktura radi o geometrijski realizovanim mrežama, u literaturi se pravi razlika u nazivima skupova koji

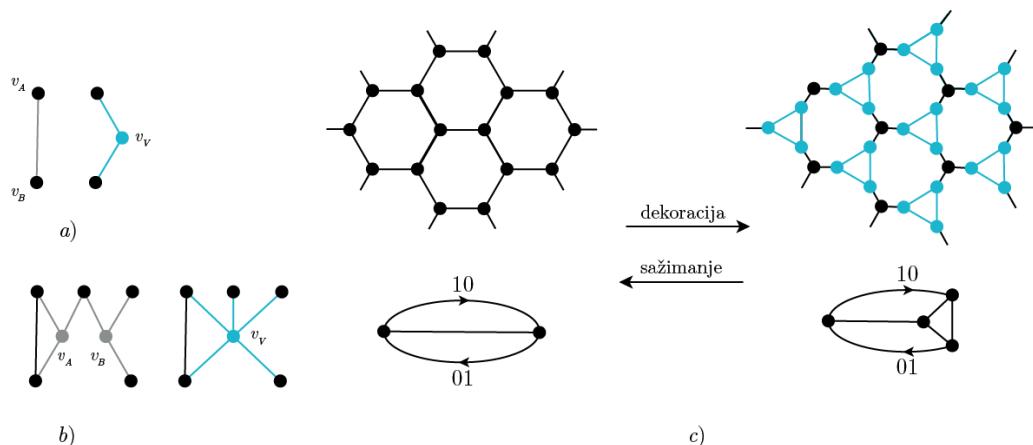
mrežu sačinjavaju (O'Keeffe & Yaghi 2012). U skladu sa time, grane geometrijski realizovane mreže će se nadalje nazivati spojnicama.

2.4.1 Topološke reprezentacije i operacije pojednostavljivanja

U potpunoj topološkoj reprezentaciji kristala za čvorove kristalografske mreže se uzimaju svi atomi koji kristal sačinjavaju, dok su spojnice sve veze međ njima, pa i one najslabije poput Van der Valsovih. Ovakva reprezentacija sveobuhvatno opisuje topologiju strukture i odgovarajuća je za kristale jednostavnog sastava. No, pri analizi iole komplikovanijih struktura, nužno je pribeci pojednostavljanju grafa koji predstavlja kristal. U zavisnosti od toga koji su metodi pojednostavljanja primenjeni na kristalografsku mrežu u potpunoj topološkoj reprezentaciji, dobijaju se različite parcijalne topološke reprezentacije (Blatov & Proserpio 2011).

Operacije pojednostavljanja grafova značajne za kristalografske mreže su kontrakcija spojnica i identifikacija čvorova, kao i nešto komplikovanije operacije sažimanja i dekoracija koje se mogu tumačiti kao jedna drugoj inverzne i ilustrovane su na slici 17.

Kontrakcija spojnica $e = \{v_A, v_B\}$ podrazumeva da se ona zameni skupom koji čine jedan novi *2-koordinisani* čvor v_V i dve nove spojnice $e = \{v_A, v_V\}$ i $e = \{v_B, v_V\}$. Identifikacija čvorova v_A i v_B sastoji se od zamene ovih čvorova skupom koji čine novi *d-koordinisani* čvor v_V i spojnice koje isti povezuju sa svim čvorovima sa kojima su bili povezani čvorovi v_A i v_B . Operacija sažimanja spojnica $e = \{v_A, v_B\}$ sastoji se od njenog brisanja i operacije identifikacije



Slika 17 Kontrakcija spojnica (a), identifikacija čvorova (b), sažimanje i dekoracija (c)

čvorova v_A i v_B . Dekoracija čvora v_A podrazumeva podelu svih nâ nj incidentnih spojnica, brisanje tog čvora i identifikaciju novih čvorova (Eon 2015).

Kada se kristali posmatraju u svetu opisanih operacija nad grafovima, uočavaju se strukturne jedinice sačinjene od skupina atoma i hemijskih veza. U opštem slučaju, različite strukturne jedinice kristala čine i čvorove i spojnice osnovne mreže koja se dobija kao rezultat operacija pojednostavljanja. Pošto se operacije pojednostavljanja mogu kombinovati na razne načine dajući različite topološke reprezentacije, za istu kristalografsku mrežu mogu se dobiti drukčije osnovne mreže (Blatov & Proserpio 2011). Ipak, samo je mali broj njih kristalohemijski smislen i odražava topologiju celog posmatranog sistema (Blstov 2006).

Na osnovu navedenog, može se zaključiti da se topološka analiza kristala u biti sastoji od matematičkog razlaganja kristala na hemijski smislene strukturne jedinice i opisivanja načina na koji su iste povezane.

3. Metaloorganske mreže – mofovi

Metaloorganske mreže su materijali nastali povezivanjem atomâ metalâ ili višeatomskih metalnih klastera organskim polidentatnim ligandima tokom retikularne sinteze. Podvrsta su koordinacionih mreža, odnosno koordinacionih polimera u kojima se kompleksna jedinjenja prostiru u dve ili tri dimenzije ili, izuzetno, u jednoj dimenziji uz obavezno međusobno povezivanje više polimernih lanaca (Batten et al. 2013).

Mofovi se od ostalih koordinacionih mreža razlikuju po tome što su kod njih monomeri povezani kovalentnim a ne koordinacionim vezama. Rezultujuća mreža je elektroneutralna, a prostor međ konstituentima koji se naziva porom može biti u potpunosti prazan (Tranchemontage et al. 2009). No, pošto se ovi materijali ponajviše sintetišu solvotermalnim metodama, u porama se često nalaze gostujući molekuli rastvarača koji se mogu ukloniti kasnijom doradom (Øien-Ødegaard et al. 2017). Poroznost metaloorganskih mreža je u poređenju sa drugim poroznim materijalima izuzetno visoka i smatra se jednom od njihovih najznačajnijih osobina (Batten et al. 2013). Za razliku od mofova, tipična koordinaciona mreža je nanelektrisana i u porama se nalaze joni čije je postojanje nužno za očuvanje strukture (Tranchemontage et al. 2009).

Postojanost poroznosti, pa samim time i robustnost metaloorganskih mreža veća je za materijale koji sadrže višeatomske metalne klastere. Dodatna prednost u odnosu na mofove koji sadrže samo jedan atom metala po monomeru je u tome što potonji ne nose nikakvu informaciju o mogućem prostornom rasporedu koji bi vezani ligandi mogli zauzimati. Za određenu kombinaciju liganda i metala, ovaj stepen slobode omogućava formiranje više različitih mreža samim time smanjujući kontrolu nad sintezom. Sa druge strane, metalni klasteri zauzimaju jasno definisanu geometrijsku konfiguraciju koja se, nadovezujući se na terminologiju zeolita, naziva sekundarnom strukturnom jedinicom (Yaghi et al. 2003).

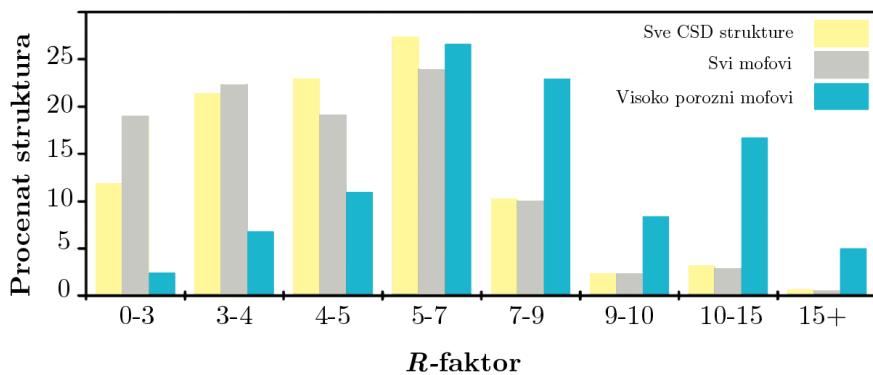
Pored visoke poroznosti i robustnosti strukture, metaloorganske mreže karakteriše i visoka termička stabilnost. Pošto su monomeri mofova povezani kovalentnim vezama, ovi materijali su stabilni na temperaturama u opsegu $250 - 500^{\circ}\text{C}$. Hemijska stabilnost se teško postiže jer su metaloorganske mreže u rastvaraču podložne reakcijama izmene liganda. Prvi mof koji je pokazao

zavidnu hemijsku stabilnost je ZIF-8 ostavši nepromenjen i do sedam dana nakon potapanja u ključajuće rastvarače poput metanola, beznena i vode (Furukawa et al. 2013).

3.1 Poteškoće pri rendgenskoj strukturnoj analizi mofova

3.1.1 Molekuli rastvarača u porama

Usled visoke poroznosti metaloorganskih mreža, rešavanje strukture difrakcionim metodama otežano je prisustvom gostujućih molekula u porama materijala. Ukupni izmereni intenzitet potiče kako od talasa rasejanih sa kristalne rešetke, tako i od talasa rasejanih sa sadržaja pora. Ukoliko se uspe odrediti model kristalne strukture, valjanost utačnjavanja se može poboljšati programima za maskiranje rastvarača. Njima se može utvrditi i zanemariti udeo rasejanja koji je potekao od nekristalnog člana. Najčešće korišćen program za maskiranje rastvarača je SQUEEZE (Van der Sluis & Spek 1990).



Slika 18 Distribucija R -faktora za strukture u CSD (Øien-Ødegaard et al. 2017)

Što je poroznost mofova veća, odnosno što je gustina materijala manja, to je više verovatno da struktura neće biti rešena sa zadovoljavajućim faktorom pouzdanosti R . Na slici 18 upoređene su raspodele R -faktora svih struktura, svih mofova i visoko poroznih mofova deponovanih u kristalografsku CSD bazu. Početkom 2017. godine, 56% svih struktura u CSD bazi imalo je faktor pouzdanosti $R < 0,05$. Iako metaloorganske mreže uopšteno imaju vrednosti faktora pouzdanosti uporedive sa ostalim strukturama u bazi, ovo ne važi za visoko porozne mofove. Čak 80% ovih

materijala izuzetno niske gustine odstupa od navedenog faktora pouzdanosti, dok 22% ima R -faktor veći od 0,10 (Øien-Ødegaard et al. 2017).

3.1.2. Bližnjenje

Dodatnu prepreku pri rešavanju strukture može činiti i mikroskopsko bližnjenje kristala koje je kod mofova česta pojava. Pod bližnjenjem se podrazumeva srastanje dva ili više kristala iste vrste. U ovakavom kristalnom agragatu, orientacije sraslih komponenata se razlikuju i međusobno su povezane simetrijskim operatorom koji se naziva zakon bližnjenja.

Difrakcione slike potekle od različitih komponenti povezanih određenim zakonom bližnjenja mogu biti rotirane, reflektovane ili invertovane jedna u odnosu na drugu. Refleksije potekle od rasejanja na različitim komponentama mogu se međusobno preklapati delimično ili u potpunosti.

Potpuno preklapanje refleksija dešava se kada matrica zakona bližnjenja očuvava celobrojnost Milerovih indeksa, odnosno kada se svi čvorovi recipročne rešetke preklapaju (Parsons 2003).

Ako zakon bližnjenja ne pripada tačkastoj grupi simetrije, ali pripada kristalnom sistemu uzorka, za različite komponente dolazi do potpunog poklapanja kristalne rešetke i u direktnom i u recipročnom prostoru i za bližnjenje se kaže da je meroedralno. Ako je udeo obe komponente u posmatranom kristalu isti, dojmiće se da recipročna rešetka ima dodatnu ogledalsku ravan simetrije. U ovom slučaju neuzimanje bližnjenja u obzir rezultuje pogrešnim određivanjem prostorne grupe elementarne celije.

Kod monoklinika kojima je ugao $\beta \simeq 90^\circ$ može doći do takozvanog pseudomeroedralnog bližnjenja pri kom zakon bližnjenja pripada kristalnom sistemu više simetrije no posmatrani uzorak. Ravan bližnjenja koja koincidira sa ravni $(1 \ 0 \ 0)$ dovešće do pojavljivanja simetrijski nepovezanih parova refleksija koje su na difraktogramu nerazlučive jedna od druge. Ako je udeo obe komponente isti, recipročna rešetka će, umesto na $2/m$, ukazivati na mmm tačkastu grupu simetrije. I meroedralno i pseudomeroedralno bližnjenje mogu se zanemariti u slučaju da odnos masa blizanačkih komponenti značajno odstupa od jedinice (Massa 2004).

Na difraktogramu nemeroedralno bližnjених kristala dolazi do delimičnog preklapanja refleksa i broj refleksa može biti veći od broja refleksa koje bi dao uzorak koji nije bližnjen. Zakon bližnjenja ne pripada ni tačkastoj grupi ni kristalnom sistemu ispitivanog uzorka. Ovaj se vid bližnjenja u praksi najčešće susreće i može se prepoznati još tokom trajanja eksperimenta (Massa 2004). Neki od znakova koji ukazuju na nemeroedralno bližnjenje su oštре i rascepljene refleksije, poteškoće pri određivanju elemetarne celije tokom preeksperimenta i nemogućnost da se zaostala elektronska gustina objasni defektom ili rastvaračem. Ukoliko se udeo komponenata značajno razlikuje i struktura može biti rešena zanemarujući bližnjenje, dobijaju se *R*-faktori čija je vrednost veća no kada se u utačnjavanje uključi i zakon bližnjenja (Müller 2006).

3.2 Topološka analiza mofova

3.2.1 Standardna i klasterska topološka reprezentacija

Vodeći se načelima topološke analize, kristalni mofovi mogu se opisati svojim osnovnim mrežama. Kao što je ranije navedeno, pridruživanje čvorova i spojnica osnovne mreže strukturnim jedinicama kristala zavisi od izbora topološke reprezentacije, odnosno od načina kombinovanja operacija pojednostavljivanja. Dve često korišćene topološke reprezentacije su klasterska i standardna. U klasterskoj reprezentaciji, za čvorove osnovne mreže uzimaju se sekundarne strukturne jedinice mofa.

Tokom prve standardne operacije pojednostavljivanja, ligandi se, uz održanje povezanosti sa susedima, predstavljaju čvorovima određenim svojim centrima mase. Atomi metala su invarijantni na ovu operaciju koja za rezultat daje primarnu uprošćenu mrežu. Osnovna mreža dobija se nakon druge standardne operacije pojednostavljivanja. Ona podrazumeva uklanjanje 0-koordinisanih čvorova koji su u biti gostujući molekuli rastvarača, kao i 1-koordinisanih čvorova koji su terminalni ligandi. Bidentatni ligandi i metalni atomi koji su povezani sa samo dva bidentatna liganda su *2-koordinisani* čvorovi i oni se transformišu u spojnice mreže. Osnovna mreža u standardnoj reprezentaciji stoga sadrži samo čvorove čiji je koordinacioni broj veći od 3.

Iako je broj mogućih topologija osnovne mreže veoma velik, pretragom kristalografske CSD baze utvrđeno je da su za celu klasu *3-periodičnih* koordinacionih polimera najčešće topologije **pcu** i **dia** (Alexandrov et al. 2011).

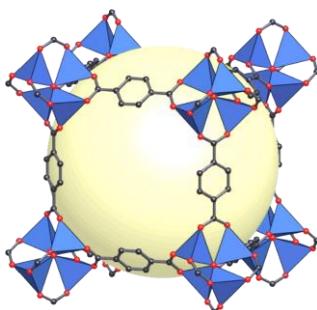
3.2.2 Interpenetracija

Iako se interpenetracija kod mofova dojmi nepoželjnom pošto delimično smanjuje njihovu poroznost, ona nije nužno loša po osobine materijala. Štaviše, može dovesti do stabilizacije strukture i očuvanja poroznosti što je posebno značajno kod metaloorganskih mreža koje sadrže samo jedan atom metala po mnomeru (Batten 2010). Među ovim materijalima, po skolnosti urušavanju strukture nakon ukljanjanja molekula rastvarača posebno se izdvajaju oni u kojima je atom metala vezan M–N vezom sa organskim ligandom (Yaghi et al. 2003).

Od svih interpenetriranih struktura koje su se 2011. godine nalazile u CSD bazi, približno 30% je imalo **dia** osnovnu mrežu, 20% **pcu**, 8% **srs**, 6% **ths** (1 2 1 1), dok je ostatak uzorka činilo mnoštvo različitih topologija (Alexandrov et al. 2011).

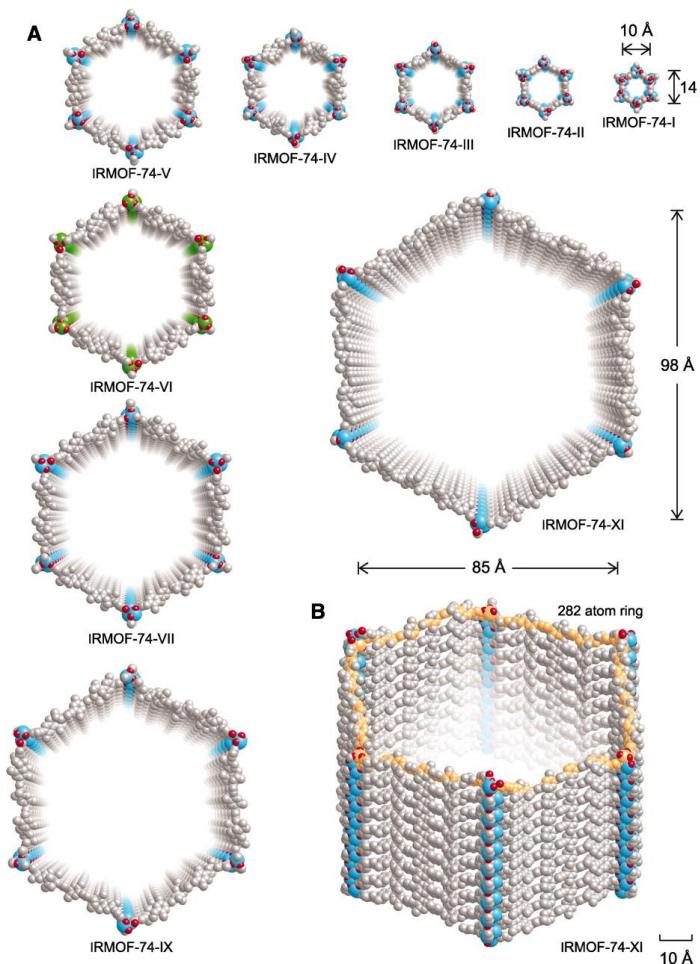
3.3 Zavisnost osobina mofova od njihove strukture

Kako su se kristalno inženjerstvo i retikularna hemija razvijali tokom poslednjih par decenija, jedna od prednosti koja se od metaloorganskih mreža u odnosu na druge porozne materijale očekivala je mogućnost da se promenom atoma metala i liganada kontrolisano utiče na promene osobina materijala uz očuvanje polazne topologije. Za mofove koji imaju istu topologiju, a različite



Slika 19 MOF-5

hemijske konstituente se kaže da pripadaju izoretikularnoj seriji. Postojanje ovih serija omogućava sistematično izučavanje zavisnosti hemijskih i fizičkih osobina od dimenzija pora, topologije i funkcionalnosti monomera (Allendorf & Stavila 2015). Značajne izoretikularne serije su IRMOF-*n* i IRMOF-74-*n* (slika 20). Prvoj seriji pripada i metaloorganska mreža prvi put sintetisana 1999. godine koja se smatra klicom retikularne hemije, takoreći arhetipski MOF-5 prikazan na slici 19. Linearna dimenzija pore IRMOF-74-XI, metaloorganske mreže koja pripada drugoj navedenoj izoretikularnoj seriji, iznosi 98 Å. Ovo je najveća vrednost linearne dimenzije pore među do sada



Slika 20 IRMOF-74-*n* (Furukawa et al. 2013)

sintetisanim mofovima (Furukawa et al. 2013). Ova veličina zavisi od broja benzenovih prstenova i dužine ugljeničnog lanca u ligandu, dok je za raznorodnost hemijskih osobina odgovorno prisustvo različitih funkcionalnih grupa (Butova et al. 2016).

3.4 Primena mofova

Zbog svoje velike poroznosti i površine te male gustine, kao i zbog podesivih dimenzija pora i termičke stabilnosti, metaloorganske mreže su razmatrane kao materijali pogodni za skladištenje i separaciju gasova. Pored toga, veličina pora kod mofova omogućava da se isti koriste kao katalizatori. Budući da su mogućnosti za skladištenje i separaciju gasova izučavane još od prvosistemskih mofova, njihova skora upotreba na industrijskoj razini očekuje se upravo iz ovih oblasti primene.

Skladištenje gasova u mofovima, posebice vodonika, metana i ugljen-dioksida, podrobno je ispitivana tema. Karakteristike koje materijal mora imati da bi bio dobar kandidat za ovu primenu su visok volumetrijski kapacitet, brza adsorpcija i desorpcija na radnim temperaturama i pritiscima i dobra tolerancija na nečistoće.

Po pitanju separacije gasova, posebna je pažna posvećena prečišćavanju vodonika, ugljovodonika, kiseonika, azota, ugljen-dioksida, azot-monoksida, joda i plemenitih gasova. Proces separacije kod mofova može biti zasnovan na molekularnim sitima, kinetičkim ili termodinamičkim mehanizmima.

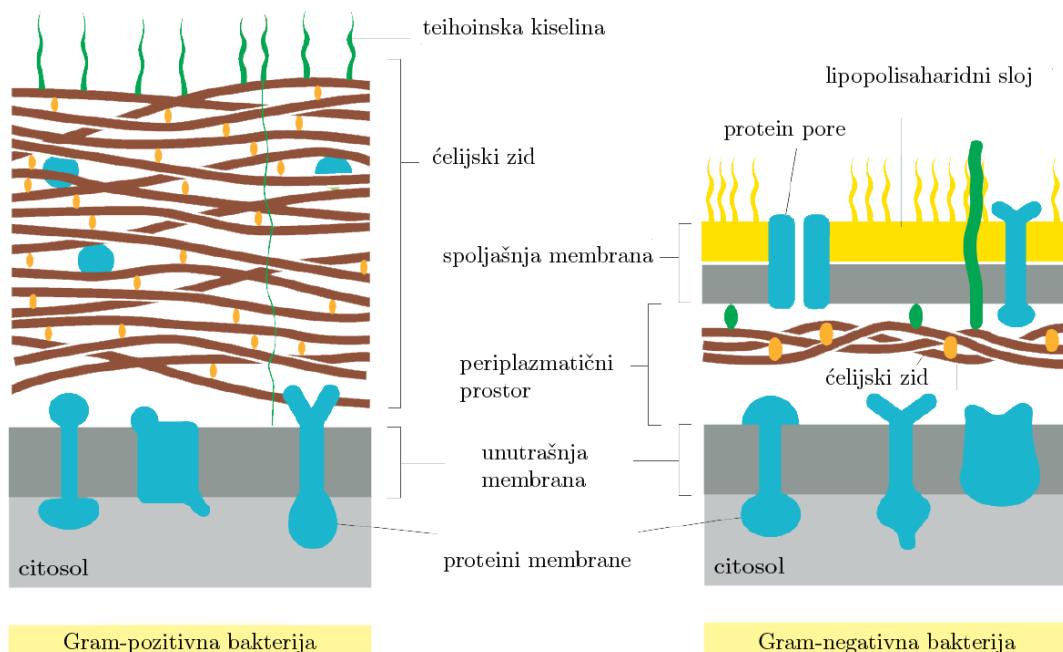
Za razliku od drugih poroznih materijala poput porognog ugljenika, silikagela i zeolitâ, kod metaloorganskih mreža su mogući različiti mehanizmi prenosa signala, što ih čini pogodnima za izradu hemijskih senzora. Promene u hemijskoj okolini oni mogu registovati akustičkim, magnetskim, luminescentnim i mehaničkim odgovorima.

Kako se poroznost mofova kombinuje sa raznolikošću elektronskih i optičkih osobina koje su kod njih registrovane, to oni čine po osobinama jedinstvenu kategoriju poroznih optoelektričkih materijala. Većinski su provodnici, mada je poznato i nekoliko poluprovodničkih metaloorganskih mreža.

Oblast primene metaloorganskih mreža koja za sada nije razvijena koliko ranije navedene, ali koja je od opštег značaja je biomedicina. Razvijaju se i ispituju mofovi koji bi kao nosači medicinski aktivnih supstanci služili za dostavu medikamenata (Allendorf & Stavila 2015). Mesto otpuštanja leka, momenat početka njegovog otpuštanja, vremenski interval u toku kog će

se otpuštati kao i količina leka koja će u toku vremena biti otpuštena najviše zavise od osobina nosača. Preciznim dizajniranjem njegovih osobina pruža se mogućnost za prilagođavanje dostave leka specifičnim potrebama pojedinačnih vrsta terapijskih, dijagnostičkih ili prevencijskih potreba (Vukomanović 2011). U skladu sa time, nužno je ispitivati i citotoksičnost mofova, uz osvrт na citotoksičnost njihovih gradivnih elemenata.

Dodatno, neki od mofova izgrađenih od biološki aktivnih metala poput srebra, bakra, kobalta i zinka su antibiotski aktivni. Pretpostavlja se da baktericidna svojstva proizilaze iz otpuštanja metalnih jona iz metaloorganske mreže koje je zavisno od topologije materijala. Pošto se mehanizam dejstva zasniva na fizičkom oštećenju bakterijskih ćelija, a ne na metabolčkim procesima putem kojih se može razviti rezistentnost, mofovi mogu biti podrška ili čak zamena za antibiotike (Wyszogrodzka et al. 2016).



Slika 21 Građa gram-pozitivnih i gram-negativnih bakterija (Alberts et al. 2015)

Zbog razlika u građi gram-pozitivnih i gram-negativnih bakterija koje su ilustrovane na slici 21, potonje u ćeliju ne propuštaju antibiotike velike molekulske mase (Roca 2017). Kako ćelijske membrane bakterija sadrže polimere sa elektronegativnim hemijskim grupama, oni mogu

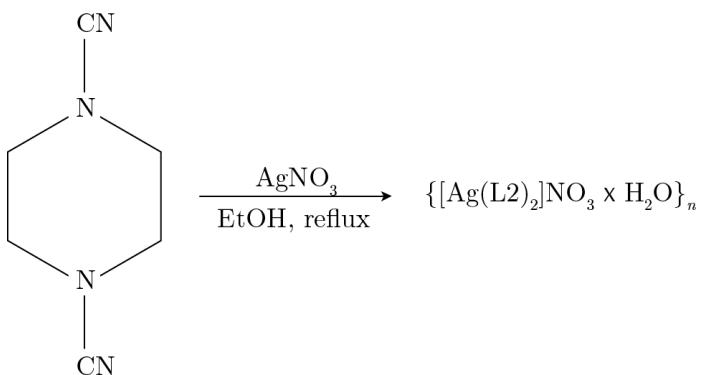
služiti kao mesto za vezivanje jona metala otpuštenih iz mofova, čime bi se oštetila membrana i omogućio prođor antibiotika (Lemire, Harrison & Turner 2013; Roca 2017).

Kada se posmatra biocidno dejstvo samih mofova sa srebrom, upravo se zbog ove razlike u građi može očekivati da će gram-pozitivne bakterije biti manje suscepibilne dejstvu srebra. Naime, za razliku od gram-negativnih bakterija koje imaju tanak čelijski zid od peptidoglikana smešten između spoljnje i unutrašnje membrane, unutrašnja membrana gram-pozitivnih bakterija zaštićena je debelim čelijskim zidom (Alberts et al. 2015).

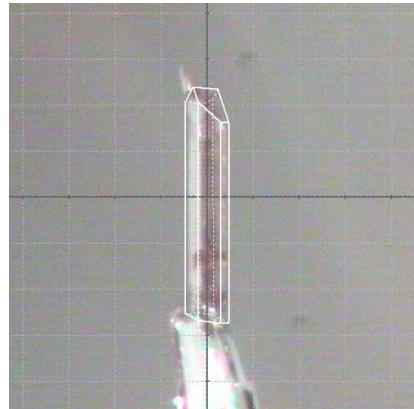
OPIS EKSPERIMENTA I APARATURE

Sinteza

U etanolski rastvor piperazin-1,4-dikarbonitrila **L2** dodat je srebro nitrat (slika 22). Nakon sat vremena frakcione destilacije rastvora, smeša je filtrirana. Laboratorijska čaša u kojoj se nalazio rastvor je aluminijumskom folijom zaštićena od svetlosti. Posle mesec dana kristalisali su bezbojni kristali jedinjenja **4**, odnosno $\{[Ag(L2)_2]NO_3 \times H_2O\}_n$. Eksperimentalni podaci za kristalni uzorak dimenzija $0.52 \times 0.13 \times 0.06$ mm³, prikazan na slici 23, preuzeti su od O.R. Klisurić et al. (2017).



Slika 22 Sinteza kristala 4



Slika 23 Ispitivani uzorak 4

Difrakcija rendgenskih zraka na monokristalu

Sintetisani kristal **4** analiziran je metodom rendgenske difrakcije na monokristalu. Eksperimentalni podaci prikupljeni su na sobnoj temperaturi Gemini S difraktometrom oprskrbljени Spahire3 CCD kamerom pomoću CrysAlisPro programske pakete. Korišćeno je zračenje MoK α talasne dužine $\lambda = 0,7107\text{\AA}$ monohromatizovano grafitnim filterom. Podaci su obrađeni CrysAlis RED programom (Oxford Diffraction 2015). Određivanje prostorne grupe zasnivalo se na analizi tačkaste grupe simetrije i sistematskom odsustvu refleksa. Prikupljeni podaci korigovani su na apsorpciju analitičkom metodom uz pomoć indeksiranja pljosni koja je

dala transmisione faktore $T_{\min} = 0,765$ i $T_{\max} = 0,940$ (Clark & Reid 1995). Eksperimentalni podaci sumirani su u tabeli 1.

Tabela 1 Eksperimentalni podaci

Hemijska formula	<chem>C12H18AgN9O4</chem>	
Relativna molekulska masa	460,22	
Temperatura	293(2) K	
Kristalni sistem	Triklinični	
Prostorna grupa	P-1	
Parametri elementarne čelije	$a = 6,6706(4)$ Å	$\alpha = 91,104(7)^\circ$
	$b = 10,5894(9)$ Å	$\beta = 99,965(5)^\circ$
	$c = 13,5484(11)$ Å	$\gamma = 103,416(6)^\circ$
Zapremina elementarne čelije	$915,10(12)$ Å ³	
Z	2	
θ opseg	3,059–29,102°	
Milerovi indeksi	$h \in [-8,8]$	
	$k \in [-9,14]$	
	$l \in [-18,18]$	
Broj sakupljenih refleksija	4923	
Broj nezavisnih refleksija	4118	

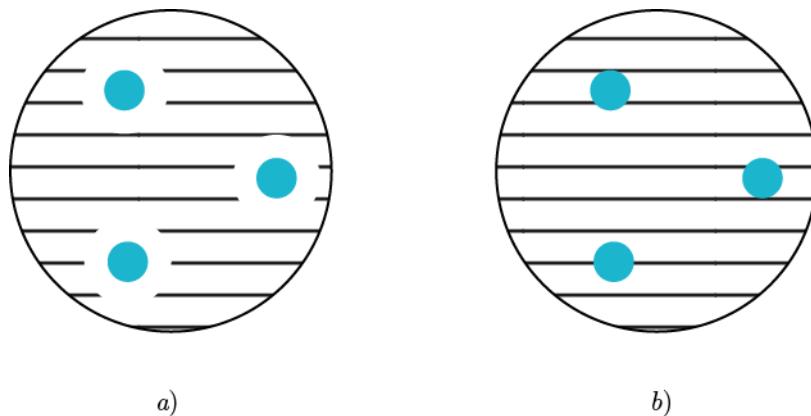
Disk difuziona metoda

Kirbi-Bauer disk difuziona metoda standardizovana je mikrobiološka procedura za utvrđivanje susceptibilnosti bakterija na ispitivane antimikrobne supstance.

Da bi se pripremio inokulat, četiri do pet izolovanih kolonija čiste kulture nanosi se u epruvetu sa 4–5ml triptičnog soja bujona. Organizmi se inkubiraju na 37°C sve dok se ne uoči blago zamućenje. Sterilni bris se uroni u mikrobnu suspenziju i višak tečnosti se otkloni rotiranjem

i blagim pritiskom na zid epruvete. Bris se razvlači u tri pravca preko cele površine agara nanetog na Petri šolju radi postizanja jednake inokulacije. Inokuliriani agar treba da odstoji tri do pet minuta kako bi vlažnost iz inokuluma bila aprorbovana pre nanošenja antimikrobnih diskova. Diskovi impregnirani ispitivanim materijalom poznate koncentracije nanose se sterilnom pincetom. Svaki disk se blago pritisne kako bi se omogućio kompletan kontakt sa površinom agara. U jednu Petri šolju se stavlja najviše šest diskova kako jedan drugom ne bi bili bliži od 24mm. Nakon toga sledi inkubacija ne temperaturi 37°C u trajanju od 24h.

Područje oko diska na kom po završetku perioda inkubacije nema bakterijskog rasta naziva se zona inhibicije. Prečnik zone inhibicije meri se u mm. Ako se oko diska ne uočava oblast bez bakterijskog rasta, kao što je ilustrovano primerom *b)* na slici 24, za vrednost zone inhibicije se uzima 0 mm.



Slika 24 Petrijeva šolja sa diskovima za koje je zona inhibicije *a)* različita od nule *b)* jednaka nuli

Ako je testiranje izvedeno u skladu sa zahtevima ove metode, veličina zone inhibicije povezana je *single-strain* regresionom analizom sa minimalnom inhibitornom koncentracijom (Kronvall 2000). Minimalna inhibitorna koncentracija MIC predstavlja vrednost najniže koncentracije antimikrobnog sredstva koja inhibira vidljivi rast patogena.

Osim sastava i koncentracije ispitivanog materijala, faktori koji mogu uticati na veličinu zone inhibicije su i način nanošenja inokulata na podlogu, sama podloga, kao i uslovi inkubacije

(Maksimović & Rifatbegović 2015). Dodatno, na veličinu zone inhibicije značajno utiče debljina sloja agara pošto antimikrobno sredstvo sa diskova difunduje u sve tri dimenzije. Stoga, zona inhibicije na tanjem sloju agara će za isti antimikotik biti veća od zone inhibicije posmatrane na debljem sloju agara.

Kada se disk difuzioni test radi sa antibioticima u kliničke svrhe, da bi se na osnovu izmerene vrednosti zone inhibicije moglo suditi o susceptibilnosti patogena na ispitivane lekove, rezulati merenja se moraju uporediti sa standardima performansi datim od strane Instituta za kliničke laboratorijske standarde CLSI i Evropskog komiteta za testiranje antimikrobne susceptibilnosti EUCAST (Hudzicki 2009).

Ukoliko za ispitivani antimikrobni agent ne postoji standard performansi, da bi se mogao doneti zaključak o susceptibilnosti patogena na ispitivanu supstance, mora biti određena vrednost minimalne inhibitorne koncentracije (EUCAST 2016). U ovom slučaju, disk difuziona metoda može predstavljati samo preeksperiment nakon koga bi se, ako je vrednost zone inhibicije različita od 0 mm, pristupilo određivanju vrednosti minimalne inhibirotne koncentracije za datu supstancu.

REZULTATI I DISKUSIJA

Rendgenska struktorna analiza

Struktura jedinjenja **4** rešena je direktnim metodama upotrebom programa SHELXT, a utaćnjena pomoću SHELXL-2018/3 (Sheldrick 2015). Radno okruženje činio je programski paket WinGX (Farrugia 2012). Grafički prikazi strukture napravljeni su pomoću MERCURY programa (Maccrae 2006).

U slučaju C—H veza, položaj vodonikovih atoma određen je metodom generisanja i isti su postavljeni na udaljenost od 0,93 Å. Položaji vodonika koji pripadaju molekulima vode određeni su iz differentne mape. Atomi vodonika utaćnjavani su izotropno, dok je za sve nevodonične atome utaćnjavanje bilo anizotropno.

Tokom analize kristala, podaci o utaćnjavanju upoređeni su sa vrednostima iz literature datim u tabeli 2 i utvrđeno je da su sa njima u potpunom skladu (Klisurić et al. 2017).

Tabela 2 Podaci o utaćnjavanju

Broj nezavisnih refleksija	Broj parametara	μ	<i>R</i>
4118	243	1,14 mm ⁻¹	0,056

Prilikom provere kristalografskog informacionog dokumenta putem checkCIF servisa, uočeno je da bi ispitivani uzorak **4** mogao biti kristal blizanac. Procenjeni ideo strukture koji bi se mogao objasniti pristustvom blizanačke komponente dat je vrednošću BASF faktora od 0,12 (IUCr 2018).

Pošto unošenje TWIN naredbe, primenjive u slučajevima meroedralnog i pseudomeroedralnog bližnjenja, u program za utaćnjavanje nije dalo rezultate, u utaćnjavanje strukture uključen je zakon nemeroedralnog bližnjenja.

Zakon bližnjenja određuje se TwinRotMat naredbom u programskom paketu PLATON (Speck 2009). Da bi ova naredba mogla biti izvršena, u .ins dokumentu naredbu LIST 6 treba zameniti naredbom LIST 4.

TwinRotMat naredba pored matrice zakona bližnjenja daje i procenu za koliko bi se smanjila vrednost R -faktora ukoliko bi se struktura tretirala kao blizanačka, kao i koliki je broj refleksija koje se na difraktogramu preklapaju. Izlazni podaci prikazani su na slici 25.

```

Analysis of Fo/Fc Data for Unaccounted (Non)Merohedral Twinning for: shelx

Cell: 0.71073 6.671 10.589 13.548 91.10 99.96 103.42 Spgr: P-1

Criteria: DeltaI/SigmaI .GT. 4.0, DeltaTheta 0.10 Deg., NseMin = 50

N(refl) = 4118, N(selected) = 50, IndMax = 5, CritI = 0.1, CritT = 0.10
-----
2-axl ( 0 1 0) [ 2 5 0], Angle () [] = 3.74 Deg, Freq = 41
***** (-1.000 0.000 0.000) (h1) (h2) Nr Overlap = 641
(0.770 1.000 0.096) * (k1)=(h2) BASF = 0.12
(0.000 0.000 -1.000) (l1) (h2) DEL-R = -0.011

```

Slika 25 TwinRotMat rezultat

Da bi se utaćnila nemeroedralna struktura, mora se prvo napraviti .hkl dokument u odgovarajućem formatu. U standardnom HKLF4 formatu se pretpostavlja da sve refleksije potiču od jedne komponente, te se svakoj troci Millerovih indeksa pridružuje isti faktor skaliranja. Da bi se razdvojile refleksije koje potiču od različitih komponenti, Millerovim indeksima se dodeljuju različiti faktori skaliranja, te se dobija HKLF5 format. Ovo se praktično postiže korišćenjem Make HKLF5 naredbe u WinGX okruženju. Izdata naredba pokrenuće formu u koju se ukucavaju vrednosti iz ranije dobijene matrice zakona bližnjenja.

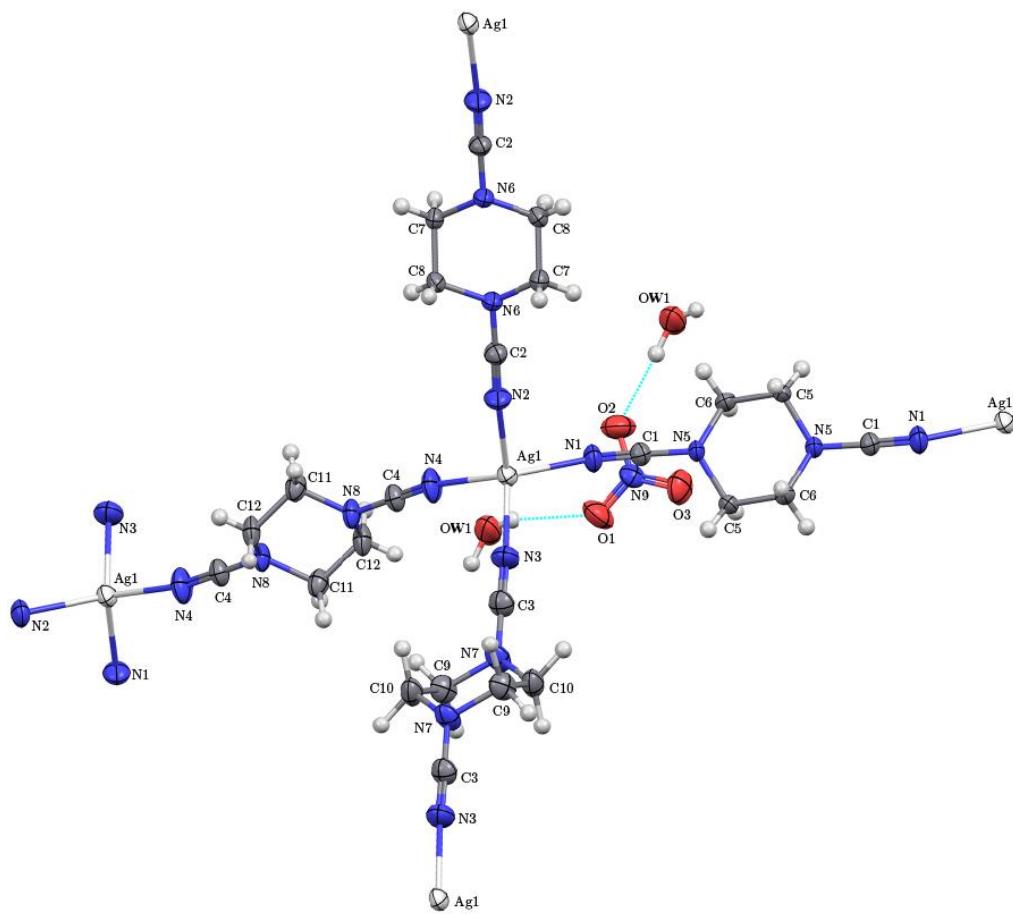
Nakon nemeroedralnog utaćnjavanja, vrednosti faktora pouzdanosti ukazali su na valjanje utaćnjavanje. U tabeli 3 dati su faktor pouzanosti R , otežinjeni faktor pouzdanosti wR , faktor dobrote S i kompletност podataka dobijeni utaćnjavanjem bez zakona bližnjenja i sa njime, skupa sa poželjnim vrednostima svih ovih faktora.

Kompletnost podataka predstavlja odnos broja nezavisnih refleksija i očekivanog broja refleksija za datu rezoluciju detektora. Iako je u opštem slučaju poželjno da vrednost ovog parametra bude manja od jedinice, kod nemeroedralnog blizanačkog utaćnjavanja je i očekivano da bude veća. Naime, u HKLF5 formatu za jednu trojku hkl indeksa mogu postojati po jedna

refleksija sa svake blizanačke komponente Stoga, pri utačnjavanju se može koristiti broj refleksija veći od broja nezavisnih refleksija (IUCr 2018).

Tabela 3 Upoređivanje valjanosti utačnjavanja bez bližnjenja i sa njime

	Poželjne vrednosti	Bez bližnjenja	Sa bližnjenjem
R	< 0,05	0,056	0,042
wR	< 0,12	0,1491	0,1097
S	0,9—1,2	1,222	0,981
Kompletност podataka	< 1	0,836	1,389



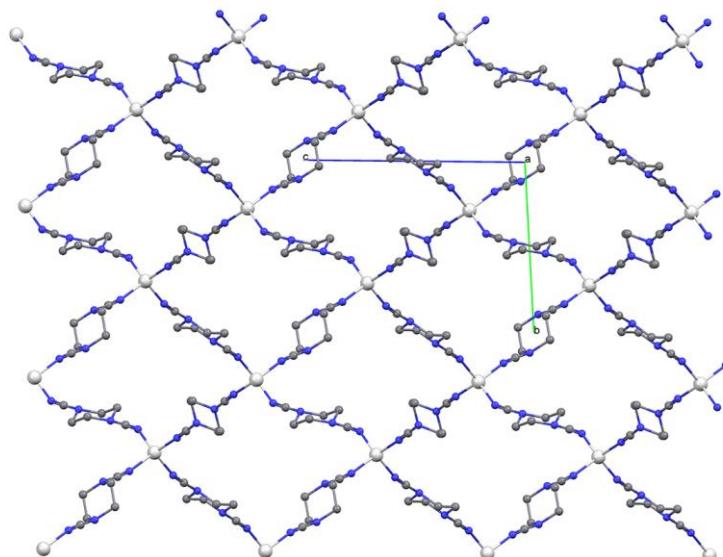
Slika 26 MERCURY prikaz molekulske strukture za jedinjenje 4 sa termalnim elipsoidima nivoa verovatnoće 30%

U tabeli 4 dati su odabrani geometrijski parametri za strukturu jedinjenja **4**. Molekulska struktura jedinjenja **4** data je na slici 26, dok je kristalno pakovanje prikazano na slici 27. Detaljni strukturni podaci dati su u prilogu.

Tabela 4 Odabrani geometrijski parametri za strukturu jedinjenja **4**

	Dužina veze		Ugao		Torzioni ugao
Ag1—N1	2.269 (5) Å	N4—Ag1—N2	111.5 (2)°	Ag1—N1—C1—N5	-21(12)°
Ag1—N2	2.255 (5) Å	N4—Ag1—N3	102.3 (2)°	Ag1—N2—C2—N6	-41(15)°
Ag1—N3	2.259 (6) Å	N2—Ag1—N3	112.5 (2)°	Ag1—N3—C3—N7	-31(11)°
Ag1—N4	2.247 (5) Å	N4—Ag1—N1	118.2 (2)°	Ag1—N4—C4—N8	-13(57)°
N1—C1	1.136 (6) Å	N2—Ag1—N1	100.54 (18)°	C1—N5—C6—C5 ⁱⁱ	155.8 (5)°
N2—C2	1.141 (6) Å	N3—Ag1—N1	112.3 (2)°	C2—N6—C7—C8 ⁱ	159.6 (5)°
N3—C3	1.129 (7) Å			C3—N7—C10—C9 ^{iv}	96.8 (7)°
N4—C4	1.127 (6) Å			C4—N8—C12—C11 ⁱⁱⁱ	145.2 (6)°

Simetrijski preobražaji (i) -x+2, -y+2, -z+1; (ii) -x+2, -y+1, -z+2; (iii) -x-1, -y+1, -z+1; (iv) -x, -y+2, -z+2

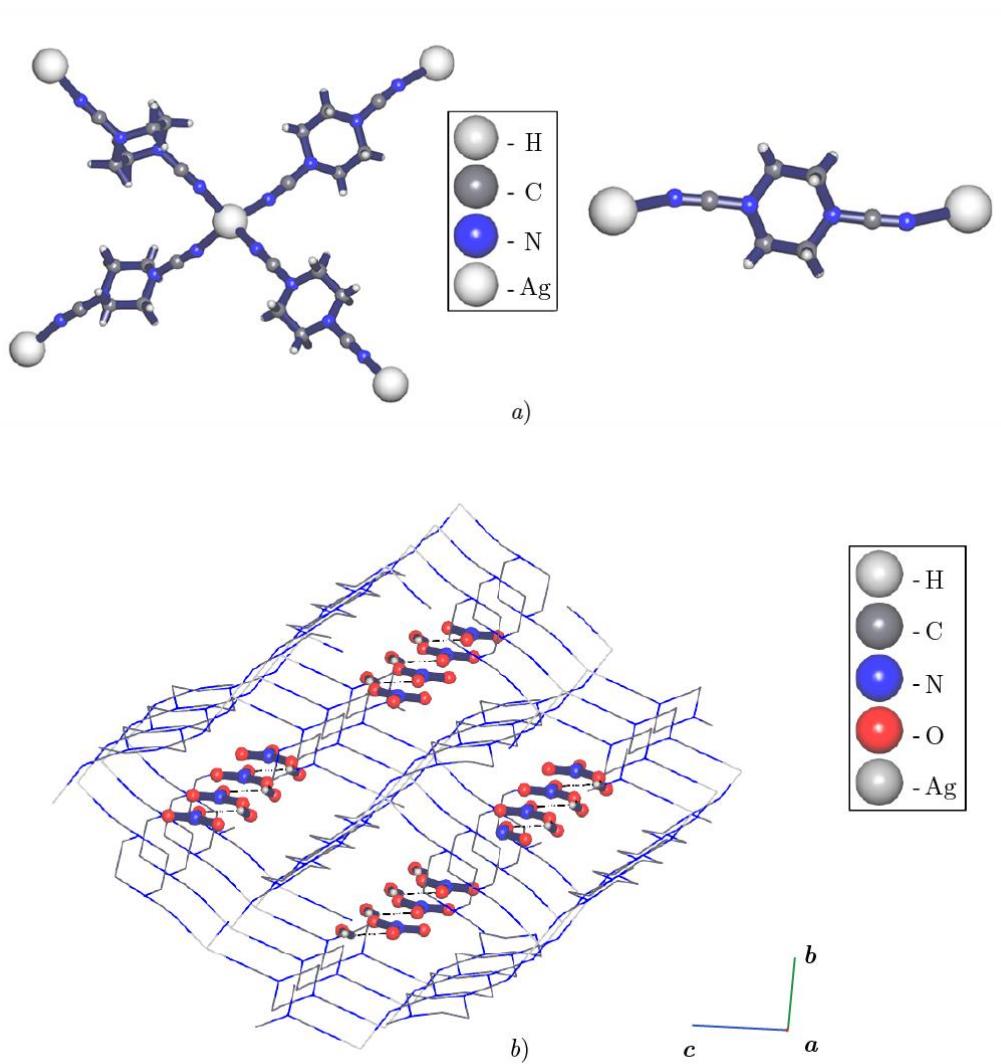


Slika 27 MERCURY prikaz kristalnog pakovanja jedinjenja **4** posmatrano duž *a*-ose; vodonikovi atomi, nitratni joni i voda nisu prikazani zbog jasnijeg pregleda

Topološka analiza

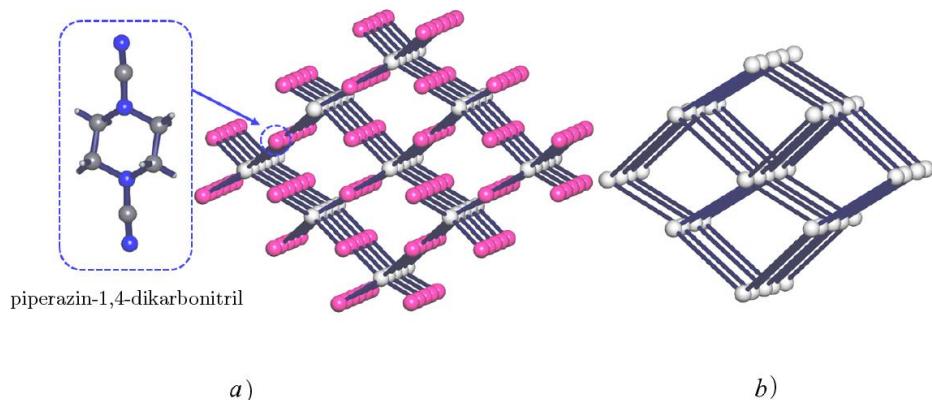
Topološka analiza kristala izvršena je pomoću programskog paketa ToposPro i TTD kolekcije periodičnih mreža (Blatov, Shevchenko & Proserpio 2014).

Potvrđeno je da je ispitivano jedinjenje metaloorganska mreža sačinjena od atomâ srebra povezanih piperazin-1,4-dikarbonitrilnim ligandima (slika 28a). U porama se nalaze vodonično vezani lanci nitarnih jona i molekula vode (slika 28b).



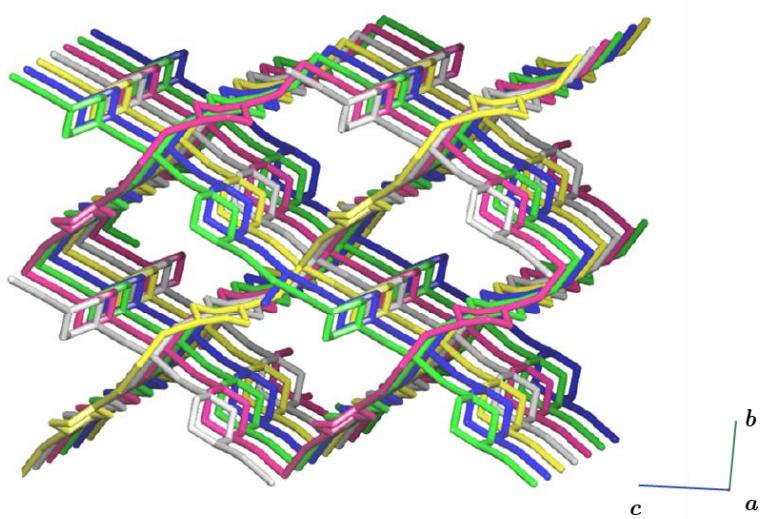
Slika 28 Fragmenti strukture mofa *a)* Ag atomi vezani ligandima *b)* vodonično vezani lanci nitratnih jona molekula vode u porama metaloorganske mreže

Standardnim operacijama pojednostavljanja (slika 29a), utvrđeno je da je osnovna mreža mofa **dia**. Na slici 29b data je standardna topološka reprezentacija posmatrane metaloorganske mreže.



Slika 29 Standardna topološka reprezentacija mofa **a)** primarna uprošćena mreža; sive sfere predstavljaju Ag atome, dok ciklama sfere predstavljaju piperazin-1,4-dikarbonitril ligande **b)** osnovna mreža **dia** dobijena nakon druge standardne operacije pojednostavljanja

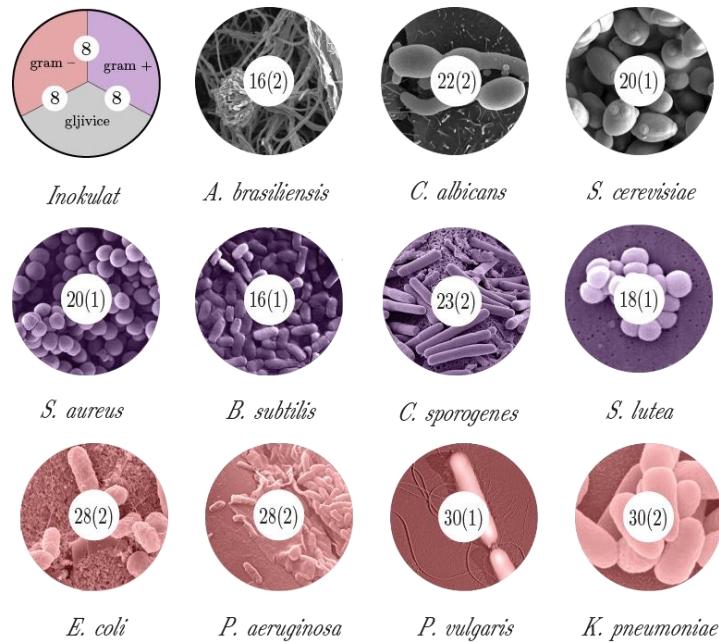
U mofu je došlo do pojave petostrukke interpenetracije mreža (slika 30) koje su povezane translacijom duž [100] pravca.



Slika 30 Petostruka interpenetracija **dia** mreža; vodonikovi atomi nisu prikazani zbog jasnijeg pregleda

Ispitivanje antimikrobne aktivnosti

Standardna Kirbi-Bauer metoda ispitivanja susceptibilnosti patogena na dejstvo jedinjenja **4** ukazala je da ova metaloorganska mreža jeste biološki aktivna. Aktivnost jedinjenja **4** ispitivana je na tri soja gljivica i po četiri soja gram-pozitivnih i gram-negativnih bakterija. Po po tri diska sa jednjinjenem **4** postavljena su Petri šolje. Vrednosti zona inhibicije za sve ispitivane inokulate data je na slici 31. Greška merenja određivana je kao standardna devijacija.



Slika 31 Zone inhibicije izrazene u mm nastale usled dejstva jedinjenja **4** na tri soja gljivica i po četiri soja gram-pozitivnih i gram-negativnih bakterija; za svaki soj mikroba, jedinjenje **4** naneto je na po tri diska prečnika 8 mm, te je za grešku merenja računata standardna devijacija

Pošto za ispitivano jedinjenje **4** ne postoje standardi performansi, vrednost zone inhibicije ne može biti povezana sa minimalnom inhibitornom koncentracijom. Budući da je prepostavljeni princip dejstva otpuštanje Ag jona iz mreže, nameće se prepostavka da bi minimalna inhibitorna koncentracija jedinjenja **4** bila u spremi sa minimalnom inhibitornom koncentracijom srebra. Kako je pregledom literature utvrđeno da EUCAST ne daje vrednosti zone inhibicije i minimalne inhibitorne koncentracije za srebro, to bi MIC za jedinjenje **4** i jone srebra mogla biti određena dodatnim merenjima (Chopra 2007; EUCAST 2018).

Iako se zbog nepostojanja standarda performansi ne može precizno govoriti o efikasnosti jedninjenja **4** kao antimikrobnog agenta, pošto su svih jedanaest ispitivanih patogena imali iste uslove za rast, mogu se uporediti veličine zona inhibicije za različite grupe mikroorganizama.

Jedinjenje **4**, odnosno mof na bazi srebra, pokazao je najveću efikasnost u inhibiranju rasta gram-negativnih bakterija. Zbog razlike u građi gram-negativnih i gram-pozitivnih bakterija, odnosno zbog postojanja debelog célijskog zida koji kod potonjih štiti célijsku membranu od dejstva jona srebra, niže vrednosti zona inhibicije za ovu grupu bakterija u skladu su sa očekivanjima.

ZAKLJUČAK

Okosnica ovog rada bila je primena topoloških odrednica na prethodno kristalografski rešenu strukturu jedinjenja $\{[\text{Ag}(\text{L2})_2]\text{NO}_3\text{xH}_2\text{O}\}n$.

Tokom rendgenske strukturne analize, u obzir je uzet zakon nemeroedralnog bliženjenja i struktura je utačnjena sa otežinjenim faktorom pouzdanosti $wR = 0,1097$.

Topološka analiza je potvrdila da je ispitivano jedinjenje metaloorganska mreža topologije **dia** kod koje se javila petostruka interpenetracija u pravcu [100].

Ispitivanje susceptibilnosti patogena na dejstvo posmatrane metaloorganske mreže ukazalo je da je ista biološki aktivna.

LITERATURA

- Alberts et al. (2015) *Molecular Biology of the Cell*. New York: Garland Science
- Alexandrov et al. (2011) Underlying nets in three-periodic coordination polymers: Topology, taxonomy and prediction from a computer-aided analysis of the Cambridge Structural Database. *CrystEngComm*, **13**: 3947–3958
- Allendorf M.D, Stavila V. (2015) Crystal engineering, structure-function relationships, and the future of metal-organic frameworks. *CrystEngComm*, **17**; 229–246
- Als-Nielsen J, McMorrow D. (2011) *Elements of Modern X-Ray Physics*, 2nd ed. Chichester: John Wiley & Sons
- Batten S.R. (2010) Topology and interpenetration, in L.R. MacGillivray (ed.) *Metal-Organic Frameworks – Design and Application*. Hoboken: John Wiley & Sons
- Batten S.R. et al. (2013) Terminology of metal-organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013). *Pure and Applied Chemistry*, **85**(8): 1715–1724
- Blatov V.A, Proserpio D.M. (2011) Periodic-graph approaches in crystal structure prediction, in A.R. Oganov (ed.) *Modern Methods of Crystal Structure Prediction*. Weinheim: Wiley-VCH
- Blatov V.A, Shevchenko A.P, Proserpio D.M. (2014) Applied topological analysis of crystal structures with the program package ToposPro. *Crystal Growth & Design*, **14**: 3576–3586
- Boltjanskij V.G, Jefremovič J.A. (1984) *Očigledna topologija*. Beograd: Zavod za udžbenike i nastavna sredstva
- Bonneau C. et al. (2018) Deconstruction of crystalline networks into underlying nets: Relevance for terminology guidelines and crystallographic databases. *Crystal Growth & Design*, **18**: 3411–3418
- Butova et al. (2016) Metal-organic frameworks: Structure, properties, methods of synthesis and characterization. *Russian Chemical Reviews*, **85**: 280–307
- Bykov G.V. (1962) On the origin of the theory of chemical structure. *Journal of Chemical Education*, **39**(5): 220–224
- Chopra I. (2007) The increasing use of silver-based products as antimicrobial agents: A useful development or a cause for concern? *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, **59**: 587–590
- Chung S.J, Hahn T, Klee W.E. (1984) Nomenclature and generation of three-periodic nets: The vector method. *Acta Crystallographica*, **A40**: 42–50

Clark R.C, Reid J.S. (1995) The analytical calculation of absorption in multifaced crystals. *Acta Crystallographica*, **A51**: 887–897

Clegg W. (2015) *X-Ray Crystallography*. Oxford: Oxford University Press

Crum Brown A. (1864) On the theory of isomeric compounds. *Transactions of the Royal Society of Edinburgh*, **23**: 707–719

Delgado-Friedrichs O, O'Keeffe M, Yaghi O.M. (2003) Three-periodic nets and tilings: Regular and quasiregular nets. *Acta Crystallographica*, **A59**: 22–27

Delgado-Friedrichs O, O'Keeffe M. (2005) Crystal nets as graphs: Terminology and definitions. *Journal of Solid State Chemistry*, **178**: 2480–2485

Delgado-Friedrichs O. et al. (2017) Crystal structures as periodic graphs: the topological genome and graph databases. *Structural Chemistry*, **28**: 39–44

Dunitz J.D. (1996) *X-Ray Analysis and the Structure of Organic Molecules*. Basel: VCH

Eon JG. (2015) Topological features in crystal structures: A quotient graph assisted analysis of underlying nets and their embeddings. *Acta Crystallographica*, **A72**: 268–293

European Committee on Antimicrobial Susceptibility Testing EUCAST (2016) Organisms and agents without breakpoints, published May 2016,
http://www.eucast.org/fileadmin/src/media/PDFs/EUCAST_files/QC/v_8.0_EUCAST_Q_C_tables_routine_and_extended_QC.pdf

European Committee on Antimicrobial Susceptibility Testing EUCAST (2018) Routine and extended internal quality control for MIC determination and disk diffusion as recommended by EUCAST, valid from January 2018,
http://www.eucast.org/fileadmin/src/media/PDFs/EUCAST_files/General_documents/Organisms_and_agents_without_breakpoints_20160626.pdf

Farrugia L.J. (2012) WinGX and ORTEP for Windows: An update. *Journal of Applied Crystallography*, **45**: 849–854

Gómez C.P, Jacobson R.A. (2012) Single-crystal X-ray structure determination, in E.N. Kaufmann (ed.) *Characterization of Materials*, volumes 1 and 2. Hoboken: John Wiley & Sons

Gutman I. (2003) *Uvod u hemijsku teoriju grafova*. Kragujevac: Prirodno-matematički fakultet

- Harary F. (1969) *Graph Theory*, 2nd edn. Boca Raton: CRC Press
- Hudzicki J. (2009) Kirby-Bauer disk diffusion susceptibility test protocol. *American Society for Microbiology*, published December 2009,
<http://www.asmscience.org/content/education/protocol/protocol.3189>
- International Union of Crystallography IUCr (2018) Details of checkCIF/PLATON tests, *IUCr Journals Online*, viewed in September 2018,
<https://journals.iucr.org/services/cif/datavalidation.html>
- Karanović Lj, Poleti D. (2003) *Rendgenska struktorna analiza*. Beograd: Zavod za udžbenike i nastavna sredstva
- Katić M, Novakov P. (2018) Prevodenje naučno-tehničke terminologije sa engleskog na srpski uz pomoć odgovarajućih prevodnih postupaka, u XXIV skup Trendovi razvoja – digitalizacija visokog obrazovanja, Kopaonik
- Klee W.E. (2004) Crystallographic nets and their quotient graphs. *Crystal Research and Technology*, **39**(11): 959–968
- Klisurić et al. (2017) Silver(I)-based metal-organic frameworks with potential antimicrobial properties, in S. Zarić (ed.) in *24th Conference of the Serbian Crystallographic Society*. Novi Sad: Serbian Crystallographic Society
- Klisurić O. (2007) Vodonične veze, struktura i biofizički aspekti mehanizma aktivnosti steroidinih hormona – androgena i antiandrogena, doktorska disertacija. Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad
- Kronvall G. (2000) MIC determination of fusidic acid and of ciproflaxacin using multidisk diffusion test. *Clinical Microbiology and Infection*, **6**: 483–489
- Ladd M, Palmer R. (2003) *Structure Determination by X-Ray Crystallography*, 4th edn. New York: Kluwer Academic
- Lemire J.A, Harrison J.J, Turner R.J. (2013) Antimicrobial activity of metals: Mechanisms, molecular targets and application. *Nature Reviews Microbiology*, **11**(6): 371–384
- Macrae P.R. et al. (2006) MERCURY: Visualization and analysis of crystal structures. *Journal of Applied Crystallography*, **39**: 453–457
- Maksimović Z, Rifatbegović M. (2015) *Osnovni principi kliničke bakteriologije*. Sarejevo: Veterinarski fakultet
- Massa W. (2004) *Crystal Structure Determination*, 2nd ed. Berlin: Springer-Verlag
- Messerschmidt A. (2007) *X-Ray Crystallography of Biomacromolecules – A Practical Guide*. Weinheim: Wiley-VCH

- Müller P. (ed.) (2006) *Crystal Structure Refinement – A Crystallographer's Guide to SHELXL*, International Union of Crystallography monographs on crystallography. Oxford: Oxford University Press
- O'Keeffe M, Yaghi O.M. (2012) Deconstructing the crystal structures of metal-organic frameworks and related materials into their underlying nets. *Chemical Reviews* **112**: 675–702
- O'Keeffe M. (2009) Design of MOFs and intellectual content in reticular chemistry: A personal view. *Chemical Society Reviews*, **38**: 1215–1217
- O'Keeffe M. et al. (2008) The Reticular Chemistry Structure Resource (RCSR) database of, and symbols for, crystal nets. *Accounts of Chemical Research*, **41**(12): 1782–1789
- Öhrström L. (2015) Let's talk about MOFs – Topology and terminology of metal-organic frameworks and why we need them. *Crystals*, **5**: 154–162
- Øien-Ødegaard et al. (2017) Pitfalls in metal-organic framework crystallography: Towards more accurate crystal structures. *Chemical Society Reviews*, **46**: 4867–4876
- Oxford Diffraction (2008) CrysAlis CCD and CrysAlis RED versions 1.171. Abingdon: Oxford Diffraction
- Parsons S. (2003) Introduction to twinning. *Acta Crystallographica*, **D59**: 1995–2003
- Petrović D.M, Lukić S.R. (2000) *Eksperimentalna fizika kondenzovane materije*. Novi Sad: Prirodno-matematički fakultet
- Petrović V. (1998) *Teorija grafova*. Novi Sad: Prirodno-matematički fakultet
- Roca S. (2017) Karakterizacija srebrovih(I) kompleksa s monohalogen i dihalogen derivatima piridina u otopini i čvrstom stanju, doktorska disertacija. Sveučilište u Zagrebu, Zagreb
- Rouvray D.H. (1991) The origins of chemical graph theory, in Bonchev D, D.H. Rouvray (eds.) *Chemical Graph Theory: Introduction and Fundamentals*. Singapore: Abacus Press
- Sheldrick G.M. (2015) Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallographica*, **C71**: 3–8
- Spek A. (2009) Structure validation in chemical crystallography. *Acta Crystallographica*, **D65**: 148–155
- Šukilović T, Vukmirović S. (2015) *Geometrija za informatičare*. Beograd: Matematički fakultet
- Sunada T. (2012) Lecture on topological crystallography. *Japanese Journal of Mathematics*, **7**(1): 1–39

Thimm G. (2008) A graph theoretical approach to the analysis, comparison and enumeration of crystal structures, doctoral thesis. Johann Wolfgang Goethe University, Frankfurt

Thimm G. (2009) Crystal topologies – the achievable and inevitable symmetries. *Acta Crystallographica*, **A65**: 213–226

Tranchemontage et al. (2009) Secondary building units, nets and bonding in the chemistry of metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, **38**: 1257–1283

Van der Sluis P, Spek A.L. (1990) BYPASS: An effective method for the refinement of crystal structures containing disordered solvent regions. *Acta Crystallographica*, **A46**: 194–201

Vukomanović M. S. (2011) Kontrolisano oslobođanje antibiotika iz nanosfera poli(D,L-laktid-koglikolid)/hidroksiapatita sintetisanih u ultrazvučnom polju, doktorska disertacija. Univerzitet u Beogradu, Beograd

Warren B.E. (1990) *X-Ray Diffraction*. New York: Dover

Wyszogrodzka et al. (2016) Metal-organic frameworks: Mechanisms of antibacterial action and potential applications. *Drug Discovery Today*, **21**(6): 1009–1018

Yaghi O.M. et al. (2003) Reticular synthesis and the design of new materials. *Nature*, **423**: 705–714

BIOGRAFIJA

Ivana Marjanović je studije fizike na Prirodno-matematičkom fakultetu upisala 2006. godine kao svršeni maturant novosadske gimnazije „Jovan Jovanović Zmaj“. Učestvujući u radu Petničke meteorske grupe, tokom prethodnih četrnaest godina okušavala se u bivanju astronomom amaterom. U osnovnoj školi u rodnom Čelarevu dve godine je predavala fiziku.

Sklona je prokrastinaciji i poslastiniciji. Kad god rečenična konstrukcija to dozvoli, bira infinitiv umesto dakanja.

PRILOG

Tabela 5 Koordinate atoma ($\times 10^4$) i ekvivalentni izotropni parametri pomeranja ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) za jedinjenje 4

	x	y	z	U(eq)
Ag(1)	3648(1)	7158(1)	7387(1)	51(1)
N(5)	8467(6)	5321(4)	9294(3)	42(1)
N(6)	8553(6)	9365(4)	5547(3)	45(1)
N(8)	-2929(6)	5410(5)	5423(3)	56(1)
N(9)	3956(7)	2318(5)	8149(4)	57(1)
N(1)	5608(7)	5801(5)	8078(4)	63(1)
N(7)	582(7)	8876(5)	9763(4)	67(2)
O(3)	5180(7)	2449(6)	8938(4)	97(2)
N(2)	5968(7)	8468(6)	6600(4)	71(2)
C(7)	10763(8)	9846(7)	6048(4)	48(1)
C(1)	6932(7)	5555(5)	8628(4)	46(1)
C(6)	9852(8)	4566(7)	8966(4)	45(1)
C(8)	7873(8)	10136(7)	4721(4)	47(1)
OW1	-1669(13)	2033(8)	6784(4)	107(2)
N(4)	631(7)	6285(6)	6328(4)	82(2)
C(5)	8080(8)	5103(6)	10324(4)	42(1)
O(2)	4497(8)	2155(6)	7349(4)	103(2)
C(2)	7187(8)	8903(6)	6127(4)	50(1)
O(1)	2161(7)	2379(6)	8166(4)	106(2)
C(4)	-1013(8)	5877(6)	5905(4)	54(1)
N(3)	2570(9)	8260(7)	8557(4)	86(2)
C(11)	-3666(9)	5881(8)	4456(5)	60(2)
C(12)	-4077(9)	4123(7)	5622(6)	64(2)
C(3)	1677(9)	8587(6)	9109(5)	62(2)
C(9)	-1614(9)	8959(8)	9422(6)	69(2)
C(10)	1641(10)	9650(7)	10706(5)	68(2)

Tabela 6 Dužine veza [\AA] i uglovi[$^\circ$] za jedinjenje 4

Ag(1)-N(4)	2.247(5)
Ag(1)-N(2)	2.255(5)
Ag(1)-N(3)	2.259(6)
Ag(1)-N(1)	2.269(5)
N(5)-C(1)	1.317(6)
N(5)-C(6)	1.471(6)
N(5)-C(5)	1.475(6)
N(6)-C(2)	1.321(6)
N(6)-C(8)	1.468(6)
N(6)-C(7)	1.478(6)
N(8)-C(4)	1.307(6)
N(8)-C(12)	1.455(8)
N(8)-C(11)	1.457(7)
N(9)-O(3)	1.212(6)
N(9)-O(2)	1.221(6)
N(9)-O(1)	1.218(5)
N(1)-C(1)	1.136(6)
N(7)-C(3)	1.316(7)
N(7)-C(9)	1.481(8)
N(7)-C(10)	1.477(8)
N(2)-C(2)	1.141(6)
C(7)-C(8)#1	1.495(7)
C(7)-H(7B)	0.93(5)
C(7)-H(7A)	1.01(6)
C(6)-C(5)#2	1.502(7)
C(6)-H(6A)	0.86(5)
C(6)-H(6B)	0.91(5)
C(8)-H(8A)	0.85(5)
C(8)-H(8B)	0.99(6)
OW1-HW1A	0.74(7)
OW1-HW1B	0.88(8)
N(4)-C(4)	1.127(6)
C(5)-H(5B)	0.90(5)
C(5)-H(5A)	0.96(5)
N(3)-C(3)	1.129(7)
C(11)-C(12)#3	1.490(8)

C(11)-H(11B)	1.05(6)
C(11)-H(11A)	0.87(7)
C(12)-H(12A)	1.03(7)
C(12)-H(12B)	0.82(7)
C(9)-C(10) #4	1.491(10)
C(9)-H(9B)	1.14(5)
C(9)-H(9A)	1.01(7)
C(10)-H(10A)	1.04(5)
C(10)-H(10B)	1.07(6)

N(4)-Ag(1)-N(2)	111.5(2)
N(4)-Ag(1)-N(3)	102.3(2)
N(2)-Ag(1)-N(3)	112.5(2)
N(4)-Ag(1)-N(1)	118.2(2)
N(2)-Ag(1)-N(1)	100.54(18)
N(3)-Ag(1)-N(1)	112.3(2)
C(1)-N(5)-C(6)	118.8(4)
C(1)-N(5)-C(5)	117.5(4)
C(6)-N(5)-C(5)	114.5(4)
C(2)-N(6)-C(8)	117.1(4)
C(2)-N(6)-C(7)	116.7(4)
C(8)-N(6)-C(7)	114.5(4)
C(4)-N(8)-C(12)	119.7(5)
C(4)-N(8)-C(11)	120.8(5)
C(12)-N(8)-C(11)	115.4(5)
O(3)-N(9)-O(2)	121.5(5)
O(3)-N(9)-O(1)	118.3(6)
O(2)-N(9)-O(1)	120.2(5)
C(1)-N(1)-Ag(1)	153.9(5)
C(3)-N(7)-C(9)	120.0(5)
C(3)-N(7)-C(10)	120.6(5)
C(9)-N(7)-C(10)	114.4(5)
C(2)-N(2)-Ag(1)	166.4(5)
N(6)-C(7)-C(8) #1	108.5(4)
N(6)-C(7)-H(7B)	108(3)
C(8) #1-C(7)-H(7B)	109(3)
N(6)-C(7)-H(7A)	110(3)
C(8) #1-C(7)-H(7A)	116(3)

H(7B)-C(7)-H(7A)	105(4)
N(1)-C(1)-N(5)	177.1(6)
N(5)-C(6)-C(5)#2	108.9(4)
N(5)-C(6)-H(6A)	110(3)
C(5)#2-C(6)-H(6A)	113(3)
N(5)-C(6)-H(6B)	106(3)
C(5)#2-C(6)-H(6B)	107(3)
H(6A)-C(6)-H(6B)	112(4)
N(6)-C(8)-C(7)#1	108.9(4)
N(6)-C(8)-H(8A)	108(4)
C(7)#1-C(8)-H(8A)	105(4)
N(6)-C(8)-H(8B)	111(3)
C(7)#1-C(8)-H(8B)	109(3)
H(8A)-C(8)-H(8B)	115(5)
HW1A-OW1-HW1B	132(9)
C(4)-N(4)-Ag(1)	170.4(6)
N(5)-C(5)-C(6)#2	108.6(4)
N(5)-C(5)-H(5B)	106(4)
C(6)#2-C(5)-H(5B)	107(4)
N(5)-C(5)-H(5A)	104(3)
C(6)#2-C(5)-H(5A)	109(3)
H(5B)-C(5)-H(5A)	121(4)
N(2)-C(2)-N(6)	177.4(7)
N(4)-C(4)-N(8)	179.2(8)
C(3)-N(3)-Ag(1)	165.2(6)
N(8)-C(11)-C(12)#3	108.9(5)
N(8)-C(11)-H(11B)	112(4)
C(12)#3-C(11)-H(11B)	112(3)
N(8)-C(11)-H(11A)	109(4)
C(12)#3-C(11)-H(11A)	117(4)
H(11B)-C(11)-H(11A)	98(5)
N(8)-C(12)-C(11)#3	109.0(6)
N(8)-C(12)-H(12A)	114(4)
C(11)#3-C(12)-H(12A)	111(4)
N(8)-C(12)-H(12B)	111(5)
C(11)#3-C(12)-H(12B)	110(4)
H(12A)-C(12)-H(12B)	101(6)
N(3)-C(3)-N(7)	175.8(8)

N(7)-C(9)-C(10)#4	108.6(5)
N(7)-C(9)-H(9B)	106(3)
C(10)#4-C(9)-H(9B)	119(3)
N(7)-C(9)-H(9A)	109(4)
C(10)#4-C(9)-H(9A)	95(4)
H(9B)-C(9)-H(9A)	119(5)
N(7)-C(10)-C(9)#4	109.3(6)
N(7)-C(10)-H(10A)	116(3)
C(9)#4-C(10)-H(10A)	99(3)
N(7)-C(10)-H(10B)	103(3)
C(9)#4-C(10)-H(10B)	102(3)
H(10A)-C(10)-H(10B)	126(4)

Simetrijski preobražaji:

#1 -x+2,-y+2,-z+1 #2 -x+2,-y+1,-z+2 #3 -x-1,-y+1,-z+1 #4 -x,-y+2,-z+2

Tabela 7 Anizotropni parametri pomeranja ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) za jedinjenje 4

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Ag(1)	36(1)	66(1)	51(1)	11(1)	4(1)	12(1)
N(5)	39(2)	53(3)	36(2)	6(2)	2(2)	21(2)
N(6)	37(2)	56(3)	44(2)	12(2)	12(2)	13(2)
N(8)	40(2)	57(3)	59(3)	7(2)	-15(2)	5(2)
N(9)	42(2)	55(3)	67(3)	-2(3)	8(2)	0(2)
N(1)	59(3)	76(4)	58(3)	12(3)	-4(2)	35(3)
N(7)	62(3)	67(4)	76(4)	-25(3)	1(3)	31(3)
O(3)	77(3)	116(5)	79(3)	-3(3)	-22(3)	13(3)
N(2)	54(3)	85(4)	74(4)	29(3)	25(3)	7(3)
C(7)	42(3)	63(4)	40(3)	10(3)	4(2)	17(3)
C(1)	45(3)	45(3)	48(3)	3(2)	6(2)	13(2)
C(6)	45(3)	60(4)	34(3)	2(3)	9(2)	19(3)
C(8)	34(3)	62(4)	48(3)	11(3)	8(2)	17(3)
OW1	109(5)	164(7)	71(4)	-9(4)	7(4)	86(5)
N(4)	47(3)	84(5)	93(4)	6(3)	-26(3)	3(3)
C(5)	39(3)	54(4)	37(3)	3(2)	8(2)	20(3)
O(2)	89(3)	145(6)	80(4)	-8(3)	40(3)	20(3)
C(2)	47(3)	50(4)	55(3)	10(3)	12(2)	11(3)
O(1)	52(3)	155(6)	114(4)	-20(4)	15(3)	32(3)
C(4)	41(3)	55(4)	60(4)	0(3)	-6(2)	11(3)
N(3)	85(4)	119(6)	69(4)	-5(4)	23(3)	48(4)
C(11)	49(3)	65(5)	55(4)	10(3)	-7(3)	1(3)
C(12)	50(3)	60(5)	70(4)	16(4)	-16(3)	12(3)
C(3)	67(4)	53(4)	68(4)	-1(3)	10(3)	22(3)
C(9)	56(3)	71(5)	68(5)	-17(4)	1(3)	2(3)
C(10)	64(4)	85(6)	55(4)	-10(3)	-8(3)	34(4)

Tabela 8 Koordinate atoma vodonika ($\times 10^4$) i ekvivalentni izotropni parametri pomeranja ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) za jedinjenje 4

	x	y	z	U(eq)
H(6A)	9250(70)	3750(50)	8930(30)	27(13)
H(8A)	6660(80)	9730(50)	4430(40)	48(15)
H(6B)	10100(70)	4850(50)	8360(40)	42(14)
H(7B)	11070(70)	9270(50)	6530(40)	50(15)
H(5B)	7370(80)	5690(60)	10460(40)	56(16)
H(7A)	10940(80)	10700(60)	6440(40)	57(16)
H(8B)	7990(80)	11040(60)	4970(40)	65(18)
H(5A)	7480(70)	4180(50)	10320(30)	38(13)
H(10A)	870(70)	9500(50)	11310(40)	49(15)
H(11B)	-3410(90)	5340(70)	3860(50)	80(20)
H(9B)	-2550(70)	8400(50)	9970(40)	53(15)
H(9A)	-2040(100)	8680(70)	8680(60)	100(20)
H(11A)	-2820(90)	6620(70)	4380(50)	80(20)
H(10B)	3260(90)	9670(60)	10720(40)	73(18)
H(12A)	-3890(100)	3380(80)	5160(50)	90(20)
H(12B)	-3610(90)	3910(60)	6180(50)	70(20)
HW1A	-570(110)	2300(80)	7030(60)	80(30)
HW1B	-2860(140)	2060(90)	6970(70)	150(40)

Tabela 9 Torzionalni uglovi [$^{\circ}$] za jedinjenje 4.

C(2)-N(6)-C(7)-C(8)#1	159.6(5)
C(8)-N(6)-C(7)-C(8)#1	-58.2(7)
C(1)-N(5)-C(6)-C(5)#2	155.8(5)
C(5)-N(5)-C(6)-C(5)#2	-58.3(7)
C(2)-N(6)-C(8)-C(7)#1	-159.5(5)
C(7)-N(6)-C(8)-C(7)#1	58.5(7)
C(1)-N(5)-C(5)-C(6)#2	-155.5(5)
C(6)-N(5)-C(5)-C(6)#2	58.1(7)
C(4)-N(8)-C(11)-C(12)#3	-145.5(6)
C(12)-N(8)-C(11)-C(12)#3	57.0(9)
C(4)-N(8)-C(12)-C(11)#3	145.2(6)
C(11)-N(8)-C(12)-C(11)#3	-57.1(9)
C(3)-N(7)-C(9)-C(10)#4	-97.4(7)
C(10)-N(7)-C(9)-C(10)#4	57.7(9)
C(3)-N(7)-C(10)-C(9)#4	96.8(7)
C(9)-N(7)-C(10)-C(9)#4	-58.0(9)

Simetrijski preobražaji:

#1 -x+2,-y+2,-z+1 #2 -x+2,-y+1,-z+2 #3 -x-1,-y+1,-z+1
#4 -x,-y+2,-z+2

Tabela 10 Geometrijski parametri vodoničnih veza [\AA and $^{\circ}$].za jedinjenje 4

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	\angle (DHA)
OW1-HW1A...O1 ¹ 1: -1+x,y,z	0.84(7)	2.16(8)	2.837(9)	154(8)
OW1-HW1B...O2 ¹ 1: -1+x,y,z	0.88(10)	1.94(10)	2.823(10)	178(12)

UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

Redni broj:

RBR

Identifikacioni broj:

IBR

Tip dokumentacije:

Monografska dokumentacija

TD

Tip zapisa:

Tekstualni štampani materijal

TZ

Vrsta rada:

Diplomski rad

VR

Autor:

Ivana Marjanović

AU

Mentor:

Prof. dr Olivera Klisurić

MN

Naslov rada:

Strukturna analiza metaloorganske mreže sa srebrom

NR

Jezik publikacije:

srpski (latinica)

JP

Jezik izvoda:

srpski/engleski

JI

Zemlja publikovanja:

Srbija

ZP

Uže geografsko područje:

Vojvodina

UGP

Godina:

2018.

GO

Izdavač:

Autorski reprint

IZ

Mesto i adresa:

Prirodno-matematički fakultet, Trg Dositeja Obradovića 4, Novi Sad

MA

Fizički opis rada:

Poglavlja 4; strana 61; literaturnih odrednica 70; slika 31; tabela 10

FO

Naučna oblast:

Fizika

NO

Naučna disciplina:

Kristalografija

ND

Predmetna odrednica/ ključne reči:

Rendgesna strukturna analiza; metaloorganske mreže; mofovi; topologija; teorija grafova;

PO

Čuva se:

Biblioteka departmana za fiziku, PMF-a u Novom Sadu

ČU

Važna napomena:

nema

VN

Izvod:

IZ

Nakon ispitivanja strukture sintetisanog jedinjenja, ustanovljeni su njegova grada, parametri elementarne ćelije, prostorna grupa, kao i geometrijski parametri veza. Topološka analiza dala je osnovnu mrežu, a ispitivanje susceptibilnosti patogena na dejstvo metaloorganske potvrđilo je njenu biološku aktivnost.

Datum prihvatanja teme od NN

veća:

19.09.2018.

DP

Datum odbrane:

DO

25.09.2018.

Članovi komisije:

KO

Predsednik:

Prof. dr Svetalana Lukić-Petrović

član:

Prof. dr Nenad Filipović, Poljoprivredni fakultet Univerziteta u Beogradu

član:

Prof. dr Olivera Klisurić

UNIVERSITY OF NOVI SAD
FACULTY OF SCIENCE AND MATHEMATICS

KEY WORDS DOCUMENTATION

Accession number:

ANO

Identification number:

INO

Document type:

Monograph publication

DT

Type of record:

Textual printed material

TR

Content code:

Final paper

CC

Author:

Ivana Marjanović

AU

Mentor/comentor:

Prof. dr Olivera Klisurić

MN

Title:

Structural analysis of silver-based metal-organic framework

TI

Language of text:

Serbian (Latin)

LT

Language of abstract:

English

LA

Country of publication:

Serbia

CP

Locality of publication:

Vojvodina

LP

Publication year:

2018

PY

Publisher:

Author's reprint

PU

Publication place:

Faculty of Science and Mathematics, Trg Dositeja Obradovića 4,
Novi Sad

PP

Physical description:

Chapters 4; pages 61; references 70; figures 31; tables 10

PD

Scientific field:

Physics

SF

Scientific discipline:

Crystallography

SD

Subject/ Key words:

Single-crystal X-ray diffraction; metal-organic framework; MOF;
topology; graph theory

UC

Holding data:

Library of Department of Physics, Trg Dositeja Obradovića 4

HD

Note:

none

N

Abstract:

AB

Single-crystal X-ray diffraction on the observed compound gave its unit cell parameters, space group, as well as geometric parameters of the chemical bonds. Underlying net of the crystal was obtained through topological analysis. Antimicrobial activity of the examined silver-based metal-organic framework was evaluated against several pathogens.

Accepted by the Scientific Board:

ASB

19.09.2018.

Defended on:

DE

25.09.2018.

Thesis defend board:

DB

President:

Prof. dr Svetlana Lukić-Petrović

Member:

Prof. dr Nenad Filipović, Faculty of Agriculture, University of Belgrade

Member:

Prof. dr Olivera Klisurić