



ЧЛАНЦИ

Тамара ТОДОРОВИЋ, Хемијски факултет, Београд, tamarat@chem.bg.ac.yu

О ПАКОВАЊУ У КРИСТАЛНИМ СТРУКТУРАМА

Из свакодневног искуства је познато да се материја може наћи у различитим агрегатним стањима. Такође се зна да се материја састоји од атома, јона и молекула, те да макроскопске особине било ког објекта зависе од величине, облика и енергије ових микроскопских конституената.

Један mol гасовите супстанце на собној температури заузима око 24 dm^3 , док запремина исте количине супстанце у течном или чврстом агрегатном стању износи од неколико десетина до неколико стотина cm^3 . Следи да се честице супстанци у чврстом и течном агрегатном стању налазе на много мањим растојањима него што је то случај у гасовитом агрегатном стању. Како су честице течних и чврстих тела релативно густо паковане у простору, могућност сабијања кондензованих супстанци на још мању запремину је врло мала услед одбојних сила које долазе до изражаја на малим међучестичним растојањима (Слика 1).

Гас ће врло брзо дифундовати из отворене боце, док чврста супстанца обично може бити изложена ваздуху (уколико не ступа у хемијску реакцију са компонентама ваздуха) без приметне промене величине и облика (мада има изузетака попут нафталена, камфора, јода итд., који сублимују¹). Поред одбијања на кратким растојањима, честице чврстих тела нерадо напуштају своје суседе, што значи да између честица постоји привлачење које их држи на окупу. Температура има далеко већи утицај на поменуто него притисак: течности углавном кључају већ при умереном загревању, али се чак и стене топе и испаравају у вулканским гротлима.

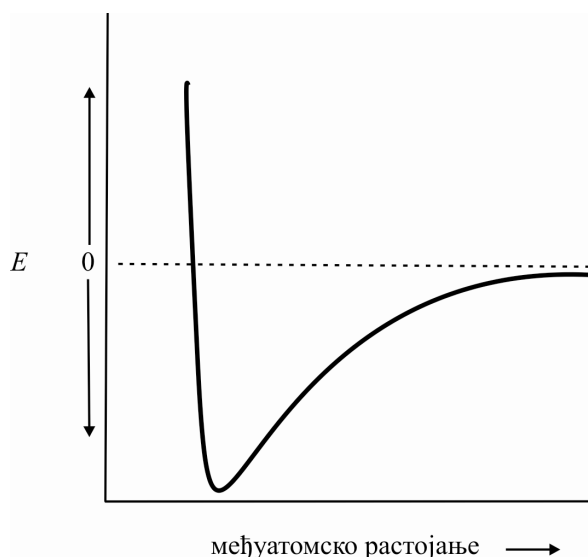
Расуђивањем, заснованим на једноставним доказима, могу се извући следећи закључци: при хлађењу или при повећању притиска честице ће се међусобно приближавати и формирати течности или чврста тела, при чему су међучестична растојања истог реда величина као димензије самих честица; уколико се честице присиле да дођу у ближи контакт јавља се снажно одбијање. При загревању или смањењу спољашњег притиска дешава се супротно.

Док би лаик вероватно задовољио своју радозналост већ након ових уводних редова, неко ко жели да сазна више мора поставити најмање следећа два питања:

1) Каква је природа и величина сила које држе честице на окупу?

2) Какво је геометријско уређење честица које се налазе у блиском контакту?

Ограничавајући се на кристална чврста тела, управо ова питања дефинишу област изучавања паковања у кристалним структурама, стога што силе паковања и симетрија кристала одређују хемијске и физичке особине кристалних материјала.



Слика 1. Промена енергије (E) као последица довођења два атома на блиско растојање

СВЕ ЈЕ ПОЧЕЛО ОД ПАХУЉИЦЕ

Немачки научник Јоханес Кеплер (Johannes Kepler) је 1611. године објавио рад под називом „Новогодишњи дар - шестоугаоне снежне пахуљице” као поклон свом дугогодишњем пријатељу и патрону барону Џону Вакеру од Вакенфелса (John Wackher von Wackhenfels). У овом раду Кеплер је успео да објасни зашто све пахуљице имају јединствену шестоугаону (хексагоналну) структуру. Свака снежна пахуљица настаје из „језгра” хексагоналне симетрије које се увећава пролазећи кроз атмосферу. Стална промена атмосферских услова доприноси да свака снежна пахуљица има другачији облик. Језгро је толико мало да су услови који одређују шему раста сваке пахуљице идентични са

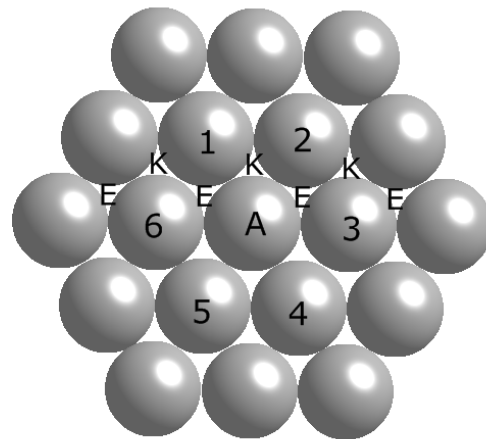
¹ Сублимација је директан прелаз супстанце из чврсте у гасовиту фазу, без појаве течне фазе.

свих шест страна, те је на тај начин обезбеђена симетрија. У овом наизглед једноставном раду Кеплер, који је имао невероватан таленат да изведе дубоке закључке из једноставних ствари, је поставио основе кристалографије.

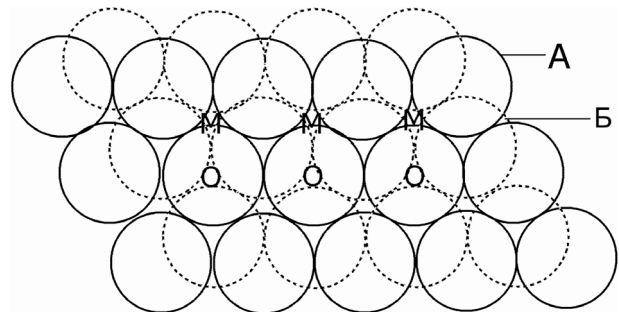
Кеплерово интересовање за „самоорганизацију” и слагање честица материје довело га је до другог питања - који је најефикаснији начин да се честице ређају у три димензије и тако заузму најмањи могући простор (запремину)? Ако претпоставимо да су честице сферног облика јасно је да ће, ма како оне биле распоређене у простору, увек неминовно постојати шупљине, а изазов је био пронаћи начин слагања који би минимизирао паразан простор. Да би решио овај проблем, Кеплер је пробао различите начине слагања честица, а затим израчунавао ефикасност паковања¹ за сваки од њих.

Након проучавања читавог низа различитих начина слагања Кеплер је дошао до закључка за који је сматрао да је довољно вредан да га унесе у свој рад о снежним пахуљицама. Наиме, установио је да је најефикаснији начин паковања сфера такав да се слојеви, у којима је свака сфера окружена са шест идентичних сфера (Слика 2), ређају хоризонтално један на други тако да се сфере из наредног слоја налазе иза шупљина претходног слоја. Други слој сфера може окупирати или само Е или само К шупљине првог слоја (Слика 2). Слагање трећег слоја такође може бити изведен на два начина, а управо ту лежи разлика између кубног густог паковања (*ccp*, енгл. *cubic close packing*) и хексагоналног густог паковања (*hcp*, енгл. *hexagonal close packing*). Трећи слој сфера може окупирати само једну врсту шупљина. Код *hcp* структура то су шупљине О типа (Слика 3), те ће се трећи слој сфера наћи директно изнад првог. Додатак сваког наредног слоја би следио секвенцу [... АБАБАБ ...]. Уколико трећи слој сфера окупира шупљине типа М (Слика 3), што је случај код *ccp* структура, понављајућа секвенца је [... АБВАБ ...]. Поменути начини паковања сфера су, до сада, најзначајнији са аспекта структурне хемије јер многе металне, јонске, ковалентне и молекулске кристалне структуре могу бити описане коришћењем концепта густог паковања.

Кеплерово тврђење, да је кубно густо паковање сфера уједно и најгушће, је апсолутно разумно - ефикасност код кубног густог паковања је била највећа од свих које је разматрао. Међутим, то није одбацило могућност да постоји још неки начин слагања са још већом ефикасношћу паковања, што се поставило као кључно питање математичког проблема названог Кеплерова коњектура. Дути низ векова овај проблем је остао формално нерешен. Процене су да ће прорачуни, који би требало да докажу да су поменути начини паковања заиста и најефикаснији, бити довршени за двадесетак година.



Слика 2. Густо паковани слој истоврсних сфера



Слика 3. Два густо пакована слоја сфера. Слој Б заузима Е шупљине слоја А

ТЕРМОДИНАМИКА

Стаavimo се на трен у улогу честице која се налази унутар чистог, перфектног кристала. При загревању, на некој одређеној температури, зазвониће сирена за узбуну, морамо да напустимо своје суседе при чему се компликована архитектура кристала урушава и настаје течност. Са термодинамичког аспекта топљење се јавља јер пораст ентропије система, услед пораста просторне неуређености честица, превазилази смањење енталпије услед раскидања сила паковања у кристалу. Ово правило нема изузетака при порасту температуре система. По истом принципу, хлађењем растопи до исте температуре при којој се кристал топи, требало би да се сирена поново огласи и да се честице враћају на места која су заузимале у првобитном кристалу градећи исту кристалну форму. Смањење ентропије, услед пораста просторног уређења честица у систему, је више него компензовано порастом неуређења околине услед особаћања топлоте топљења. Међутим, течност која се понаша на описан начин приликом хлађења представља пре изузетак него правило. Упркос другом принципу термодинамике, кристализација се обично дешава на нижим температурама, што значи да је кристал много лакше разорити него направити. Слично томе,

¹ Ефикасност паковања или коефицијент паковања представља однос запремине честица и запремине простора у коме се честице налазе.

обично је много лакше растворити идеалан кристал у растварачу него кристализацијом из истог добити добар кристал. Раст кристала је пре кинетички него термодинамички контролисан процес, што значи да се процесом кристализације добија кристална форма која најбрже настаје, а која уједно није нужно најстабилнија.

СИЛЕ

Молекул се састоји од позитивно наелектрисаних језгара окружених електронским облаком. Укупна шаржа молекула једнака је нули, али због сталног или привремено несиметричног распореда супротно наелектрисаних честица које они садрже (језгра атома и електрони), молекули могу имати било сталну, било привремену поларност. Електростатички потенцијал посматраног молекула је расподела наелектрисуња по повшини тог молекула. Стога, наелектрисуња која се приближавају посматраном молекулу сопственим електростатичким пољем утичу на расподелу електронске густине у молекулу, што је феномен који називамо поларизација.

Узрок постојања привлачних сила које држе молекуле на окупу је управо електростатички потенцијал индивидуалних молекула. Код јонских кристала за рачунање електростатичког потенцијала може послужити Кулонов закон, док се код органских молекула користе знатно компликованији изрази.

Различити атоми имају различите електронегативности. Што је већа раздвојеност шаржи унутар молекула, већа је поларност и јаче су интермолекулске силе. Јонски кристали су стога врло тврди и стабилни, док на пример нафталан и камфор сублимују релативно брзо. Ови неполарни органски молекули морају се ослонити на узајамну поларизацију да би настало интермолекулско привлачење; резултујуће силе су слабе -

дисперзионе или ван дер Валсове силе (два имена за исту врсту силе).

На кратким растојањима се јављају одбојне силе јер електрони суседних молекула не могу заузимати исти простор (Слика 1). Стога, ове одбојне интеракције усмеравају електроне да се међусобно избегавају.

Водонична веза (интеракција) је најефектнији начин препознавања и привлачења међу молекулима у кристалу, тако ефикасна да ће молекули са донорским и акцепторским групама наградити водоничну везу скоро без изузетка.

На слици 4 су сумирани типови интермолекулских интеракција.

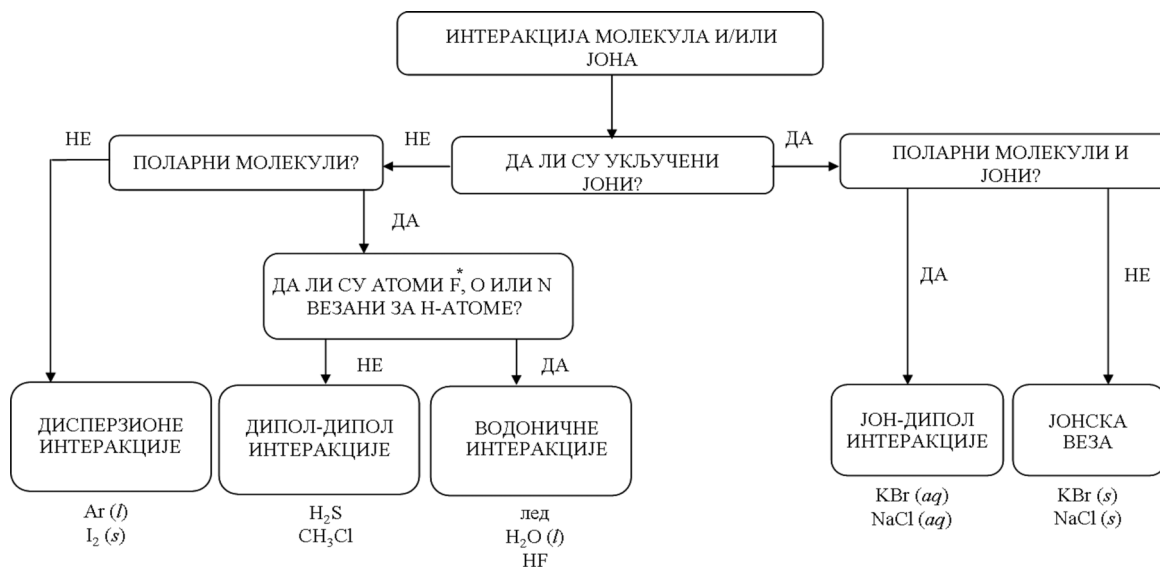
Директне, али неспецифичне, мере јачине сила у кристалу су температура топљења и енталпија сублимације.

СИМЕТРИЈА КРИСТАЛА

Интермолекулско привлачење окупља молекуле у веће групације, али то не значи да у структури нужно постоји уређеност и симетрија. Стакло, у коме су молекули насумично орјентисани, је врло често стабилно попут кристала, где су пак молекули просторно уређени. Међутим, уређивање честица укључује анизотропију¹: последице оптичке, магнетне и електричне анизотропије довеле су до разноврсних технолошких примена кристалних материјала.

Каква веза постоји између уређености, симетрије и стабилности кристала?

Захваљујући математици показано је да могуће комбинације елемената симетрије дају тачно 230 тродимензионалних просторних група - 230 јединствених начина уређења молекула у три димензије. Међутим, молекули не могу да „бирају“ по ком шаблону од понуђених 230 ће просторно бити организовани у кристалу.



Слика 4. Flowchart дијаграм главних типова интермолекулских интеракција. (* атоми F и H су директно везани само у HF).

¹ Анизотропија је појам који означава да је нека посматрана величина (апсорбанца, индекс рефракције, густина, итд) директно зависна од правца посматрања.

Напротив, морају бити задовољени стриктни услови паковања што се постиже комбинацијом ограниченог броја елемената симетрије. До сада решене кристалне структуре органских и неорганичких једињења припадају ограниченом броју просторних група (Слика 5.) [R.P. Scaringe, 1988; W.H. Vaug и други, 1992].

Када у молекулу постоји равномерна расподела наелектрисања, без могућности грађења водоничних веза, тада сваки део молекула има скоро исти потенцијал ка интермолекулском привлачењу. За очекивати је да ће сваки молекул бити окружен са што је више могуће суседних молекула. Како је приликом паковања празан простор бескористан, молекули ће се просторно организовати како би минимизирали појаву шупљина. Уређивање и симетрија долазе у први план јер је за низ идентичних објеката периодична, уређена и симетрична структура неопходан (мада не и довољан) услов за ефикасно густо паковање. Утврђено је да сви стабилни кристали имају коефицијент паковања од 0,65 до 0,80 [A. Bondi, 1964; A. Cavazzotti, 1983].

ОД ЕЛЕМЕНАТА СИМЕТРИЈЕ ДО ПРОСТОРНИХ ГРУПА

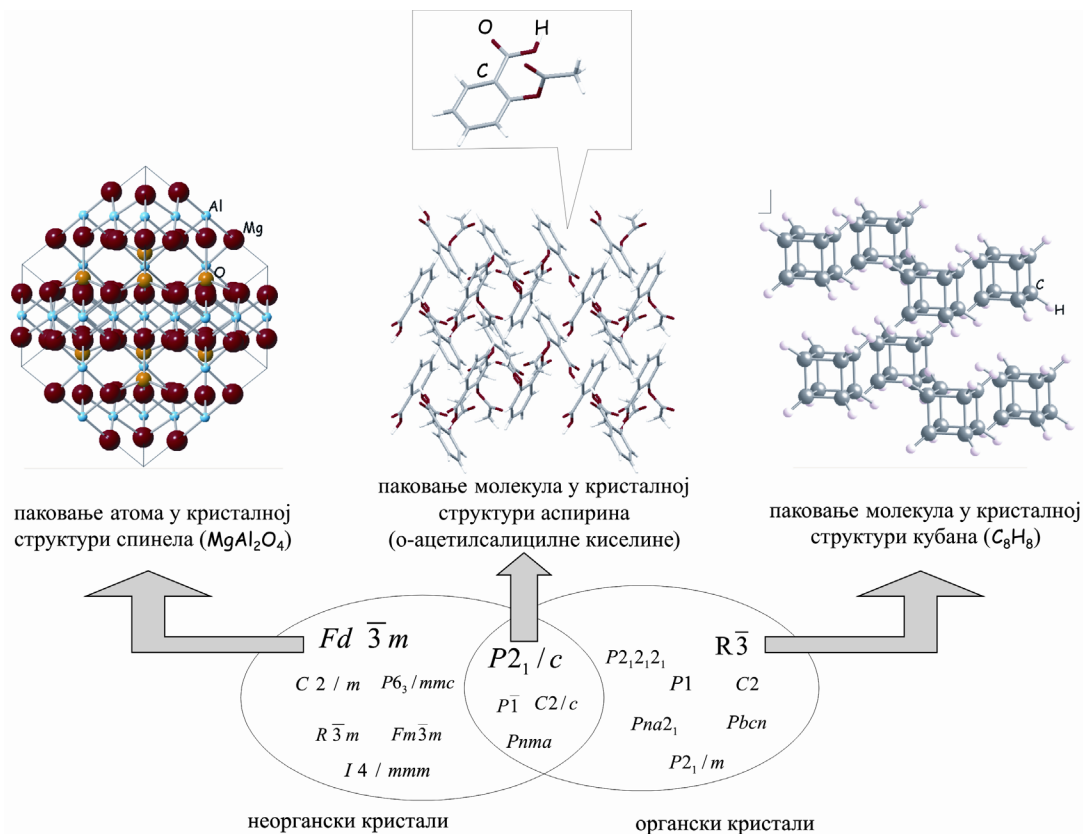
Операција симетрије је такво покретање након кога се свака тачка тела подударе са еквивалентном или са истом тачком. Другим речима, ако запамтимо позицију и оријентацију тела пре и након покретања, тада такво покретање можемо назвати симетријском операцијом уколико се почетна и крајња позиција тела не

могу разликовати. Операција симетрије је стога ефекат који доводи тело у еквивалентну конфигурацију која се не може разликовати од почетне, али која није неопходно идентична оригиналној конфигурацији (Слика 6).

Елементи симетрије су геометријски појмови, попут тачке, праве и равни, у односу на које могу бити изведене једна или више симетријских операција. Операције и елементи симетрије су тако блиско повезани јер се операција може дефинисати само уз помоћ елемената, а истовремено постојање елемената симетрије може бити демонстрирано само ако се покаже да одговарајућа симетријска операција постоји.

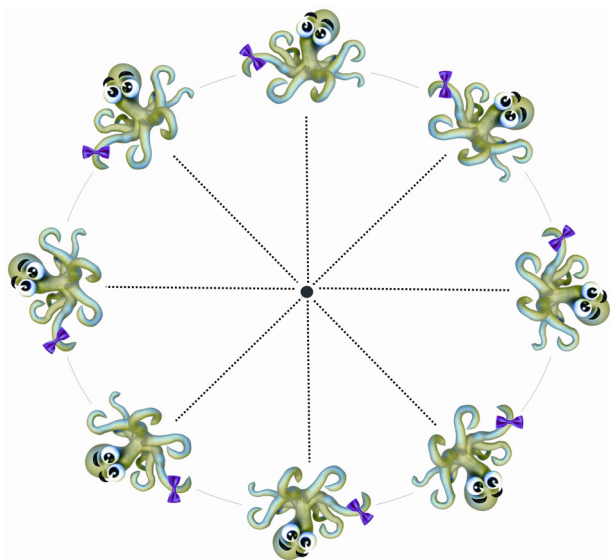
Постоје две номенклатуре за обележавање елемената симетрије (Табела 1). Херман-Могенов (Hermann-Mauguin) систем се користи у кристалографији, док је Шенфлис (Schönflies) систем у употреби у спектроскопији. Разлог постојања два различита начина обележавања лежи у чињеници да се у кристалографији користе и елементи просторне симетрије које не срећемо у спектроскопији, док се с друге стране у спектроскопији користе далеко већи опсег елемената симетрије тачке него у кристалографији.

Да би одредили симетрију молекула или кристала морамо применити строге математичке критеријуме. Део математике који се бави тим критеријумима је теорија група која спада у апстрактну алгебру, а развијена је у 19. веку од стране генијалног француског математичара Евариста Галоа (Évariste Galois). Група јесте скуп



Слика 5. Неке од најзаступљенијих просторних група у кристалним структурама неорганичких и органских супстанци

елемената који су међусобно повезани на основу одређених правила.



Слика 6. Ротација октопода око осе која је нормална на раван папира. Угао једне ротације износи 45° .

Табела 1. Елементи симетрије који се користе у кристалографији и спектроскопији

	Елемент симетрије	Херман-Могенов симбол	Шенфлисов симбол
симетрија тачке	центар симетрије (инверзије)	$\bar{1}$	i
	раван симетрије (рефлексije) или огледалска раван	m	σ_v, σ_R
	права оса ротације ротоинверзиона оса роторефлексиона оса	n ($n = 1, 2, 3, 4, 6$) \bar{n} \bar{n}	C_n - S_n
симетрија простора	клизна раван	a, b, c, n, d	-
	завртањска оса	$2, 3, 4, 6$, итд	-

Сви кристали могу бити сврстани у седам кристалних система на основу дужине кристалографских оса и величине углова између оса. Комбинацијом кристалних система са трансляцијом, кључном симетријском операцијом у кристалографији, настају Бравеове решетке. Групе симетрије тачке, којих има 32, добијају се комбинацијом елемената симетрије који не садрже трансляциону компоненту. Даљом комбинацијом свих расположивих елемената симетрије са Бравеовим решеткама добија се 230 просторних група.¹

ПОЛИМОРФИЗАМ

Раније је речено да је раст кристала врло често кинетички контролисан процес. Крајњи производ - кристал, може настати од мање стабилног језгра које брже расте. Трансформација у термодинамички стабилну

фазу је забрањена услед енергетске баријере - морају се превазићи силе које владају у метастабилној фази да би се молекули реорганизовали у стабилну кристалну форму. У неким случајевима, просторна реорганизација је толико једноставна да се врло лако дешава трансформација из једне у другу кристалну форму. Последица тога јесте полиморфизам - способност супстанце да кристалише у различитим формама. На основу термодинамике за очекивати је да ће само једна форма бити стабилна на датом притиску и температури, али кинетика с друге стране дозвољава истовремено постојање више фаза [J.A.R.P. Sarma и други, 1990].

Иако идентични по хемијском саставу, полиморфи се разликују према биорасположивости,² растворљивости, физичко-хемијској стабилности, боји, густини, температури топљења и многим другим особинама. Контрола процеса добијања жељене полиморфне форме је од великог значаја за фармацеурску индустрију, с обзиром да варијације у растворљивости различитих полиморфа могу утицати на ефикасност лека, али и на безбедну употребу [A. Linás и други, 2008].

ЕКСПЕРИМЕНТИ

Дифракција рендгенских зрака, као и неутронска дифракција дају детаљну слику паковања у кристалној структури. Поменути експерименталне технике дају врло поуздане податке. Међутим, информације добијене овим путем претежно пружају увид у статичну слику система. Динамика кристала може бити испитивана различитим спектроскопским техникама. Механичке, електричне, оптичке и магнетне особине кристалних материја су у блиској вези са паковањем. Од интереса, како за науку тако и за технологију, јесте систематско истраживање зависности поменутих особина од паковања.

Да би уопште могли да проучавамо паковање неопходно је да имамо квалитетан кристал испитиване супстанце. Стога је један од најзначајнијих експерименталних, који се скоро свакодневно изводи у хемијским лабораторијама, кристализација из раствора. Поред тога, развијене су и многобројне технике раста кристала како из течне, тако и из гасовите и чврсте фазе.

Методе које укључују примену високог притиска за раст кристала нашле су своју примену у синтези необичних кристалних структура. Фазе синтетисане овим методама имају веће густине у поређењу са фазама добијеним под атмосферским притиском, што понекад води појави неуобичајених координационих бројева код неорганских комплекса. Употребом високог притиска могуће је стабилизovati јоне у неуобичајеним оксидационим стањима попут Cr^{4+} , Cr^{5+} , Ni^{3+} , Cu^{3+} и Fe^{4+} . Индустриски важна примена метода високог притиска јесте добијање дијаманта из графита.

¹ Број могућих просторних група је заправо бесконачан, а бројка од 230 просторних група добија се увођењем ограничења у избору оса симетрије.

² Биорасположивост је мера степена у коме ће терапеутски активна супстанца (једноставније лек) која доспе у крв (односно буде ресорбована пошто пацијент лек прогута) доспети до места на коме делује. Такво место дејства су обично ензими унутар хелије, протеини који се налазе у крви или рецептори на површини одређених хелија.

ЗАКЉУЧНЕ НАПОМЕНЕ

Иако се експериментом дифракције рендгенских зрака могу добити подаци за извођење структурног модела који даје увид у паковање кристала, предвиђање начина и контрола паковања представљају још увек далеке циљеве. Чак не постоји ни генерални одговор на фундаментално питање: зашто неке супстанце кристалишу, а неке не? Какав је утицај величине и облика молекула, конформације и поларности на способност кристализације? Стратегијом акумулације и систематске анализе података из кристалографских база вероватно ће се у будућности доћи до одговора на ова фундаментална, али и даље отворена питања.

ЛИТЕРАУРА И ИНТЕРНЕТ ЛИНКОВИ

- Anthony R. West, Basic Solid State Chemistry, John Wiley & Sons, New York, 2000.
- F. Albert Cotton, Chemical Applications of Group Theory, John Wiley & Sons, New York, 1963.
- C. Giacovazzo, H.L. Monaco, G. Artioli, D. Viterbo, G. Ferraris, G. Gilli, G. Zanotti, M. Catti, Fundamentals of Crystallography, 2nd Edition, Oxford University Press, New York, 2002.
- Љиљана Карановић, Дејан Полети, Рендгенска структурна анализа, Завод за уджбенике и наставна средства, Београд, 2003.
- A.I. Kitaigorodski, Organic Chemical Crystallography, Consultants Bureau, New York, 1961.

R.P. Scaringe, in Electron Crystallography of Organic Molecules, edited by J.R. Frzser and D.L. Dorset, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1988., p. 85

W.H. Baur, D. Kassner, Acta Cryst., B48, 1992, 356.

A. Bondi, J. Phys. Chem., 68, 1964, 441.

A. Gavezzotti, J. Am. Chem. Soc., 105, 1983, 5220.

J.A.R.P. Sarma, J.D. Dunitz, Acta Cryst., B46, 1990, 784.

A. Linás, J.M. Goodman, Drug Discovery Today, 13, 2008, 198.

http://en.wikipedia.org/wiki/Johannes_Kepler

http://en.wikipedia.org/wiki/Kepler_conjecture

Abstract

CRYSTAL PACKING

Tamara Todorović, Faculty of Chemistry, Belgrade

Crystal packing is a fascinating, and at the same time, such complicated phenomenon. The physics of the interaction between particles in a crystal is relatively simple, but the rules that govern the ways in which these forces can be modulated are complex and still obscure. In this short review a brief history of discovery of close packing, experiments for crystal structure determination, basic principles of geometrical crystallography, and importance of crystal packing for various properties and applications of crystals are presented. For complete understanding of rules which relate nature of forces in crystals with crystal symmetry and various properties one must master basic principles of crystal packing.



Иван ГУТМАН, Душица СИМИЈОНИЋ, Зорица ПЕТРОВИЋ
Природно-математички факултет Крагујевац (e-mail: gutman@kg.ac.zu)
ЈОВАНА КРМАР, Гимназија „Вељко Пејровић”, Сомбор

МИРИС РУЖЕ

Ружа је цвети изузетне лепоће и изузетно пријатној мириса. Мирис руже потиче од комбиноване мешине хемијских једињења, при чему разне сорте ружа свој мирис доују различитом саставу мешине или чак различитим хемијским једињењима. У овом чланку упознајемо читаоце „Хемијској прилици” са основним хемијским подацима о мирису руже.

О РУЖАМА

Фамилија ружа (латински: Rosaceae) обухвата зелене и дрвенасте врсте, жбунове и дрвеће.¹ Ружа (латински: Rosa) је члан те фамилије. Постоји око сто врста дивљих ружа, које расту у умереним и суптропским крајевима Северне Африке, Етиопије, Хималаја и Филипина, а неке и у Европи. Укрштањем, хибридизацијом и селекцијом добивено је преко 5000 сорти ружа, које се данас узгајају широм целе наше планете. Најпознатија, и за производњу мириса најважнија врста руже је Rosa damascena (Rosaceae), која би се могла

назвати „Дамашанка ружа”, а коју ћемо у даљем тексту називати једноставно: „ружа”.



Слика 1. Ружа [Rosa damascena (Rosaceae)].