

Strukture kristala - odabrana poglavlja iz kristalografije i njena multidisciplinarnost

Ljiljana Karanović



Дигитални репозиторијум Рударско-геолошког факултета Универзитета у Београду

[ДР РГФ]

Strukture kristala - odabrana poglavlja iz kristalografije i njena multidisciplinarnost | Ljiljana Karanović | | 2024 | |

<http://dr.rgf.bg.ac.rs/s/repo/item/0008674>

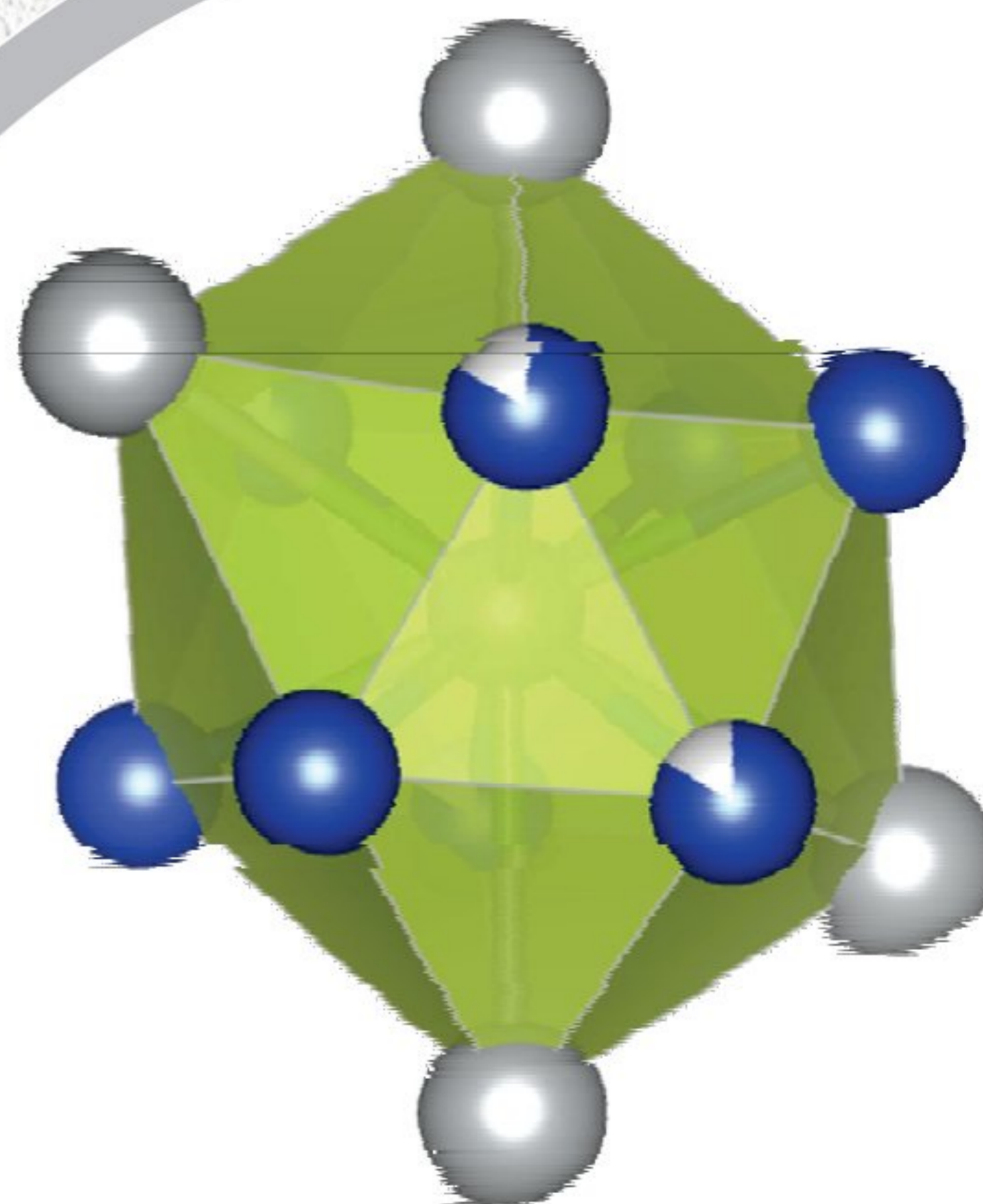


Ljiljana Karanović

STRUKTURE KRISTALA

Odabrana poglavlja iz kristalografije
i njena multidisciplinarnost

Beograd, 2024.

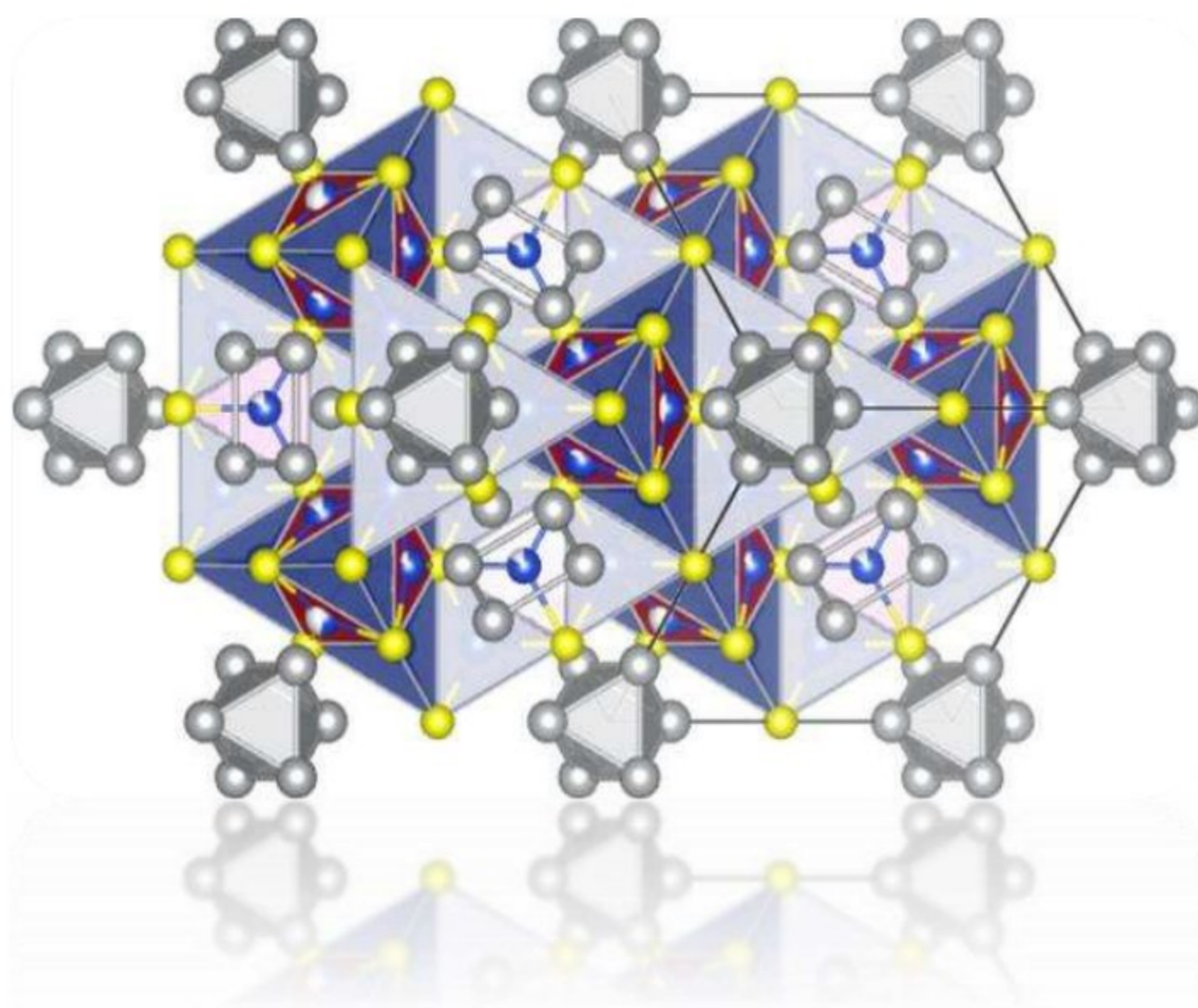


Univerzitet u Beogradu
Rudarsko-geološki fakultet

Strukture kristala

Odabrana poglavlja iz kristalografije
i njena multidisciplinarnost

Ljiljana Karanović



Beograd, 2024.

Dr Ljiljana Č. Karanović, prof. emerita

**STRUKTURE KRISTALA – Odabrana poglavlja
iz kristalografije i njena multidisciplinarnost**

Urednica:

Dr Danica Batočanin, red. prof.

Recenzenti:

Dr Aleksandar Kremenović, red. prof.

Dr Sabina Kovač, docent

Izdavač:

Univerzitet u Beogradu - Rudarsko-geološki fakultet

11000 Beograd, Đušina 7, Telefon 011/3219-101, Telefaks 011/3235-539

Za izdavača:

Dekanica Rudarsko-geološkog fakulteta – Dr Biljana Abolmasov, red. prof.

Štampa:

Dosije studio, Beograd

Tiraž: 100 primeraka

ISBN 978-86-7352-399-6

Odobreno za štampu od strane Nastavno - naučnog veća Rudarsko-geološkog fakulteta Univerziteta u Beogradu odlukom br. 8/13 od 4. marta 2024. godine.

Dejanu

Bolje je voleti i izgubiti, nego nikada ne voleti.

iz poeme A. L. Tenisona **U sećanju**
(*Alfred Lord Tennyson's poem **In Memoriam***)

PREDGOVOR

Ova knjiga posvećena je temama kao što su multidisciplinarnost kristalografije, opis kristalnih struktura i njihova klasifikacija. Veliki deo materijala je namenjen studentima hemije i fizike čvrstog stanja, mineralogije i nauke o materijalima, koji žele da obogate i prodube svoje znanje, pomere granice svog razumevanja spomenutih disciplina i da unaprede i prošire vidike cele naučne zajednice. Predstavljajući značaj kristalografije kao nauke i njenih naučnih dostignuća, u ovoj knjizi pokušano je da se kristalografija približi široj populaciji, a pre svega onim istraživačima i studentima prirodnih nauka koji koriste njene rezultate, a nisu kristalografi. Tekst je namenjen svima koji se bave struktura malih molekula i svojstvima polikristalnih materijala, kako prirodnih tako i veštačkih. Prikazan je sažet pregled publikovanih kristalografskih radova u čijoj sam izradi učestvovala u periodu od 1975. do 2023. godine, a dati su i literaturni podaci za čitaoce koji su zainteresovani za detaljnija istraživanja. Pregled publikacija, njihovi identifikacioni brojevi DOI (engl. *Digital Object Identifier*), evidencioni brojevi u kristalografskim bazama CCDC, COD ili ICSD i najvažniji rezultati dati su u obliku tabele na kraju svakog poglavlja, a spisak opisanih radova dat je na kraju u Dodatku, hronološki. Redni brojevi u spisku odgovaraju onima u tabelama na kraju poglavlja.

U prva četiri poglavlja objašnjeni su neki osnovni pojmovi kako bi se lakše pratio ostali tekst. Peto, šesto i sedmo poglavlje obuhvataju strukture organskih, koordinacionih i hibridnih organsko-neorganskih jedinjenja. Osmo i deveto poglavlje posvećeni su kako rendgenskoj strukturnoj analizi tako i rendgenskoj analizi polikristalnih uzoraka oksida, oksosoli, sulfida, sulfosoli i srodnih jedinjenja. Deseto poglavlje uključuje pregled najznačajnijih rezultata ispitivanja metala i legura, jedanaesto je posvećeno staklu, a dvanaesto cementima, kao starim, i geopolimerima, kao novim perspektivnim građevinskim materijalima. Osnovni podaci o strukturama dati su tabelarno. Tabele sadrže i podatke o publikacijama

i bazama podataka u kojima su podaci dostupni na internetu. Knjiga završava trinaestim poglavljem u kojem su dati neki relevantni podaci o kristalografskom softveru i bazama podataka.

Posebnu zahvalnost za pregled rukopisa ove knjige i za izuzetne savete dugujem dr Zori Popović, penzionisanoj redovnoj profesorki u trajnom zvanju, vrhunskom naučniku iz neorganske hemije na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu i dr Tončiju Balić-Žuniću, vanrednom profesoru mineralogije i kristalografije na Departmanu za geonauke i upravljanje prirodnim resursima Univerziteta u Kopenhagenu. Za kritički pregled rukopisa pre objavljivanja veliko hvala mojim bivšim studentima i saradnicima dr Aleksandru Kremenoviću, red. prof. mineralogije i kristalografije na Rudarsko-geološkom fakultetu Univerziteta u Beogradu, dr Tamari Đorđević, višem istraživaču i predavaču na Insitutu za mineralogiju i kristalografiju Univerziteta u Beču i dr Sabini Kovač, docentu na Rudarsko-geološkom fakultetu Univerziteta u Beogradu.

Beograd, septembar 2023.

Ljiljana Č. Karanović, prof. emerita
Web of Science Researcher ID: E-9086-2015
ORCID ID: 0000-0001-9534-1315

UVOD

Iako je u kristalografiji kao nauci dodeljeno 29 Nobelovih nagrada¹ do 2014. godine (koju je Generalna skupština Ujedinjenih nacija proglasila Međunarodnom godinom kristalografije), što je više od bilo koje druge naučne discipline, činjenica je da relativno mali broj ljudi zna šta je kristalografija, šta proučava i čime se uopšte bavi. Činjenica je takođe da ne postoji Nobelova nagrada za kristalografiju, pa se zato dodeljuje kao nagrada za hemiju, fiziku i do sada jedanput za medicinu. Kada je mene jedna gospođica pitala šta sam po zanimanju, a ja odgovorila da sam profesor kristalografije, usledilo je pitanje da li ja to proučavam kristalne vaze. Zato i ne samo zato pokušaću u ovom tekstu da dam precizniji odgovor na pitanje šta je to kristalografija i šta to kristalografi rade.

Kako samo ime kaže, kristalografija je nauka koja proučava kristale. Kristali se mogu naći svuda oko nas - od dragog kamenja do snežnih pahuljica, od lekova do kuhinjske soli, od aminokiselina do polipeptida, proteina i virusa. Univerziteti profesora Save Uroševića „Geometrijska kristalografija” iz 1903. i „Fizička kristalografija” iz 1910. godine govore o dugoj tradiciji podučavanja kristalografije u Srbiji. Prvi kurs iz kristalografije na Univerzitetu u Beogradu uveden je na Katedri za mineralogiju i petrografiju gde je konstruisana i prva rendgenska aparatura za kristalografska istraživanja, a ubrzo zatim određena je i prva kristalna struktura minerala cirkona, $ZrSiO_4$ [Krstanović, I. R. „Redetermination of oxygen parameters in zircon ($ZrSiO_4$)”, 1958, *Acta Crystallogr.*, **11**, 896-897].

Kristali su izgrađeni od atoma koji se pravilno ponavljaju u prostoru gradeći strukturu kristala. Najmanje gradivne jedinice strukture nazivaju se jedinične ćelije, koje se kao cigle slažu u trodimenzionalnom (3D) prostoru izgrađujući kristale. Unutar jediničnih ćelija atomi se razmeštaju prema zakonima simetrije. Zbog toga se kristali pojavljuju u raznovrsnim oblicima, koji su hiljadama godina privlačili pažnju zbog svoje spoljašnje lepote. Na svom početku, kristalografija se bavila opisom tih oblika i njihovom simetrijom. Od vremena otkrića rendgenskih zraka 1895. godine i prvih rešenih struktura početkom 20. veka, kristalografija preuzima

primarnu ulogu u tumačenju i boljem razumevanju svojstava neorganskih i organskih jedinjenja, kako prirodnih tako i veštačkih, i u shvatanju osnovnih principa hemijskih, tehnoloških i bioloških procesa. Kristalografske metode, koje su se razvile u toku 20. veka, omogućile su određivanje unutrašnje strukture kristala. Poznavanje strukture veoma je važno hemičarima, fizičarima, mineralozima, biolozima i mnogim drugim naučnicima. Poznavati unutrašnju strukturu nekog jedinjenja znači znati vrstu i položaj svih atoma u jediničnoj ćeliji i njihove međusobne veze. To znanje omogućava ne samo razumevanje svojstava, već i njihovo menjanje i prilagođavanje za određenu namenu i upotrebu. Kristalografija je na taj način dala veliki doprinos u izuzetno značajnom napretku u razvoju i proizvodnji novih savremenih materijala, efikasnijih lekova, itd.¹ Svi farmaceutski proizvodi moraju danas da imaju detaljan opis njihovih kristalnih struktura (kristalografski atest) kako bi se provela kontrola proizvoda i utvrdila saglasnost sa traženim specifikacijama.² Proteini i drugi biološki makromolekuli, uključujući čak i viruse, mogu da kristališu kako bi im se mogla odrediti struktura i sastav. Time se bavi posebna, danas veoma popularna grana kristalografije, koja se naziva „kristalografija makromolekula”.

Moderne kristalografske metode baziraju se na difrakciji rendgenskog, ređe neutronske ili elektronske zračenja. Šta se dešava kada se monokristal ozrači rendgenskim zracima? Kada rendgenski zraci prolaze kroz monokristal, oni međusobno interferiraju (pojačavaju se, slabe ili poništavaju) stvarajući nove talase različitog intenziteta, koji pri izlasku iz kristala odstupaju od pravca upadnog snopa. Kada ovi novi, difraktovani zraci dođu do fotografske ploče ili detektora, oni proizvode difrakcionu sliku koja je karakteristična za svaku vrstu kristala, slično kao što otisak prsta služi za utvrđivanje identiteta čoveka. Dobijeni rezultantni talasi, koji su nastali interferencijom talasa u kristalu i koji se proširuju u svim pravcima oko upadnog snopa, jeste pojava koja u potpunosti zavisi od vrste i položaja atoma u kristalu. Tačke na

¹ Kristalografija i strukturna biologija (špan. *Cristalografía y Biología Estructural, CBE*). LINK: <https://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/index-en.html>

² Aitipamula, S., Vangala V. R. (2017) X-ray crystallography and its role in understanding the physicochemical properties of pharmaceutical cocrystals, *J. Indian Inst. Sci.*, **97(2)**, 227–243. LINK: <https://link.springer.com/article/10.1007/s41745-017-0026-4>

difrakcionoj slici nastaju kao rezultat interakcije različitih talasa koji stižu do detektora. Svaki od ovih rezultujućih talasa karakteriše se svojom amplitudom (intenzitetom) i fazom. Intenziteti na difrakcionoj slici tj. amplitude talasa mogu se relativno lako izmeriti. Međutim, ne postoji jednostavan eksperimentalni postupak za merenje faza talasa. To se u kristalografiji naziva „fazni problem”. Zbog toga proces određivanja unutrašnje strukture kristala nije ni lak ni rutinski posao. Ali, kada se izmere intenziteti svih difraktovanih talasa, kada se „nekako” (ima više različitih metoda) odrede njihove faze, postoji jednostavan način (iako numerički složen i bez računara praktično neizvodiv) koji omogućava da saznamo položaje svih atoma u kristalu, tj. da sagledamo trodimenzionalnu sliku unutrašnje strukture kristala. Kristalna struktura sadrži potpune informacije ne samo o vrsti i položaju atoma, već i o njihovim vibracijama. Lako se mogu izračunati sve vrste geometrijskih parametara, uključujući dužine veza, uglove između veza, torzione uglove, itd. Kristalografskim metodama moguće je razlikovati optičke izomere molekula (levi i desni molekul) koji se odnose kao predmet i njegov odraz u ogledalu ili kao leva i desna ruka. Na prvi pogled čini se da su naše ruke jednake, ali u stvari su veoma različite. Slično se čini da su levi i desni molekuli (stereoizomeri, hiralni molekuli) ili kristali (levi i desni kvarc) isti, ali su začuđujuće različiti, kao što su različita i njihova svojstva. Kada se jednom utvrde odnosi između strukture i svojstava, često je moguće modifikovati strukturu i dizajnirati nove materijale sa specifičnim željenim karakteristikama.

Primarna kristalografska metoda za određivanje strukture jeste difrakcija rendgenskih zraka na monokristalima, koja nosi naziv „rendgenska strukturna analiza”. Kristalografija polikristalnog materijala (praha) postala je krajem 20. i početkom 21. veka takođe veoma moćna kristalografska metoda za ispitivanje struktura monofaznog i polifaznog materijala, koji se ne mogu proučavati metodama monokristala jer su kristali suviše mali. Kristalografske metode praha koriste se u raznim istraživanjima, pre svega u identifikaciji kristalnih faza neke smeše, uključujući forenzičke analize, svojstava polimera i drugih slabo iskristalisanih materijala. Zahvaljujući Ritveldovoj analizi (Hugo Rietveld, 1932-2016, holandski kristalograf po kome je dobila ime), danas je moguće odrediti strukturu i iz difrakcionih podataka polikristalnog

uzorka. Savremeni instrumenti i moderne kristalografske metode omogućavaju proučavanje kristalne strukture širokog spektra materijala, kao što su tečni kristali, vlakna, stakla, kvazikristali, nanokristali, itd. Ukratko, kristalna struktura, koju kristalografija određuje, sadrži najrelevantnije informacije za razumevanje svojstava materijala. Strukture do sada poznatih neorganskih, organskih, metaloorganskih (sadrže interakcije između jona metala i neugljenikovih atoma u organskim strukturama), organometalnih jedinjenja (sadrže bar jednu vezu metal-ugljenik, koji je deo organskog molekula), proteina, enzima, nukleinskih kiselina... dostupne su u specijalizovanim kristalografskim bazama podataka koje se stalno ažuriraju.

Ipak, na pitanje šta rade kristalografi ne može se jednostavno odgovoriti da oni određuju strukture iz difrakcionih podataka na monokristalu ili fazni sastav neke smeše i strukturne parametre pojedinih faza iz difrakcionih podataka na polikristalnom uzorku. Neki kristalografi razvijaju instrumentaciju i softver za prikupljanje, analiziranje i vizualizaciju podataka kao i za prevođenje tih podataka u strukturni model kristala. Drugi pak, održavaju i razvijaju arhivske baze podataka u industrijskim i akademskim institucijama. Neke tipične radne obaveze kristalografa su: sprovoditi laboratorijska istraživanja u kristalografskim laboratorijama, proveravati kvalitet i čistoću sirovina, poluproizvoda i gotovih proizvoda u industrijskim pogonima, identifikovati minerale kako bi se rasvetlili geološki procesi i poremećaji u prirodi izazvani ljudskom aktivnošću, razvijati nove računarske modele i simulacije fizičkih i bioloških procesa, analizirati forenzičke dokaze u krivičnim istragama, analizirati istorijske ili arheološke artefakte, potvrditi autentičnost umetničkog dela, sintetisati kristale za potrebe istraživanja ili proizvodnje, razvijati nove softverske i hardverske mogućnosti za prikupljanje i analizu podataka.³ Kristalografi sarađuju sa stručnjacima u sintezi kristala, u spektralnim i drugim analitičkim tehnikama, pa zato često moraju imati određeni stepen znanja i stručnosti u nekoliko naučnih disciplina kao što su hemija (organska, neorganska, koordinaciona, medicinska, biohemija), fizika i bio-

³ American Chemical Society, ACS, Chemists in the Field of Crystallography, LINK: <https://www.acs.org/content/acs/en/careers/college-to-career/chemistry-careers/cystallography.html>

fizika, mineralogija i biologija, nauka o materijalima, informatika, itd.⁴ Oni koriste svoj multidisciplinarni pristup kako bi se bavili nekim od najizazovnijih pitanja današnje nauke. Kristalografi, na primer, pokušavaju da dobiju uvid u glavne biološke procese na nivou atoma, kao što je ćelijska signalizacija i biologija tumora, a njihov doprinos je izuzetno značajan u proizvodnji pametnih materijala koji se koriste u različitim industrijskim granama, građevinarstvu, itd. U velikoj su meri uključeni u dizajniranje eksperimenata i analizu podataka kako bi razvili precizne modele mnogih bioloških procesa. Napredak i stvaranje novih materijala koji se koriste u medicini, optici, elektronici i drugim tehnologijama zahteva detaljno razumevanje strukture materijala. Osim toga, kristalografi moraju da razumeju osnovne principe kompjuterskog hardvera i softvera kako bi pravilno izračunali i tumačili rezultate. Od kristalografa se može tražiti da razviju nov način pripreme uzoraka, da prilagode svoje instrumente novim aplikacijama ili da se prilagode i stvore nove softverske mogućnosti za rešavanje neobičnih ili teških problema. To zahteva od njih da razumeju problem koji njihove kolege ili klijenti pokušavaju da reše i da osmisle prikupljanje podataka i procedure analiziranja, koje daju tačne i korisne rezultate.

Kristalografi su odigrali suštinsku ulogu u određivanju struktura glavnih proteina virusa SARS-COV-2 koristeći metode rendgenske strukturne analize i krioelektronsku mikroskopiju (*elektronska mikroskopija na niskim temperaturama*). Ovi virusi poseduju genom RNK (ribonukleinske kiseline) oko kojeg je ovojnica karakteristične površine, koja im daje oblik krune (otuda njihov naziv „korona”). Strukturna istraživanja bila su fokusirana na dva ključna virusna proteina: S-glikoprotein („spike” ili šiljasti glikoprotein) i proteazu (enzim sposoban za rezanje drugih proteina). Danas se zna da postoje dve glavne proteaze u SARS-COV-2-virusu i da su mu obe potrebne za razmnožavanje. Pošto je inaktivacija jedne dovoljna da zaustavi infekciju, ubrzano se radi na pronalaženju lekova koji su efikasni u sprečavanju aktivnosti jedne ili druge proteaze. Strukture kompleksa, koji su nastali kada se lek veže za proteaze i zaustavlja njihovu aktivnost, takođe su

⁴ Keen, D.A.(2014) Crystallography and physics, *Phys. Scr.* **89(12)**,
LINK: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0031-8949/89/12/128003>

ispitane kristalografskim metodama. Ulazak virusa u ćeliju čoveka-domaćina zahteva interakciju S-glikoproteina, koji se nalazi na površini virusnih čestica, sa receptorom. Receptor je protein ljudskog organizma nazvan angiotenzin-konvertirajući enzim 2 ili samo ACE2, koji je uobičajen za ćelije u našem respiratornom sistemu i koji se nalazi na membrani inficirane ćelije čoveka, a služi virusu kao ulaz u ćeliju ljudskog organizma. Ova interakcija S-glikoproteina sa receptorom ACE2 dovodi do fuzije virusne ovojnice sa membranom ćelije domaćina, omogućavajući tako virusu da uđe u ćeliju i oslobodi svoj RNK-genom koji će poslužiti za njegovo razmnožavanje. Zahvaljujući rezultatima strukturnih istraživanja precizno je utvrđeno na koji se način ta interakcija odvija, što omogućava da se pronađu bezbedni molekuli tj. lekovi koji blokiraju tu interakciju. Ipak, kao i za grip, razvoj vakcine je najbolji način za kontrolu budućih epidemija. Vakcina deluje tako što obučava naš imunološki sistem da stvara antitela koja prepoznaju virus i isključuju njegovo delovanje pre nego što se on reprodukuje. Na taj način su kristalografija i krioelektronska mikroskopija odigrali ključnu ulogu i postali vitalni alati u borbi protiv pandemije COVID-19 koju je izazvao ovaj virus, a uloga kristalografa u brznoj mobilizaciji njihovih snaga i otvorenom izveštavanju o njihovim rezultatima je neprocenljiva.

Nadam se da je ovaj tekst razjasnio neka pitanja o ovoj moćnoj i prelepoj grani moderne nauke. I izuzetno korisnoj nauci, što dovodi do još jednog povoda za moje pisanje ovog uvoda i cele knjige. Poslednjih godina intenzivirala se rasprava o korisnoj i nekorisnoj ili beskorisnoj nauci što je, blago rečeno, potpuno nelogično. Kako znanje može biti beskorisno? „Znanje je sila, znanje je moć ...” još nas je čika Jova Zmaj učio. To što neki rezultat istraživanja ne može odmah da nađe svoju primenu (i u kratkom vremenskom periodu donese zaradu) u našem svakodnevnom tržišnom životu, ne znači da nije koristan, jer niko ne zna da li će već sutra postati izuzetno važan za razvoj neke privredne grane i celog društva. Svi digitalni računari, na primer, oslanjaju se na binarni sistem jedinica i nula i na logička pravila koja je još 1850. godine postavio engleski matematičar Džordž Bul (George Boole). Da se gospodin Bul vodio logikom korisne (tržišno usmerene i isplative) i beskorisne nauke, pitanje je da li bi otkrio algebarska pravila koja se po njemu nazivaju Bulova algebra i da li bismo

danas imali računare, mobilne telefone i slično. Za društvo i državu, veoma je važno da razvija nauku visokog kvaliteta, kako bi se izbegla savremena intelektualna kolonizacija.

Zbog skupih instrumenata, njihovog održavanja, neophodne hardverske i softverske podrške, kristalografija se svrstava u skupe nauke. Dodatni problem kod nas je što najveći deo finansiranja nauke pada na teret države jer mi nemamo sopstvenih velikih kompanija i industrija koje bi mogle i bile zainteresovane da finansiraju svoje naučne centre, a inostrane kompanije koje investiraju kod nas sva istraživanja obavljaju u svojoj zemlji. Ako se tome doda i odnos države prema nauci (mali procenat izdvajanja iz godišnjeg BDP-a, višegodišnje kašnjenje sa donošenjem pravne regulative o finansiranju nauke, njene primene i adekvatnog sprovođenja), postaje jasno zašto je veliki broj istraživača, uključujući kristalografe, odavno otišao iz Srbije i zašto još uvek odlazi.

Tekst o istorijskom razvoju kristalografije i o aktivnostima savremenih kristalografa u Srbiji može se naći na internet stranici Srpskog kristalografskog društva, na adresi: <https://skd.org.rs>

SADRŽAJ

PREDGOVOR.....	5
UVOD.....	7
SADRŽAJ.....	15
1 Hemijske veze u kristalima.....	19
1.1 Priroda hemijskih veza.....	19
1.1.1 Kesel-Luisova elektronska teorija.....	19
1.1.2 Teorija odbijanja elektronskog para iz valentne ljuske.....	22
1.1.3 Teorija valentne veze.....	23
1.1.4 Teorija molekulskih orbitala.....	26
1.2 Tipovi hemijskih veza.....	28
1.2.1 Jonska veza i jonski kristali.....	28
1.2.2 Kovalentna veza i kovalentni kristali.....	31
1.2.3 Metalna veza i strukture metala.....	39
1.2.4 Vodonične veze i molekulski kristali.....	39
1.2.5 Sekundarne hemijske interakcije.....	46
1.2.6 Hemijske veze, strukture i fizička svojstva.....	50
2 Veličina atoma i koordinacioni broj.....	55
2.1 Radijusi atoma i jona.....	56
2.1.1 Uticaj <i>d</i> -elektrona i teorija kristalnog polja.....	70
2.1.2 Jan-Telerov efekat.....	83
2.1.3 Uticaj kontrakcije lantanoida.....	86
2.1.4 Uticaj slobodnog elektronskog para.....	86
2.1.5 Van der Valsovi radijusi.....	90
3 Koordinacioni poliedri i Polingova pravila.....	92
3.1 Koordinacioni poliedri.....	92
3.2 Polingova pravila.....	109
4 Međuatomska rastojanja.....	119

4.1 Radijusi atoma i međatomska rastojanja	119
4.1.1 Distorzija koordinacionog poliedra	119
4.1.2 Vakancije u strukturi.....	123
4.1.3 Priroda hemijske veze.....	124
4.2 Međatomska rastojanja i valenca veze	124
5 Strukture malih organskih molekula	133
5.1 Strukture jednostavnih heterocikličnih organskih jedinjenja..	142
5.2 Strukture piranokumarina i gvajanolida izolovanih iz biljaka..	145
5.3 Strukture steroida	150
6 Koordinaciona jedinjenja	155
6.1 Strukture kompleksnih jedinjenja bakra(II) i srebra(I)	169
6.2 Strukture kompleksnih jedinjenja kobalta(II) i mangana(III)	182
6.3 Strukture kompleksnih jedinjenja nikla(II) i platine(IV).....	188
7 Organsko-neorganski hibridi	198
7.1 Funkcionalni hibridni materijali.....	198
7.2 Organsko-neorganska hibridna jedinjenja	200
8 Oksidi i oksosoli	205
8.1 Oksidi	205
8.1.1 Kristalne strukture jednostavnih oksida A_mO_n	205
8.1.2 Perovskiti, pirohlori i srodni tipovi struktura	224
8.1.3 Spineli	234
8.2 Oksosoli.....	249
8.2.1 Fosfati i arsenati sa strukturom apatita i aluaudita	252
8.2.2 Arsenati i diarsenati.....	259
8.2.3 Fosfati	266
8.2.4 Vanadati	269
8.2.5 Silikati i borati	272
8.2.6 Volframat i fosfatododekavolframat	285
9 Sulfidi i sulfosoli.....	288

9.1 Deformacije koordinacionih poliedara.....	295
9.1.1 Stepen poliedarske deformacije.....	296
9.1.2 Slobodni elektronski par.....	296
9.1.3 Mešoviti položaj.....	298
9.1.4 Modularne i nemodularne strukture	300
9.2 Strukture sulfida i srodnih jedinjenja.....	310
9.2.1 Binarni i ternarni halkogenidi i arsenidi	311
9.3 Strukture sulfosoli	318
9.3.1 Sulfosoli Pb: kirkkit, robinsonit i kozalit.....	322
9.3.2 Sulfosoli Tl: rebulit, gabrijelit i $Tl_3Ag_3(As/Sb)_2S_6$	327
9.3.3 Sulfosoli Cu: švacit i tenantit.....	330
10 Metali i legure	337
10.1 Strukture najgušćeg pakovanja sfera	338
10.2 Uređene i neuređene strukture legura	340
10.3 Metali, legure i superlegure	342
10.3.1 Čelici i superlegure.....	343
10.3.2 Legure titana	346
10.3.3 Legure nikla.....	347
10.3.4 Legure aluminijuma.....	350
11 Stakla	354
11.1 Šta je kristal?.....	354
11.2 Šta nije kristal?	358
11.3 Struktura nanokristala.....	361
12 Cementi i geopolimeri	365
12.1 Cementi.....	365
12.2 Geopolimeri	368
13 Kristalografski softver.....	379
13.1 Kristalografski programi i softverski paketi.....	379
13.2 Kristalografske baze podataka	385

DODACI	390
Dodatak 1. Spisak opisanih radova.....	390
Dodatak 2. Ispitivane strukture u kristalografskim bazama.....	408
INDEKS	418

1 Hemijske veze u kristalima

Kada se atomi međusobno povezuju stvarajući molekule i kristale kaže se da oni grade hemijske veze. **Kristalna struktura** je jedinstveni prostorni raspored hemijskom vezom povezanih atoma, jona ili molekula i određena je (a) stehiometrijom (hemijskim sastavom), (b) tipom hemijskog vezivanja (jonski, kovalentni i drugi tipovi veza) i (c) odnosom radijusa jona (oblikom i veličinom koordinacionih poliedara). To je poseban način na koji su atomi, joni ili molekuli međusobno povezani u prostoru.

1.1 Priroda hemijskih veza

Privlačne sile koje drže atome, jone i molekule zajedno na okupu u različitim hemijskim jedinjenjima nazivaju se **hemijske veze**. Postoji nekoliko teorija i pristupa interpretaciji prirode hemijskih veza: (1) Kesel-Luisova (Kössel-Lewis) elektronska teorija, (2) teorija odbijanja elektronskog para iz valentne ljuske (engl. *valence shell electron pair repulsion*, VSEPR), (3) teorija valentne veze (engl. *valence bond*, VB) i (4) teorija molekulskih orbitala (engl. *molecular orbital*, MO).⁵

1.1.1 Kesel-Luisova elektronska teorija

Kesel i Luis su 1916. godine razvili važnu teoriju poznatu kao elektronska teorija hemijske veze.^{5, 6, 7, 8, 9} Prema toj teoriji atomi teže da se okupe kako bi postigli stabilno stanje najbližeg inertnog ili plemenitog gasa tj. kako bi imali 8 elektrona (oktet) u spoljašnjoj ljusci. Prema **pravilu okteta** (ili oktetnom pravilu) da bi to postigli atomi predaju, primaju ili dele elektrone tj. atomi se

⁵ Housecroft, C. E., Sharpe, A. G. (2012) *Inorganic chemistry*, 4th ed., Pearson Education Limited, England.

⁶ Lewis, G. N. (1916) The atom and the molecule, *J. Am. Chem. Soc.*, **38(4)**, 762–785. DOI: 10.1021/ja02261a002

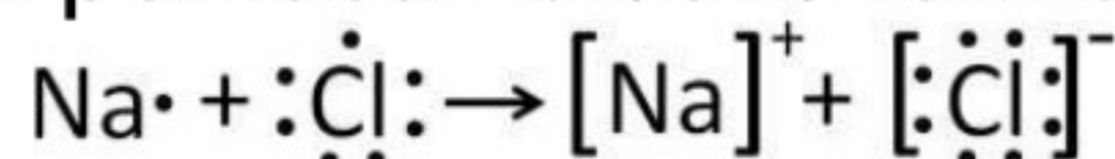
⁷ Lewis, G. N. (1923) Valence and the structure of atoms and molecules. *American Chemical Monograph Series, the Chemical Catalog Co., Inc., New York*. LINK: [https://babel.hathitrust.org/cgi/pt?id=uc1.\\$b35072&view=1up&seq=23](https://babel.hathitrust.org/cgi/pt?id=uc1.$b35072&view=1up&seq=23)

⁸ Kössel, W. (1916) Über Molekülbildung als Frage des Atombaus, *Ann. Phys.*, **49**, 229-362. DOI: 10.1002/andp.19163540302

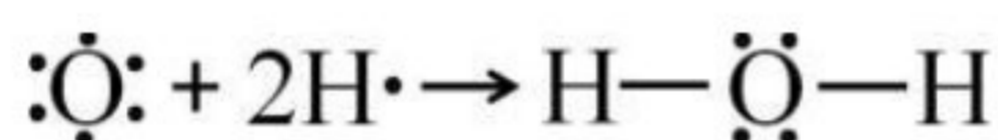
⁹ Gillespie, R. J., Robinson, E. A. (2007) Gilbert N. Lewis and the chemical bond: The electron pair and the octet rule from 1916 to the present day, *J. Comput. Chem.* **28(1)**, 87-97. DOI: 10.1002/jcc.20545

mogu vezivati ili prelaskom valentnih elektrona iz jednog atoma u drugi (dobijanje ili primanje i otpuštanje ili gubljenje elektrona) ili međusobnim deljenjem valentnih elektrona da bi imali oktet u spoljašnjoj valentnoj ljusci.

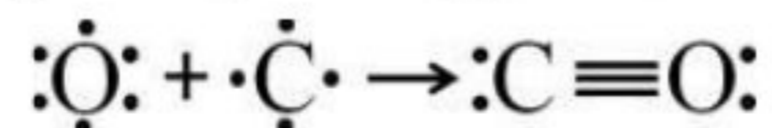
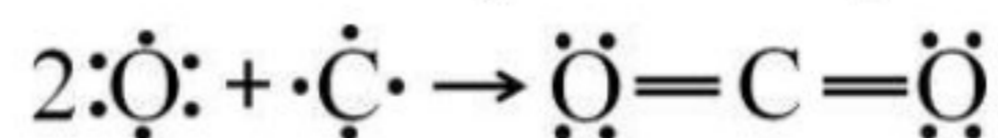
U mineralu halitu (kamenja so), koji je po hemijskom sastavu natrijum-hlorid NaCl, a koji je svima poznat kao kuhinjska so, to se postiže prelaskom jednog elektrona iz valentne ljuske atoma natrijuma u valentnu ljusku atoma hlora pri čemu nastaju joni Na⁺ i Cl⁻. Atom natrijuma elektronske konfiguracije [Ne]3s¹ otpuštanjem jednog elektrona 3s¹ postaje katjon Na⁺, koji ima elektronsku konfiguraciju inertnog gasa neona [Ne] ili [He]2s²2p⁶. Atom hlora elektronske konfiguracije [Ne]3s²3p⁵ prima jedan elektron i postaje anjon Cl⁻ koji ima elektronsku konfiguraciju inertnog gasa argona [Ar] ili [Ne]3s²3p⁶. Prikazujući elektrone tačkama, taj se proces može prikazati pomoću Luisove formule



U molekulu vode, H₂O, atom kiseonika i dva atoma vodonika vezuju se stvaranjem dva zajednička elektronska para tj. dve jednostruke kovalentne veze H-O-H, koje se u formulama predstavljaju crticama.



Kada dva atoma dele dva para elektrona, onda se ta veza naziva **dvostruka veza** i u formulama se predstavlja sa dve crtice. Ugljenik sa 4 elektrona (elektronska konfiguracija C: [He]2s²2p²) i kiseonik sa 6 elektrona (elektronska konfiguracija O: [He]2s²2p⁴) u spoljašnjoj valentnoj ljusci mogu da grade, na primer, dve dvostruke veze O=C=O u molekulu CO₂, dok u molekulu CO grade jednu trostruku vezu C≡O (dele tri para elektrona):

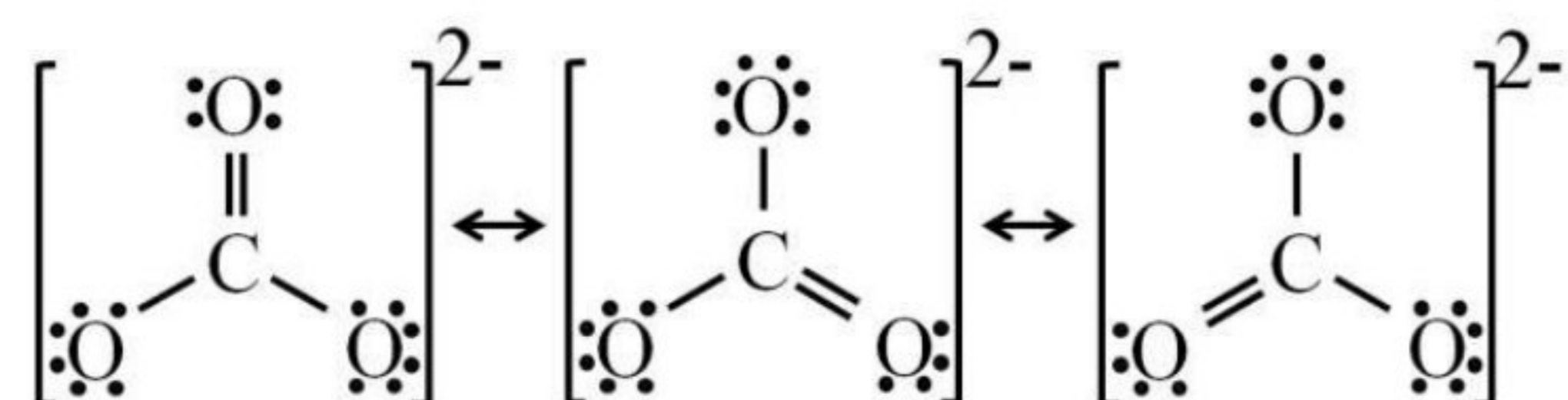


Dvostruka veza je jača i kraća od jednostruke veze, a trostruka je jača i kraća i od dvostruke i od jednostruke. U stvaranju hemijske veze učestvuju samo elektroni iz spoljašnje ljuske i oni se nazivaju **valentni elektroni**.

Izuzeci od pravila okteta su, na primer, litijum (elektronska konfiguracija Li: [He]2s¹) i berilijum (elektronska konfiguracija Be: [He]2s²) koji dostižu stabilnu konfiguraciju inertnog helijuma

(**dublet**, a ne oktet) nakon što izgube jedan $2s^1$, odnosno dva $2s^2$ elektrona. Slično i vodonik postiže stabilnost sa dva elektrona. Joni prelaznih metala takođe se ne ponašaju u skladu sa pravilom okteta. Elementi četvrte periode periodnog sistema elemenata osim $3s$ i $3p$ orbitala, imaju $3d$ orbitale (*Orbitala je deo prostora oko nukleusa ili jezgra atoma sa najvećom verovatnoćom pronalaženja elektrona*), koje su takođe dostupne za stvaranje hemijskih veza. U opštem slučaju kada u stvaranju veza mogu da učestvuju i d -orbitale, prestaje da važi pravilo okteta. U brojnim jedinjenjima prelaznih elemenata ima više od osam valentnih elektrona oko centralnog nukleusa ili jezgra atoma. Gvožđe (elektronska konfiguracija Fe: $[\text{Ar}]3d^64s^2$) bi moralo, na primer, da izgubi 8 elektrona da bi dostiglo elektronsku konfiguraciju argona (elektronska konfiguracija Ar: $[\text{Ne}]3s^23p^6$) ili da primi 10 elektrona da bi dostiglo elektronsku konfiguraciju kriptona (elektronska konfiguracija Kr: $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^6$), što se ne dešava. Nastaju stabilni katjoni Fe^{3+} i Fe^{2+} koji se stvaraju otpuštanjem dva elektrona $4s^2$ i jednog, odnosno nijednog, $3d$ -elektrona, pa joni dostižu elektronsku konfiguraciju Fe^{3+} : $[\text{Ar}]3d^5$ ili Fe^{2+} : $[\text{Ar}]3d^6$. Izuzeci od pravila okteta su i joni sa tzv. inertnim ili slobodnim elektronskim parom. To su, na primer, izoelektronski katjoni talijuma Tl^+ , olova Pb^{2+} i bizmuta Bi^{3+} , koji su nastali otpuštanjem jednog, dva odnosno tri $6p$ -elektrona i na taj način postigli jednaku elektronsku konfiguraciju $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^2$, gde je $6s^2$ hemijski inertan elektronski par (*poglavlje: 9.1.2 Slobodni elektronski par*).

Primećeno je takođe da se neke strukture ne mogu adekvatno prikazati pomoću samo jedne Luisove formule. Molekul ili jon se tada predstavlja sa nekoliko rezonantnih struktura ili kanoničkih formi sa strelicom \leftrightarrow između. **Rezonantne strukture** se razlikuju samo po položaju elektrona, a ne i po položaju nukleusa. Anjon CO_3^{2-} može, na primer, biti jednako zastupljen u tri rezonantne forme. Svaka rezonantna struktura može se prikazati Luisovom formulom:



Stvarna struktura je neka kombinacija svih mogućih rezonantnih struktura i naziva se **rezonantni hibrid**.

Jedan od nedostataka Kesel-Luisove teorije jeste taj što ne govori mnogo o geometriji molekula. U hemiji se sreće pet osnovnih geometrijskih struktura molekula i to su: linearna kod jedinjenja AX_2 , trigonalno-planarna kod AX_3 , tetraedarska kod AX_4 , trigonalno-bipiramidalna kod AX_5 i oktaedarska kod AX_6 . Ostale se strukture mogu izvesti iz osnovnih.

1.1.2 Teorija odbijanja elektronskog para iz valentne ljuske

Prema VSEPR (engl. *valence shell electron pair repulsion*) teoriji, koja predviđa geometrijske oblike molekula, valentni elektronski parovi međusobno se odbijaju i stoga teže da ostanu na što dužem međusobnom rastojanju kako bi minimalizovali odbojne sile između njih.^{5, 10, 11, 12} Drugim rečima, okruženje oko centralnog atoma teži da odbijanja elektronskih parova budu minimalna. U stvaranju okruženja oko centralnog atoma utiču i **valentni** (vezni, vezivni, vezujuć) **elektronski parovi (VEP)**, oni koji učestvuju u vezi između dva atoma i podeljeni su između njih, a u Luisovim formulama se obelažavaju crticama) i **slobodni elektronski parovi (SEP)**, zovu se još i hemijski inertni parovi jer ne učestvuju u vezi, pripadaju samo jednom atomu i u Luisovim formulama su prikazani sa dve tačke). Prema ovoj teoriji, međusobno odbijanje elektronskih parova opada sledećim redom: SEP – SEP >> SEP – VEP > VEP – VEP, gde je SEP slobodni, a VEP je valentni elektronski par.

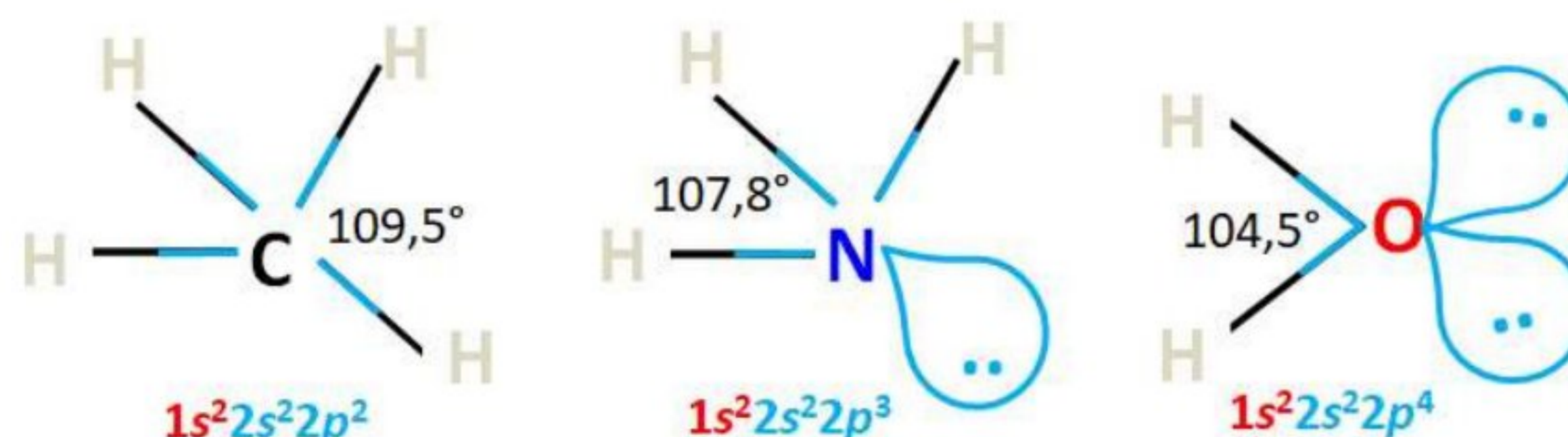
Prema VSEPR teoriji SEP je „veći” od VEP-a i samim tim odbijanje između slobodnih elektronskih parova je jače nego između valentnih. Zbog toga dolazi do približavanja valentnih elektronskih parova. To se, na primer, manifestuje smanjenjem uglova $\angle H-N-H$ u molekulima amonijaka i $\angle H-O-H$ u molekulima vode.⁵ Kod molekula metana, CH_4 , koji ima samo valentne elektronske parove, ugao $\angle H-C-H$ iznosi $109,5^\circ$ (ugao u savršenom

¹⁰ Sidgwick, N. V., Powell, H. M. (1940) Bakerian Lecture: Stereochemical types and valency groups, *Proc. Roy. Soc. A.* **176 (965)**, 153–180. DOI: 10.1098/rspa.1940.0084

¹¹ Gillespie, R. J., Nyholm, R. S. (1957) Inorganic stereochemistry, *Quart. Rev. Chem. Soc.* **11(4)**, 339-380. DOI: 10.1039/QR9571100339

¹² Gillespie, R. J. (1970) The electron-pair repulsion model for molecular geometry, *J. Chem. Educ.* **47(1)**, 18. DOI: 10.1021/ed047p18

tetraedru), kod molekula amonijaka, NH_3 , sa tri valentna i jednim slobodnim parom elektrona ugao $\angle \text{H-N-H}$ se smanjuje na 107° (trigonalno-piramidalno okruženje), dok kod molekula vode, H_2O , koji ima dva valentna i dva slobodna elektronska para, ugao $\angle \text{H-O-H}$ je još manji i iznosi $104,5^\circ$ (sl. 1.1).



Slika 1.1 Smanjenje ugla $\angle \text{H-A-H}$ ($\text{A} = \text{C}, \text{N}, \text{O}$) u molekulima metana CH_4 , amonijaka NH_3 i vode H_2O usled približavanja valentnih elektronskih parova zbog opadanja međusobnog odbijanja.

Glavni postulati VSEPR teorije jesu: (1) Geometrijski oblik molekula zavisi od broja elektronskih parova (valentnih i slobodnih) u valentnoj ljusci oko centralnog atoma; (2) Elektronski parovi u valentnoj ljusci međusobno se odbijaju jer su njihovi elektronski oblaci negativno naelektrisani; (3) Ovi parovi elektrona teže da zauzmu takve položaje u prostoru koji minimalizuju njihovo odbijanje, a maksimalizuju rastojanje; (4) Smatra se da je valentna ljuska sfera na čijoj su površini smešteni elektronski parovi na maksimalnoj udaljenosti jedan od drugog; (5) Višestruka veza se tretira kao da je jedan elektronski par, a dva ili tri elektronska para u višestrukoj vezi tretiraju se kao jedan „superpar“; (6) Kod rezonantnih struktura, VSEPR model je primenljiv na svaku takvu strukturu.

1.1.3 Teorija valentne veze

Teorija valentne veze (engl. *valence bond*, VB) razmatra stvaranje kovalentne veze sa stanovišta preklapanja tj. hibridizacije atomskih orbitala. Pristup teorije VB kovalentnoj vezi^{13, 14} u osnovi se bavi energijom stvaranja kovalentne veze. Da

¹³ Heitler, W., London, F. (1927) Wechselwirkung neutraler Atome und homöopolare Bindung nach der Quantenmechanik, *Z. Physik*, **44**, 455-472. LINK: <https://link.springer.com/article/10.1007/BF01397394>

¹⁴ Pauling, L. (1960) The nature of the chemical bond, Cornell University Press: Ithaca, NY, USA. LINK: https://www.academia.edu/26073847/Pauling_L._The_nature_of_the_chemical_bond_Cornell_University_Press_1960