

Deset kristalnih struktura koje su promijenile svijet

Laučan, Matea

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:361529>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-08-26**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijски odsjek

Matea Laučan

Studentica 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

DESET KRISTALNIH STRUKTURA KOJE SU PROMIJENILE SVIJET

Završni rad

Rad je izrađen u Zavodu za opću i anorgansku kemiju

Mentor rada: izv. prof. dr. sc. Ivica Đilović

Zagreb, 2020.

Datum predaje prve verzije Završnog rada:

2. kolovoza 2020.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:

30. rujna 2020.

Mentor rada: izv. prof. dr. sc. Ivica Đilović

Potpis:

Sadržaj

§ SAŽETAK.....	2
§ 1. KRATKA POVIJEST ZNANOSTI O KRISTALIMA	3
§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME.....	11
2.1. Natrijev klorid.....	11
2.2. Dijamant.....	12
2.3. Benzen i njegovi derivati.....	13
2.4. Led.....	15
2.5. Natrijev rubidijev tartarat.....	17
2.6. Ferocen	19
2.7. DNA	20
2.8. Kofein	22
2.9. Hemoglobin	23
2.10. Ribosom.....	25
§ 3. ZAKLJUČAK.....	26
§ 4. LITERATURNI IZVORI.....	XXVII

§ Sažetak

Kristali se nalaze svuda oko nas. Zbog svojih raznih boja, simetričnih oblika, sjajnih i glatkih, privlačili su pažnju ljudi još od antičkog vremena. Kristali su nas fascinirali i prije nego smo postali *Homo sapiens* (u starim fosilima pračovjeka (*Homo erectus*) pronađeni su kristali kvarca. Još 6000. pr. n. e. u Egiptu naročito cijenjeni dragi kamen bio je tirkiz te je smatran svetim kamenom. Malo po malo proučavanje kristalnih tvari postalo je znanost.¹

Do velikog preokreta i temeljnih spoznaja o atomsko-molekularnoj građi kristala došlo je početkom 20. stoljeća. Prethodilo im je otkriće rendgenskih zraka i njihova primjena na kristalima (presudnim se pokazao pokus u kojem je opažena difrakcija rendgenskih zraka na kristalu, a koji su 1912. izveli W. Friedrich, P. Knipping i Max von Laue). Od 20. stoljeća do današnjih dana određeno je više od 1 300 000 kristalnih struktura. Počevši od jednostavnih struktura soli i metala (14 %), proteina i nakupina makroomolekula, kao što su virusi i ribosomi (11 %) te spojeva koji sadrže barem jednu C–H i C–C vezu (75 %; spadaju u bazu podataka Cambridge Structural Database gdje se mogu pronaći svi kriteriji za deponiranje strukture).³ Kako svako znanstveno otkriće nije jednako utjecalo na razvoj nekog polja ili područja znanosti, tako su i određene kristalne strukture bile presudne za promjenu znanstvenih paradigmi. U ovom će se radu opisati kristalne strukture koje su utjecale na promjenu načina razmišljanja o prirodi kemijske veze i interakciji molekula te koje su ostavile dublji trag u razvoju znanosti. Izbor struktura je kronološki poredan i proizvoljan, ali i dijelom konsenzus većeg broja povjesničara znanosti.

§ 1. KRATKA POVIJEST ZNANOSTI O KRISTALIMA

Riječ kristal dolazi od grčke riječi *krystallos* što u prijevodu znači led (grč. *Κρύσταλλος*, izveden iz riječi *Κρύος* – hladan). Naziv potječe od vjerovanja starih Grka da je "kameni kristal", tj. kvarc, led koji je nastao u planinama te ima svojstvo da se ne može rastaliti. Takvo razmišljanje prihvatili su i Rimljani te je zadržano u Europi sve do 17. stoljeća.¹

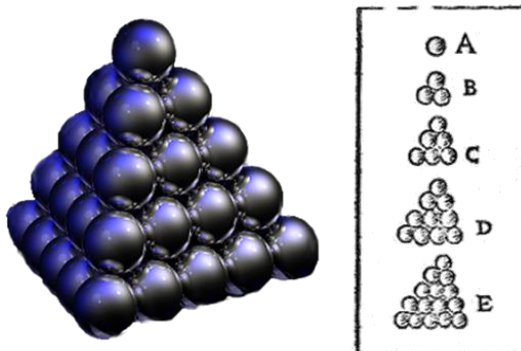
Ljude su oduvijek zanimali kristali, to dokazuju i fosili pračovjeka stari između 250 000 i 700 000 godina, pronađeni u špilji Zhoukoudian u blizini Pekinga, kraj kojih su nađeni kristali kvarca koje su tamošnji stanovnici skupljali. Razvojem civilizacije, obojeno, prozirno i tvrdo kamenje, postalo je cijenjeno te su se ljudi njime ukrašavali i time pokazivali svoju moć i bogatstvo. Iskopavanjem i traženjem ruda dobivaju se korisni metali koji su olakšali svakodnevni život.¹

Kristalografija kao znanost svoje začetke veže uz 1669. kada je danski liječnik N. Stensen objavio knjižicu *De solido intra solidum naturaliter contento Dissertationis Prodomus*, te postavio zakon o stalnosti kutova što ga čine plohe kristala određene tvari.² Do te spoznaje došao je uspoređujući zube morskog psa s oblicima koje je vidio u stijenu. Otud i potječe naziv njegove knjižice; jedna krutina (zubi morskog psa) kroz dugi vremenski period nekim procesom završila je sadržana u drugoj krutini (stijeni). Do takve pretvorbe moglo je doći procesom okamenjivanja i nastanka fosila ili da je jedna krutina izrasla u drugoj po uzoru na kristale. Primijetio je jednu vrlo bitnu pravilnost, da su brzine rasta kristala u svim smjerovima proporcionalne, što znači da je oblik kristala tijekom rasta stalan te da su kutovi među određenim ploham jednaki.¹

Stensenov zakon poopćio je 1772. francuski mineralog J. B. L. Romé de l'Isle izmjerivši kutove među ploham velikog broja kristala pomoću kontaktnog goniometra. Praktičnom primjenom tog zakona omogućeno je razlikovanje skupocjenih rubina od bezvrijednih crvenih spinela koji su na prvi pogled vrlo slični. Isto tako, izmjereno je da su kutovi između ploha u kristalima smaragda i berila jednaki te je zaključeno da je smaragd samo zeleno obojeni beril. Kontaktni goniometar zamijenio je 1802. engleski kemičar W. H. Wollaston refleksnim goniometrom koji je mjerio kutove na malim kristalima. Prijeko potreban kristalografski instrument postao je teodoltni goniometar koji, uz određivanje kutova, može odrediti i položaj kristalnih ploha u sfernim koordinatama.¹

Trebalo je razjasniti spoznaju o stalnosti kutova, što je zapravo uzrok tome da su kutovi u kristalima neke tvari uvijek isti. U razumijevanju navedenog pomogla je anegdota o topovskim kuglama i njihovo slaganje u trup broda. Pitanje je glasilo – Kako složiti topovske kugle tako da zauzmu manje mjesta? Brodski matematičar T. Harriot zaključio je da će kugle biti najgušće složene tako da se kugle slože u slojeve i da u svakom sloju jedna kugla bude okružena sa šest drugih. Slojevi se slažu jedan na drugi tako da se kugla gornjeg sloja umetne između tri kugle donjeg sloja (slika 1). Do istog je zaključka došao i J. Kepler promatrajući snježne pahulje koje imaju oblik šesteročlane zvijezde. Ta spoznaja da se kugle na ovaj način mogu najgušće složiti dalo je za naslutiti da je oblik kristala određen njegovom unutrašnjošću.⁴

U povezanost unutarnje strukture i vanjskog oblika kristala uvjerio se R. J. Haüy kada je nehotice razbio kristal kalcita. Naime, kalcit oblika pravilne šesterostrane prizme rasipao se u krhotine oblika romboedra. Isto se dogodilo i sa svim ostalim kristalima kalcita iz njegove zbirke, naime svi su se razlomili u krhotine istog oblika. Razbijanje se nastavilo; kamena sol, granit i pirit razlomili su se u kocke, dijamant u oktaedre, a kristali gipsa u četverostrane prizme. Razbijanjem kristala dobiju se jedinice od kojih je on sastavljen. Potvrdu svojega otkrića Haüy je dao tumačenjem kristalne građe od nevidljivih čestica u obliku paralelopipeda te je postavio zakon racionalnih indeksa ploha na kristalu (slika 2).²



Slika 1. Gusto pakiranje metalnih kugli: kugle su najgušće složene kada se slože u slojeve tako da u svakom sloju jedna kugla bude okružena sa šest drugih.⁴

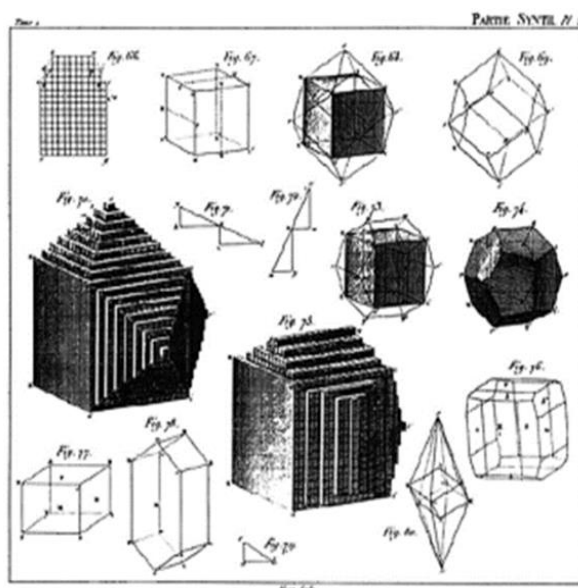
Njegovo otkriće dovelo je do saznanja da se jedinice od kojih je kristal složen pravilno ponavljaju u tri smjera u prostoru. Takvo periodično ponavljanje opisano je kristalnom rešetkom. To je zamišljena formacija u kojoj iz jedne u drugu identičnu točku može doći

translacijom u određenom smjeru. Smjer u kojem dolazi do ponavljanja naziva se translacijska os ili os kristalne rešetke.⁶

Jedan dio znanstvenika posvetio se proučavanju optičkih svojstava kristala. Još u davna vremena, Vikinzi su za oblačnog vremena određivali položaj Sunca pomoću prozirnog kristala kalcita. Zraka svjetlosti koja prolazi kroz kristal lomi se u dvije zrake, a ta se pojava naziva dvolom. D. Brewster je 1812. razvrstao kristale u tri skupine, a nedugo zatim eksperimentalno je potvrđeno da se širenje kristala pri zagrijavanju poklapa s optičkim svojstvima kristala:

- Jednoosni – ne pokazuju dvolom u jednom smjeru, u tom smjeru se zagrijavanjem najviše izdužuju;
- Dvoosni – ne pokazuju dvolom u dva smjera, šire se u svim smjerovima različito;
- Troosni – ne pokazuju dvolom u tri smjera, šire se u svim smjerovima jednako.¹

Treći zakon na kojem se suvremena kristalografija temeljila bio je Weissov zakon o kristalnim zonama koji glasi: „Svaka zamišljena ploha, usporedna s dvama kristalnim bridovima ili postoji ili je moguća, svaki zamišljeni pravac uspoređan s nekom kristalnom plohom ili postoji ili je moguć kao brid na kristalu.“²



Slika 2. Prikaz nastanka različitih oblika kristala periodičkim slaganjem poliedarskih jedinki.³

Weiss je 1813., prema obliku, kristale razvrstao u šest sustava. Podijelio ih je na temelju elemenata vanjske simetrije kristala, a to su ravnine simetrije, osi simetrije i centar simetrije te kutova među plohama i bridovima. Svaki kristalni sustav definiran je vlastitim koordinatnim sustavom kojeg sačinjavaju tri osi koje nisu koplanarne i one se pod određenim kutom sijeku u jednoj točki. Danas govorimo o sedam kristalnih sustava jer se trigonska simetrije, koja se smatrala dijelom heksagonskog sustava, odvojila u zaseban, trigonski sustav.^{1,2,6}

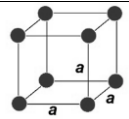
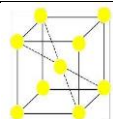
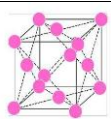
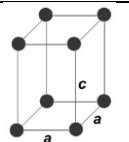
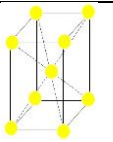
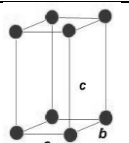
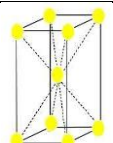
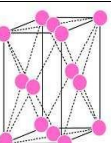
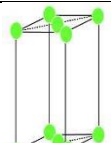
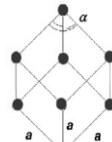
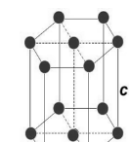
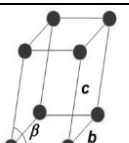
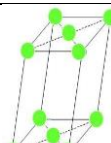
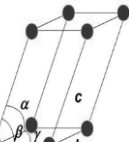
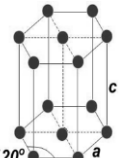
Godine 1818. Weiss je predložio parametre koji označavaju plohu na kristalu $ma : nb : pc$. Svojstvo koje karakterizira plohu na kristalu je položaj plohe s obzirom na kristalografske osi. Oznake a, b, c predstavljaju odsječke osnovne plohe. Weissovi koeficijenti za osnovnu plohu glase $1a : 1b : 1c$. Sve ostale plohe na kristalu predstavljaju višekratnike parametara osnovne plohe. Oznake m, n, p prikazuju se kao cijeli brojevi te ako je plohausporedna s osi Weissova oznaka je ∞ .^{2,6}

W. H. Miller osmislio je svoj način označavanja ploha na kristalu koji su prema njemu dobili naziv Millerovi indeksi. Oni zapravo predstavljaju recipročne vrijednosti Weissovih parametara. Označavaju se kao tri cijela broja u zagradi, a općeniti prikaz je (hkl) . Svaka od tih oznaka predstavlja određeno mjesto na kojem ploha siječe os koordinatnog sustava. Općenito govoreći, ploha označena s (hkl) siječe os a na dijelu označenom s h , os b na dijelu k , a os c na dijelu l . U slučaju da ploha jednu od osi siječe u dijelu koordinatnog sustava koji je negativan, iznad odgovarajućeg Millerovog indeksa nalazi se crtica [primjerice, ploha $(\bar{1}21)$].^{2,6}

Kako se više nije moglo poreći korisnost oba pristupa nastojalo ih se ujediniti. M. L. Frankenheim je razvrstao kristale u 32 razreda, točkinih grupa, s obzirom na sve moguće kombinacije simetrija kristala. U svakoj od tih 32 razreda postoji sedam kristalnih oblika jer plohe, u odnosu na kristalografske osi, mogu zauzeti sedam različitih položaja.⁶

August Bravais 1848. opisao je sve prostorne rešetke koje se mogu načiniti iz sedam kristalografskih sustava uz uvjet da volumen ćelije bude najmanji i da broj pravih kutova bude maksimalan. Takvih rešetki ima 14 i prikazane su u tablici 1, danas ih, prema njemu, nazivamo Bravaisove prostorne rešetke. Svaka Bravaisova rešetka opisana je duljinom triju bridova a, b, c i trima kutovima α, β i γ među bridovima. Njihovim periodičnim ponavljanjem duž tri nekoplanarna racionala smjera izgrađen je cijeli kristal.⁶

Tablica 1. U prirodi postoji sedam kristalnih sustava iz kojih se može načiniti 14 Bravaisovih rešetki. Svaka rešetka određena je duljinom (a, b, c) i kutovima među njima (α, β, γ).¹²

Kristalni sustav	Tip rešetke			Elementarna ćelija			
	Međusobni odnos bridova i kutova	Broj rešetki	Romboedarska rešetka	Primitivna	Volumno-centrirana	Plošnocentrirana	Bazno-centrirana
Kubični	$a = b = c,$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	3					
Tetragonski	$a = b \neq c,$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	2					
Rompski	$a \neq b \neq c,$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	4					
Trigonski	$a = b = c,$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	$a = b \neq c,$ $\alpha = \beta = 90^\circ,$ $\alpha = 120^\circ$	2				
Monoklinski	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta > 90^\circ$	2					
Triklinski	$a \neq b \neq c,$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	1					
Heksagonski	$a = b \neq c,$ $\beta = \gamma = 90^\circ, \alpha = 120^\circ$	1					

Dalo se naslutiti da operacije simetrije ne utječu samo na oblik kristala već i razmještaj atoma u kristalu, odnosno na njegovu unutarnju građu. Zaključeno je da do periodičnog ponavljanja atoma u kristalu, uz simetrijske elemente na poliedrima kristala, utječu i dodatni elementi simetrije, koji uključuju translaciju. Takvi su elementi translacija, vijčane ili helikoidalne osi te klizne ravnine simetrije. E. S. Fjodorov i A. Schoenflies su, neovisno jedan o drugome, otkrili da postoji 230 grupa simetrije kristalnog prostora. Zanimljivo je da je presjek njihovih rješenja doveo do broja 230. Neke su grupe bile obojici jedinstvene, neke su imali duple, usporedili su rješenja i došli do točnog broja. Kombiniranjem 32 točkine grupe, 14 Bravaisovih rešetki i gore navedenih translacijskih elemenata simetrije dobiveno je 230 načina prema kojima se određena točka periodički ponavlja u prostoru.³ Sve kristalne strukture koje su se do tada istražile mogle su se svrstati u jednu određenu prostornu grupu (također, ne postoji niti jedna „neiskorištena“ prostorna grupa). Zanimljivo, 1982. pronađene su kristalne strukture koje se nisu mogle svrstati u tih 230 prostornih grupa. Takve kristalne strukture nazivamo kvazikristalima (i o njima neće biti riječi u ovom radu).⁹

Revolucija u kristalografiji započela je početkom 20. stoljeća otkrićem da se struktura kristala na atomskoj razini može odrediti uporabom rendgenskih zraka. Nakon otkrića rendgenskih zraka 1895., Max von Laue pretpostavio je da bi udaljenost između atoma u kristalima mogla biti reda veličine valne duljine rendgenskog zračenja te da bi djelovanjem rendgenskih zraka na kristal došlo do raspršenja. Njegovu teoriju dokazali su W. Friedrich i P. Knipping pokusom u kojem su kristal modre galice obasjali snopom rendgenskog zračenja te tako dobili difrakcijsku fotografiju. Nedvojbeno, ovim pokusom došlo je do eksperimentalnih potvrda pretpostavki da se tvari sastoje od atoma, da kristali difraktiraju te da je kristal idealan za proučavanje strukture tvari na atomsko-molekulskoj razini (amorfnim krutinama ne može se odrediti struktura).^{5,6} Danas, glavne metode određivanja strukture kristala su difrakcija rendgenskih zraka na jediničnom kristalu (monokristalu) ili na praškastom uzorku (polikristalnom uzorku). Difrakcija na monokristalu rutinska je metoda određivanja kristalne i unutarnje građe malih organskih i anorganskih spojeva te makromolekula. Tehnika „praha“ napredovala je do razine da se mogu odrediti strukture proteina.¹⁰

Difrakcija rendgenskog zračenja na kristalima opisuje interakciju tvari i rendgenskog zračenja. Takva pojava kombinacija je efekta raspršenja i interferencije raspršenog zračenja. Rendgenske zrake su elektromagnetski valovi valne duljine od 0,0001 do 1000 Å. Središta

raspršenja rendgenskih zraka su elektroni, kada se elektron nađe na putu takvog zračenja, pobuđuje se i postaje izvor elektromagnetskog vala s istom frekvencijom i valnom duljinom kao i zraka. Kažemo da dolazi do raspršenja prvotnog snopa. Ako se atom sastoji od većeg broja elektrona, do raspršenja dolazi na svim elektronima i o broju elektrona u atomu ovisi intenzitet zračenja. Budući da nas zanima raspršenje u kristalnoj rešetci, tj. raspršenje na svakom atomu u toj rešetci, svaki atom se pobudi i postaje izvor novog vala. Intenzitet je u tom slučaju funkcija kuta raspršenja. Tako dobivamo različite maksimume intenziteta raspršenog snopa. U smjeru upadnog snopa nastaje jedan maksimum te govorimo o spektru nultog reda. Do pojave sporednih maksimuma dolazi na onim susjedinim atomima gdje razlika hoda među valovima koji su se na njima raspršili iznosi cijeli broj n valnih duljina te nastaju spektri n -tog reda. Smjer u kojem se dolazi do jednog od maksimuma može se odrediti iz Laueovih jednadžbi:

$$(\vec{s}-\vec{s}_0)\vec{a}=h'\lambda$$

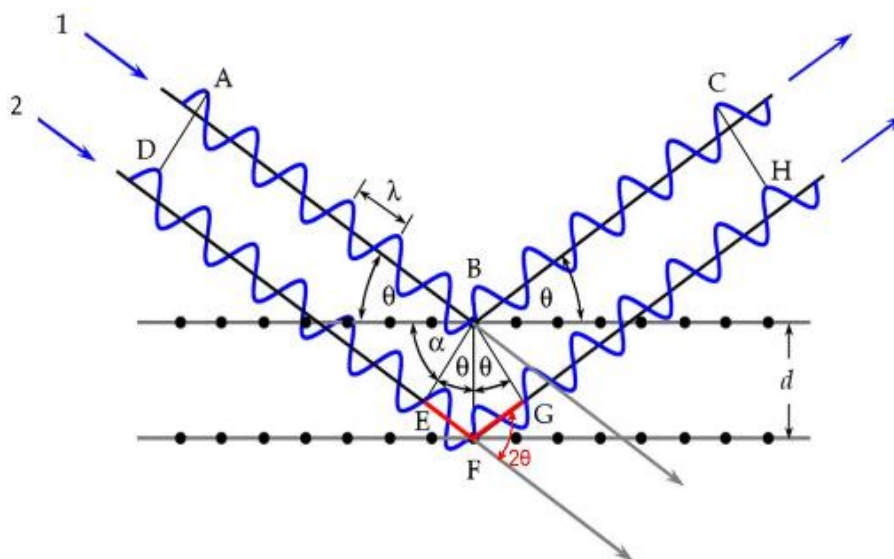
$$(\vec{s}-\vec{s}_0)\vec{b}=k'\lambda$$

$$(\vec{s}-\vec{s}_0)\vec{c}=l'\lambda$$

\vec{s} i \vec{s}_0 predstavljaju jedinične vektore u smjeru upadnog, difraktiranog snopa, λ predstavlja valnu duljinu, a h' , k' i l' su cijeli brojevi. Promjenom orijentacije kristala prema upadni snop, kristal će doći u niz položaja kad su zadovoljeni sve Laueovi uvjeti, dolazi do pojave difrakcijskog maksimuma u određenim smjerovima.¹¹

Braggov zakon pojednostavljena je interpretacija difrakcije rendgenskog zračenja. Njegov pristup analogan je refleksiji svjetlosti na zrcalu. U svakoj kristalnoj rešetci imamo niz međusobno paralelnih mrežnih ravnina koje imaju stalan međurazmak označen s d_{hkl} . Skup mrežnih ravnina predstavlja optičku rešetku na kojoj dolazi do refleksije rendgenskih zraka. Kada zraka naiđe na mrežnu ravninu (slika 3), dio upadnog zračenja se reflektira, a dio prolazi dublje i tako se opet dio reflektira, a dio prolazi na svakoj sljedećoj dok se sasvim ne apsorbira. Prema Snellovom zakonu kut između upadne zrake i ravnine na kojoj se zraka reflektira jednak je kutu refleksije i označava se sa simbolom θ . Sve reflektirane zrake izlaze van paralelno i međusobno interferiraju. Sa slike je vidljivo da zraka označena brojem **2** prolazi dulji put od zrake označene s **1** i to za duljinu $\overline{EF} + \overline{FG}$. (Možemo poopćiti da sve zrake koje se raspršuju od unutrašnjih ravnina zaostaju u hodu za prvim reflektiranim snopom.) Do pojave difrakcijskog maksimuma dolazi ako je razlika putova zraka **1** i **2** jednaka cijelom broju valnih duljina. Tada se rendgenskim zrakama titrirajuće faze podudaraju, dolazi do pojave

konstruktivne interferencije, odnosno amplituda zračenja se povećava te je detektor bilježi kao maksimum određenog intenziteta.^{5,8}



Slika 3. Prikaz Braggovog zakona na prva dva sloja reflektirajućih ravnina.⁸

Braggov zakona za monokromatsko rendgensko zračenje valne duljine λ može se izvesti prema:⁸

$$\overline{EF} + \overline{FG} = 2 \overline{EF}$$

$$\overline{EF} = \overline{FG}$$

$$\overline{EF} = d_{hkl} \sin \theta$$

$$2 \overline{EF} = 2 d_{hkl} \sin \theta$$

Ako je \overline{EF} jednaka valnoj duljini λ , sve reflektirane zrake su u fazi i dolazi do konstruktivne interferencije te dobivamo jednadžbu:

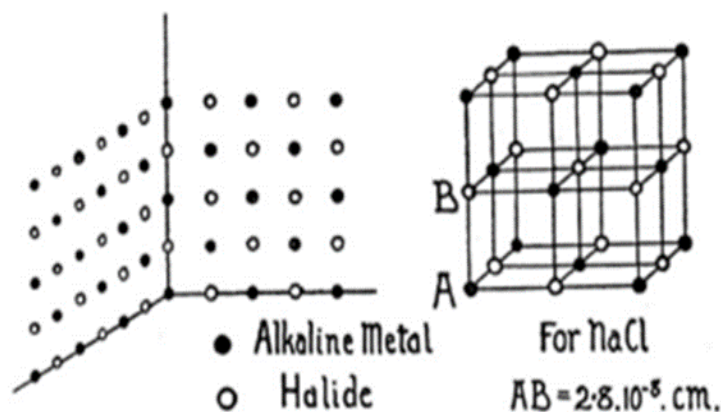
$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

Braggov zakon ekvivalentan je Laueovim jednadžbama. Cijeli brojevi iz Laueovih jednadžbi odgovaraju Millerovim indeksima (h, k, l), ravnina koje reflektiraju, pomnoženi s n . Vektor (\vec{s}_0) okomit je na te mrežne ravnine i iznosi $\frac{\lambda}{d_{hkl}}$. Iako je Laueovov pristup fizikalno ispravniji, Braggov olakšava cijeli proces interpretacije.¹¹

§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME

2.1. Natrijev klorid

Prvu trodimenzionalnu strukturu odredili su 1915. otac i sin W. Henry i W. L. Bragg. Iako su tamošnji znanstvenici znali da otapanjem natrijeva klorida u vodi dolazi do disocijacije na natrijeve i kloridne ione, prevladavalo je mišljenje da u čvrstom stanju postoji molekula NaCl u kojoj su atomi povezani kemijskom vezom. Takav način razmišljanja bio je kriv, što je vidljivo iz slike 4. U kristalnoj strukturi natrijevi i kloridni ioni su udaljeni 2,8 Å (radijusi natrijevog, odnosno kloridnog iona su 1,0 i 1,8 Å). Svaki kation, odnosno anion tvori gustu kubičnu slagalinu tako da je takav način slaganja najgušće moguć. Natrijev klorid sastoji se od dvije takve slagaline koje ulaze jedna u drugu. Dakle, svaki kation okružen je sa šest aniona i obratno. Ova struktura pokazala je smjer u razvoju moderne teorije o kemijskoj vezi, posebice ionskoj. Rad u kojem je prvi put opisana ionska veza *The atom and the molecule*, objavio je G. N. Lewis 1916.. U njemu je postavio model elektronskih parova i okteta te opisao ionsku i kovalentnu vezu.^{3,12}



Slika 4. Kristalna struktura natrijevog klorida. Lijevo su prikazani slojevi iona i kako su ioni međusobno raspoređeni u sloju. Desno je prikazana jedinična ćelija natrijevog klorida. Bijelim kuglicama prikazani su kloridni, a crnim kuglicama natrijevi ioni (važno je napomenuti da su kuglice u prikazu proizvoljnog radijusa, iako se radijusi iona različiti).⁶

Kristalna struktura NaCl potvrdila je postojanje ionske veze. Ionski kristali sastoje se od aniona i kationa te ih na okupu drži elektrostatska privlačna sila. Ioni se slažu u kristalne strukture tako

da svaki od iona bude okružen s toliko iona suprotnog naboja koliko dopušta njihova veličina. Najveći dio energije ionske veze doprinosi elektrostatsko privlačenje među kationima i anionima. Po tipu natrijeva klorida kristaliziraju alkalijski halogenidi (osim CsCl, CsBr i CsI), alkalijski hidridi, alkalijski oksidi i halkogenidi, oksidi nekih dvovalentnih prijelaznih metala te halkogenidi dvovalentnih lantanidnih i aktinidnih elemenata. Ona se može javljati i kod manje ionskih spojeva kao što su nitridi, fosfidi, arsenidi,...¹²

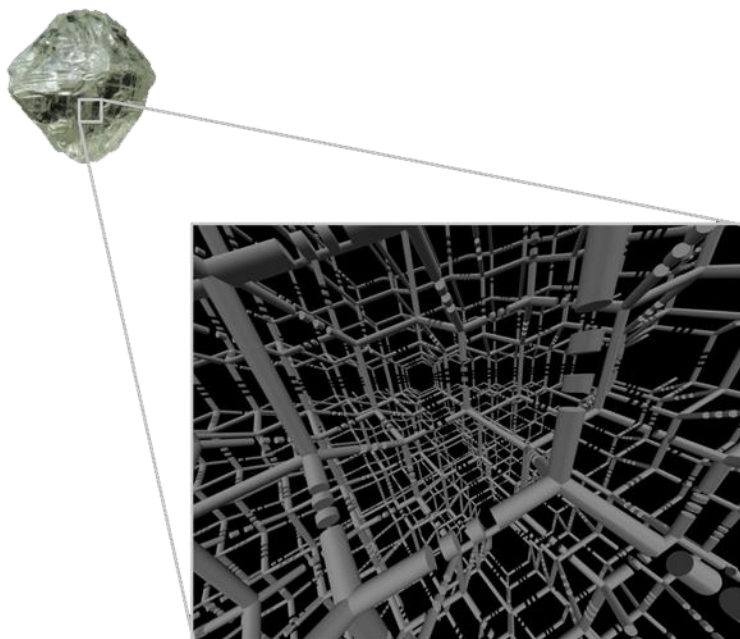
Model natrijeva klorida savršeno se slagao s njegovim kemijskim i fizikalnih svojstvima. Svojstva ionskih spojeva određena su njihovom unutrašnjom građom, tj. priroda ionske veze utječe na svojstva ionskih kristala. Ionska veza je veza elektrostatske prirode i nije usmjerena u prostoru, već djeluje u svim smjerovima jednako. Elektrostatske privlačne sile djeluju između iona suprotnog naboja i zbog toga ionski spojevi kristaliziraju u gustu kubičnu slagalinu. Posljedica toga je da ionske spojeve karakterizira velika tvrdoća te visoko talište i vrelište. Dobro su topljivi u vodi i drugim polarnim otapalima. U vodi dolazi do disocijacije na ione, interakcije između iona na površini kristala i molekula vode nadjačavaju elektrostatska privlačenja iona u kristalu te dolazi do otapanja. Za razliku od metala, ionski spojevi se ne daju kovati.^{12,13}

2.2. Dijamant

Dijamant se smatra jednim od najsavršenijih kristalnih struktura koji se pojavljuje u prirodi. Nakon što su W. Henry i W. L. Bragg odredili strukturu kuhinjske soli na red je došla struktura dijamanta. Kristalna struktura dijamanta je šupljikava. Svaki atom ugljika okružen je s četiri atoma ugljika koja se nalaze na udaljenosti od 1,54 Å (slika 5). Jedinična ćelija je kubična, a duljina brida iznosi 3,56 Å. Znajući da je ugljik četverovalentan, Braggovi su zaključili da ovakva struktura predložuje neku vrstu kemijske veze između atoma ugljika. Dijamant se smatra prototipom kovalentne veze. Njihov model odgovarao je kemijskim i fizikalnim svojstvima dijamanta.^{3,13}

Budući da udaljenost između atoma ugljika odgovara vrlo jakoj kovalentnoj vezi, dijamant ima vrlo veliku tvrdoću te je najtvrdi mineral u prirodi. Njegovo talište je oko 4000 °C. Vrlo je dobar izolator, a zbog načina vezivanja, nema slobodnih elektrona pa ne provodi električnu struju. Posjeduje vrlo veliku kemijsku otpornost, a električni otpor mu iznosi $1 \cdot 10^{11} \Omega \text{ m}$. Zbog tih svojstava koristi se kao materijal za rezanje stakla, za izradu oštrica za

bušenje i drugo. Ima vrlo visok indeks loma i veliku moć refleksije svjetlosti što ga čini idealnom tvari za proizvodnju nakita.^{3,14}



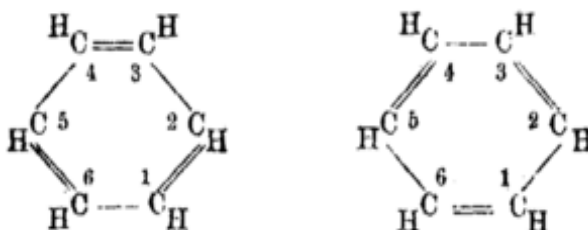
Slika 5. Dio kristalne strukture dijamanta.

2.3. Benzen i njegovi derivati

M. Faraday je 1825. izolirao čisti spoj čije je vrelište iznosilo 80 °C. Izolirao ga je iz uljaste tekućine koja se kondenzirala iz rasvjetnog plina. Elementnom analiom utvrđeno je da je empirijska formula spoja CH. E. Mitscherlich je 1834. zagrijavanjem benzojeve kiseline, koja je izolirana iz benzoina s vapnom, sintetizirao isti spoj i odredivši mu molekulsku masu, pokazao da je molekulsku formula spoja C₆H₆. Dobiveni spoj bio je derivat benzoina te je zbog toga dobio ime benzen.¹⁵

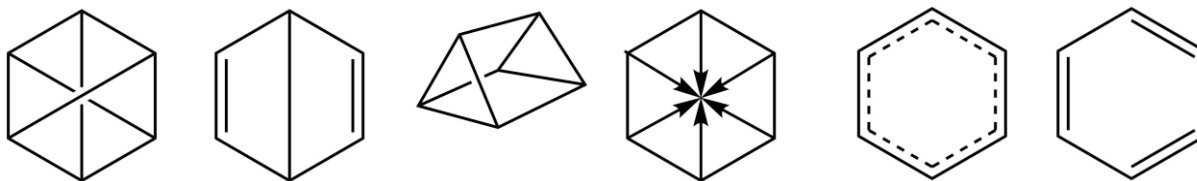
U 20. stoljeću otkriveni su spojevi koji su bili sličnog sastava kao benzen, takve spojeve nazivamo njegovim derivatima. Dobili su ime aromatski spojevi zbog njihova ugodna mirisa. Međutim, vrlo se malo znalo o njegovoj strukturi koja je golicala maštu organskih kemičara tog doba. F. A. Kekulé je 1860. predložio cikličku strukturu benzena sa šest atoma ugljika koji su naizmjenično povezani jednostrukom i dvostrukom vezom. Odgovor je pronašao u svijetu snova. Godinama je razmišljao i pokušavao povezati četverovalentne atome ugljika u strukturu benzena linearno te je uvijek dobio strukturu s jednim atomom vodika više. Sanjajući kako zmija grize vlastiti rep, shvatio je da bi struktura trebala imati ciklički oblik (slika 6). Ubrzo, takva struktura pokazala se manjkavom jer da ja takav prikaz točan, mogla bi se izolirati dva

izomera 1,2-klorbenzena, a postoji samo jedan. Iako manjkava, ona je bila najbliža stvarnoj strukturi.^{15,17}



Slika 6. Ciklička struktura benzena koju je predložio F. A. Kekulé. Šest atoma ugljika povezano je u šesteročlani prsten s naizmjenično postavljenim jednostrukim i dvostrukim vezama.¹⁶

I ostali znanstvenici bacili su se na rješavanje tog problema. Na slici 7 su prikazani i pokušaji drugih znanstvenika u dokučivanju ispravne strukture.



Slika 7. S lijeva na desno prikazani su prijedlozi struktura benzena: A. K. L. Clausa (1867.), J. Dewara (1867.), A. Ladenburga (1869.), H. E. Armstronga (1887.), J. Thielea (1899.) i F. A. Kekuléa (1865.). Danas su u uporabi strukture koje su predložili J. Thiele i F. A. Kekulé.¹⁶

K. Lonsdale 1929. odredila je kristalnu strukturu derivata benzena pomoću rendgenske strukturne analize. Kako bi se odredila kristalna struktura aromatskih spojeva trebalo je naći prikladan spoj koji zadovoljava određene uvjete. Tamošnja tehnika određivanja strukture zahtijevala je što manju molekulu s velikim stupnjem simetrije. Kako se benzen nije mogao iskristalizirati pri sobnoj temperaturi za analizu je uzet heksametilbenzen zbog jednostavnosti i visoke simetrije. Rezultati koji su dobiveni pokazali su da je udaljenost između atoma ugljika iznosi 1,39 Å. Ta je veza bila dulja od jednostruke ugljik-ugljik veze u alifatskim spojevima i kraća od tzv. dvostruke ugljik-ugljik veze. Svi kutovi u prstenu iznose 120°. Od svih tih podataka najzbudljivije je bilo to što je benzenski prsten planaran (svi su se atomi ugljika nalazili u istoj ravnini).^{15,17}

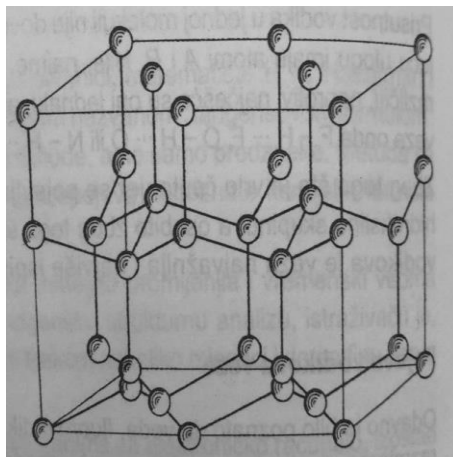
Struktura heksaklorbenzena, spoja koji također sadrži aromatski prsten, otkrila je raspodjelu elektronske gustoće u kristalu. Odgovor na ovakvu geometriju dala je kvantna mehanika kojom je objašnjena elektronska struktura benzena. Protumačili su je 1931. L. Pauling i E. Hückel. Benzen je rezonancijski hibrid sastavljen od dviju Kekuléovih struktura. To je objasnilo duljinu veze između atomâ ugljika u aromatskim spojevima. Preklapanjem dviju Kekuléovih struktura nastaje prsten u kojem su sve veze jednako duge i podudaraju se s eksperimentalnim podacima koje je odredila Kathleen Lonsdale.^{15,17}

2.4. Led

U 17. stoljeću R. Hooke primijetio je da kristal leda posjeduje šesterokutnu simetriju šesterokuta. W. H. Bragg pokušao je odrediti kristalnu strukturu običnog heksagonskog leda primjenom difrakcije rendgenskih zraka. S obzirom da je moć raspršenja rendgenskih zraka na atomima vodika izrazito mala, ovom se metodom se nije mogao odrediti položaj atoma vodika u kristalnoj strukturi. Odredio je „samo“ položaj atomâ kisika dok se položaj atomâ vodika mogao samo nagađati. Atomi kisika u kristalnoj strukturi raspoređeni su tako da su oko jednog atoma kisika tetraedarski razmještena četiri druga atoma kisika (najkraća udaljenost među atomima kisika je 2,76 Å, slika 8).¹⁸

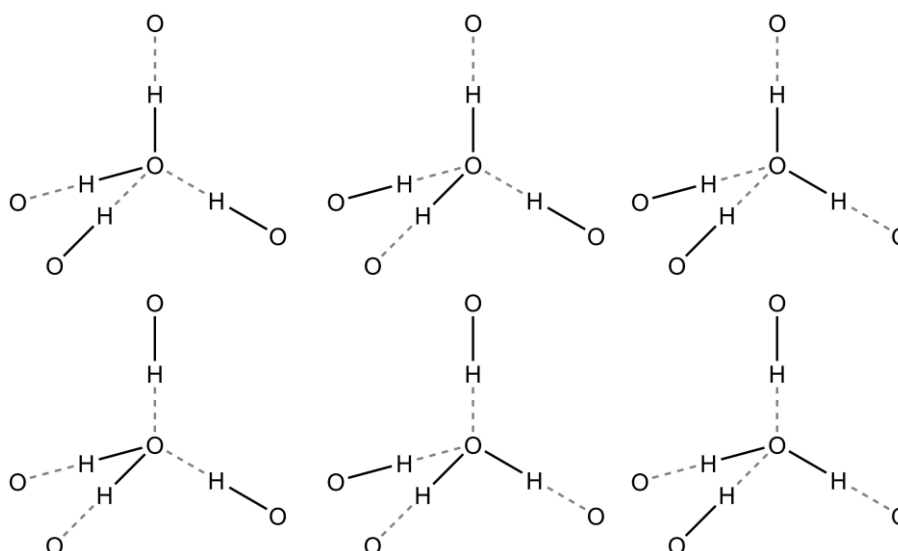
Prva pretpostavka bila je da se atom vodika nalazi točno između dva atoma kisika. Kako bi se izmjerila duljina O–H veze korištena je metoda elektronskog raspršenja u plinovitoj fazi. Snop brzih elektrona rasprši se na molekule u plinovitom stanju te se iz raspodjele naboja u molekuli dobije interferirajući uzorak. Parametri u molekuli određuju se iz molekulskih intenziteta. Fourierovom transformacijom dođe se do raspodjele gustoće vjerojatnosti između atoma u molekuli.¹⁹ Tom metodom izmjerena je duljina O–H veze koja iznosi 0,95 Å. Iz tog podatka nije se mogla objasniti prvotna pretpostavka jer pri prelasku slobodnih molekula vode u led nisu uočene nikakve pojave koje bi objasnile istežanje veze O–H od 0,96 do 1,38 Å (pola od 2,76 Å). Dakle, atom vodika u ledu se ne nalazi na „pola puta“ između atoma kisika. Kao jedino rješenje nametalo se da je kristalna struktura leda sastavljena od molekula vode. J. D. Bernal i R. M. Fowler su 1933. dali prijedlog kako bi mogla izgledati kristalna struktura leda. Prema prikazu strukture leda koju je odredio Bragg pretpostavili su da svaki atom kisika ima dva atoma vodika na udaljenosti 0,96 Å te dva na udaljenosti 1,8 Å i oni se nalaze uzduž spojnice O···O. Međutim, takva pozicija atoma vodika nije se slagala sa simetrijom kristalne rešetke (slika 8). Iz toga su zaključili da je razmještaj molekula vode neuređen. Model

neuređenog leda predložio je Linus Pauling 1935. Taj model govori da je položaj atoma kisika stalan, a oko njega se dva vodikova atoma mogu rasporediti na šest načina (slika 9).¹⁸



Slika 8. Kristalna struktura leda u kojoj je prikazan samo razmještaj atoma kisika.¹⁸

Statistički gledano svaki atom kisika okružen je s četiri polovice atoma vodika. Paulingov model eksperimentalno su potvrdili 1957. S. W. Peterson i N. A. Levy metodom difrakcije neutrona. Kristalna struktura leda poslužila je kao prototip vodikove veze.¹⁸



Slika 9. Mogući položaji atoma vodika na jednoj molekuli vode u kristalnoj strukturi leda.¹⁸

Postoji mnogo definicija vodikove veze, no ni jedna je u potpunosti ne može definirati. To je složena pojava, čiju je prirodu teško sažeti u jednostavnu i kratku definiciju. Vodikova

veza razlikuje se prema jakosti, konektivnosti ,položaju protona, vrijednosti kuta i topologiji. Jakost vodikove veze kreće se od najslabijih $0,2 \text{ kcal mol}^{-1}$, usporedive s van der Waalsovima interakcijama, do najjačih od 40 kcal mol^{-1} , usporedive s kovalentnom vezom.^{20,21}

Vodikova veza ima široku primjenu u proučavanju anorganskih i bioloških sustava. Naime, prijenos protona zbiva se u većini bioloških mehanizama. Međumolekulska povezivanje vodikovom vezom ima veliku važnost i izučava se u mineralogiji, kemiji materijala, organskoj kemiji, farmaciji, kristalnom inženjerstvu. Kristalno inženjerstvo bavi se dizajniranjem i pripravom kristalnih materijala određenih kemijskih i fizikalnih svojstava. Temelji se na znanjima o svojstvima molekula i međumolekulskim interakcijama. Jedan od glavnih alata u izradi funkcionalnih kristalnih materijala je vodikova veza zbog svoje jakosti, usmjerenosti i geometrije.^{20,21}

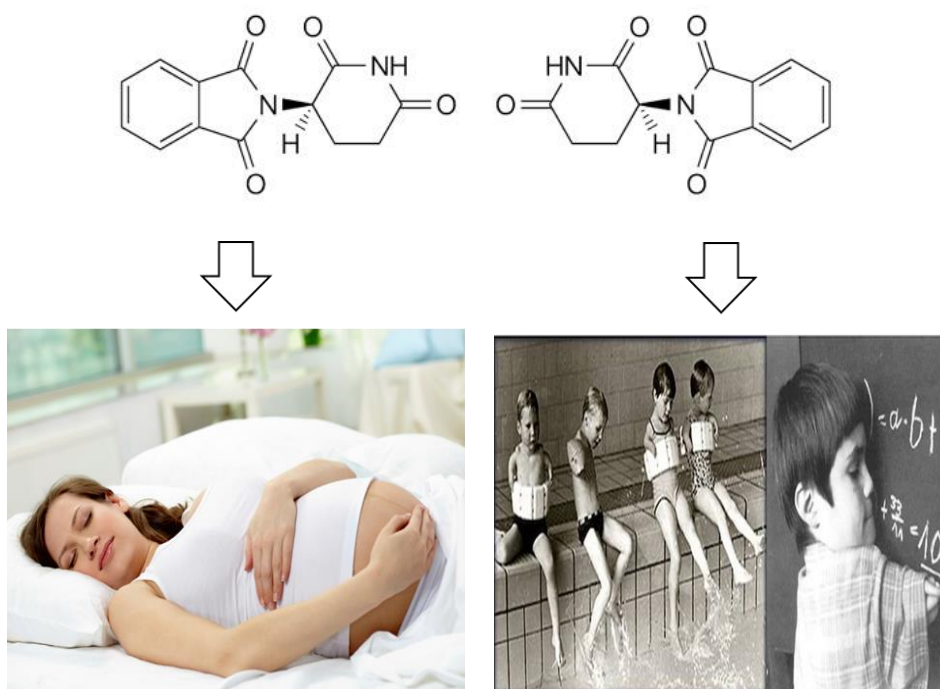
2.5. Natrijev rubidijev tartarat

Pomoću podataka dobivenih difrakcijom rendgenskih zraka na jediničnom kristalu, mogla se odrediti kristalna struktura tvari na atomskoj razini, ali ona nije pružala nikakva saznanja o kiralnosti spojeva. Još od 19. stoljeća poznato je da se organske molekule mogu odnositi kao predmet i slika u zrcalu. Razlog tome leži u činjenici da se oko četverovalentnog atoma ugljika kovalentnom vezom mogu povezati četiri različite atomske skupine koje se nalaze u vrhovima tetraedra. U tom slučaju, takav se atom ugljika naziva asimetričnim. Asimetrični ugljikov atom najčešće predstavlja kiralno središte što je IUPAC-ov termin za bilo koji atom koji posjeduje skup liganada u prostornom razmještanju, a koji je međusobno nepreklopljiv sa svojom zrcalnom sliku.¹⁰ Takva se molekula u prostoru može rasporediti na dva različita načina. Ta dva moguća načina slaganja šećera gliceraldehida E. Fisher označio je kao lijevi i desni dio molekule oznakama D-gliceraldeid i D-gliceraldehid. Problem je ležao u tome što je on te konfiguracije izabrao nasumično.^{23,24}

Eksperimentalnu potvrdu koja je lijeva, a koja desna konfiguracija dao je J. M. Bijvoet 1949. određivši apsolutnu konfiguraciju natrijeva rubidijeva tartarata uz pomoć anomalne disperzije rendgenskog zračenja. Taj spoj odabrao je zbog toga što je jednostavan, s malim brojem atoma i poznate stereokemije. Isto tako može tvoriti velike kristale. Do anomalnog raspršenja rendgenskih zraka dolazi kada je valna duljina zračenja koje obasjava kristal u blizini apsorpcijskog praga atoma višeg rednog broja, koji se nalazi u kristalu. Što atom, koji raspršuje zračenje, ima više elektrona, to je anomalno raspršenje intenzivnije. Takvo raspršenje utječe i na vrijednost faze raspršenog vala. Bijvoet je upotrijebio cirkonijevo zračenje valne duljine

0,788 Å, a rubidij apsorbira pri valnoj duljini od 0,814 Å. Posljedica anomalnog raspršenja je odstupanje od Friedelova zakona koji glasi: $I(hkl) = I(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$. Prema tom zakonu intenzitet upadnog i raspršenog vala bit će jednak na nizu ravnina (hkl) i $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$. Odstupanje od Friedelovog zakona prvi su opazili 1930. Coster, Knol i Prins na kristalu cinkova sulfida. To otkriće iskoristio je Bijvoet za određivanje apsolutne konfiguracije kiralnih molekula. Ovim eksperimentom pokazano je da se molekulska svojstva mogu povezati s apsolutnom konfiguracijom. Iako je Fischerov izbor lijeve i desne konfiguracije bio proizvoljan, Bijvoet je potvrdio da ih je Fischer ispravno odredio.²²⁻²⁴

U proizvodnji lijekova i metaboličkim procesima poznavanje apsolutne konfiguracije kiralnih molekula ima presudnu ulogu jer se tzv. molekule lijeve i desne konfiguracije razlikuju po svojstvima. Jedan od primjera važnosti stereokemije i utjecaja apsolutnih konfiguracija na svojstva molekula je lijek talidomid, koji je uzrokovao tzv. talidomidsku katastrofu. Slučaj talidomida proglašen je jednom od najvećih tragedija farmaceutske industrije, čije su posljedice vidljive i danas. Naime, (R)-enantiomer talidomida djeluje kao sedativ i lijek protiv mučnina te za ublažavanje povraćanja i nesаницe. (S)-enantiomer je teratogen, djeluje tako da uzrokuje tjelesna oštećenja na embriju tijekom njegova razvoja (slika 10). Talidomid se konzumirali vojnici za vrijeme hladnog rata te se pokazao kao odličan lijek protiv nesаницe. Lijek se kasnije testirao na miševima i štakorima te oni nisu pokazivali nikakve štetne posljedice. Veliki propust farmaceutske industrije tada je bio što su glodavci otporni na talidomid i još k tome testiranja nisu uključivala trudne životinje pa je svaka štetnost lijeka bila odbačena. Plasiran je na tržište 1956. u Njemačkoj i bio je namijenjen najranjivijoj skupini (S)-enantiomera, trudnicama, jer se činio idealnim za sprečavanje jutarnjih mučnina za vrijeme trudnoće i suzbijanje nesаницe. Do 1960. postao je najprodavaniji sedativ u Njemačkoj, tome je pridonijela i dobra medijska popraćenost, te se počeo izvoziti u zemlje širom svijeta. Ubrzo, utjecaji (S)-konfiguracije izašli su na vidjelo i ugrozili živote 20 000 djece. Mnoga od njih rađala su se s deformiranim udovima i izobličanim licima, visok postotak djece umrlo je u ranom djetinjstvu zbog anomalija srca, bubrega i želudca. Lijek je povučen s tržišta 1961. Nakon te katastrofe svjetske regulatorne agencije zahtijevaju odvajanje enantiomera iz njihovih racemičnih smjesa te njihovo odvojeno testiranje ako se radi o kiralnim lijekovima.²⁵



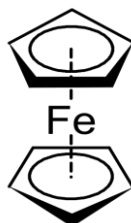
Slika 10. Dokaz da se molekule lijeve i desne konfiguracije razlikuju po svojstvima. Kiralni spoj talidomid ima dva enantiomera različitih svojstava: lijevo je prikazana struktura (R)-enantiomera talidomida djeluje kao sedativ i lijek protiv mučnina te za ublažavanje povraćanja i nesаницe, idealan za trudnice, desno je prikazana struktura (S)-enantiomera koji je teratogen.²⁵

2.6. Ferocen

Rendgenskom strukturnom analizom, godine 1952., određena je kristalna struktura svjetlonarančastog praha ferocena. Kristalna struktura građena je kao bazno centrirana monoklinska rešetka. U jediničnoj ćeliji nalaze se dvije molekule tako da se dva atoma željeza nalaze na krajevima ćelije. Strukturu su razjasnila skupina znanstvenika G. Wikinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting i R. B. Woodward te E. O. Fischer i W. Pfab. Wikinson je predložio naziv ferocena i njegovih derivata zbog njihovih aromatičnih svojstava. Ferocen posjeduje specifičnu strukturu poznatu pod nazivom „sendvič“ struktura (slika 11). Ime je dobila po tome što se metalno središte nalazi između dva ciklopentadienilna prstena. Posjeduju termičku stabilnost i otpornost na kisele reagense pa su zbog toga slični benzenskoj skupini.^{26,27}

Radi iznimne stabilnosti pridonijeli su razvoju ogranometalne kemije. Ferocen pokazuje oksidacijsko-redukcijska svojstva te nalazi primjenu u elektrokemiji. Našli su primjenu i u medicini, derivati ferocena omogućuju analizu DNA bakterija i pomoću njih se određuje razina glukoze u krvi. Još jedna bitna i raširena primjena derivata ferocena je njihova uporaba u obliku katalizatora u kemijskim reakcijama. Oksidacijsko stanje željeza koje se nalazi u ferocenu ima

značajan utjecaj na reakciju koju katalizira. U ferocenu središnji metalni ion nalazi se u obliku Fe(II). Oksidacijom ferocena nastaje ferocenijev kation u kojem je oksidacijsko stanje željeza Fe(III). Reakcija supstitucije acetonitrila iz $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3]$ s terminalnim alkinima uz dodatak heksafluorofosfatom može se ubrzati dodatkom ferocenijevog kationa. Ubrzava se zamjena liganda MeCN s alkilnim ligandom preko volframa te dolazi do trenutne polimerizacije terminalnih alkinskih, dok u odsutnosti katalizatora polimerizacija traje nekoliko sati pri temperaturi od 100 °C.^{26,27}



Slika 11. Struktura ferocena sastoji se od dva ciklopentadienilna prstena između kojih se nalazi atom željeza. Budući da se metalno središte nalazi između dva prstena struktura je dobila kolokvijalan naziv „sendvič“ struktura.²⁷

2.7. DNA

Otkriće strukture deoksiribonukleinske kiseline, DNA, koju nazivamo molekulom života, jedno je od najvećih otkrića u biokemiji i znanosti uopće. Danas je općepoznato da je DNA nositeljica nasljedne informacije, no da bi se došlo do tog saznanja trebale su proći godine proučavanja i mukotrpnog rada nekolicine znanstvenika.²⁸

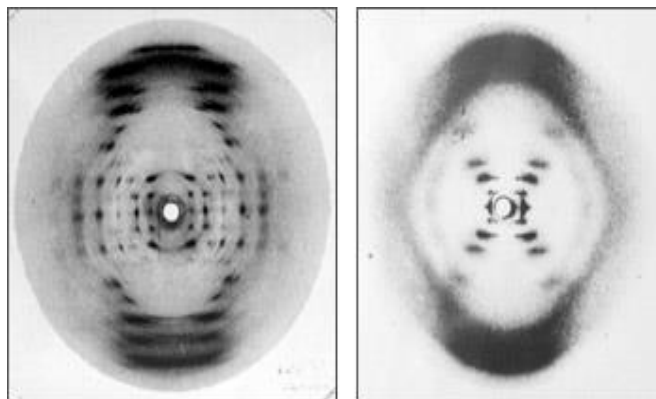
G. Mendel dao je ideju da se naslijeđene jedinice prenose s roditelja na potomstvo. Primijetio je da se neka vidljiva svojstva, npr. boja zrna graška, duljina stabljike, nasljeđuju iz generacije u generaciju. Švicarski biolog i liječnik J. F. Miescher je 1869. godine izolirao molekulu DNA iz jezgri leukocita i zaključio da ona ne pripada ni u skupinu lipida, niti skupini proteina. Ustanovio je da DNA sadrži visok udio fosfora.²⁸

U to vrijeme prevladavalo je mišljenje da su proteini nositelji nasljedne informacije, jer je DNA premonotone građe, polimer sastavljen od 4 nukleotida. Jedne od značajnijih pokusa koji su dokazali suprotno, da je DNA zapravo nositeljica nasljedne upute, proveli su F. Griffith 1928. i A. Hershey i M. Chase 1952. Bakteriolog i liječnik F. Griffith transformirao je avirulentni pneumokok mrtvim virulentnim stanicama. Pokus je išao ovako: Soj pneumokoka, vrlo opasan, uzrokuje bolesti, i primijenio ga na miševima koji su ubrzo uginuli. Ako miševima ubrizga avirulentni soj pneumokoka ne desi ih se ništa. Isto vrijedi i za toplinski inaktivirani,

mrtvi pneumokok. Ukoliko se pomiješaju avirulentni i mrtvi pneumokok, koji odvojeno nisu naštetili mišu, miš ipak ugiba. Griffith nije mogao objasniti što je uzrok tog transformirajućeg principa. Da je DNA transformirajuća supstanca pokazali su 1944. O. Avery, C. MacLeod i M. McCarty. A. Hershey i M. Chase proveli su pokus tako da su radioaktivno obilježili bakteriofag, virus koji inficira bakterije. Poslužili su se saznanjem F. Mieschera da DNA sadrži visoki udio fosfora te su izotopno obilježili DNA bakteriofaga radioaktivnim ^{32}P , dok su proteine obilježili izotopom ^{35}S jer DNA ne sadrži atome sumpora, a u proteinima se sumpor nalazi u bočnim ograncima cisteina i metionina. Prilikom inficiranja bakterije bakteriofagom, ustanovljeno je da je DNA odgovorna za prijenos nasljednog svojstva jer virusi koji nastaju u zaraženim stanicama bakterije sadrže izotopno obilježeni ^{32}P .²⁸

Znanstvenici su raspolagali saznanjima da DNA polimer koji se sastoji od nukleotida. Svaki nukleotid posjeduje dušičnu bazu purinskog ili pirimidinskog tipa, koje su vezane β -glikozidnom vezom preko atoma dušika na anomerni atom ugljika šećera deoksiriboze. Nukleotidi su međusobno povezani preko fosfatnih skupina fosfodieterskom vezom u dugačke lance, koji se nalaze na atomu ugljika 3' i 5' deoksiribofuranoznog prstena. Te dijelove slagalice trebalo je ispravno posložiti kako bi se dobila struktura DNA. U tu igru upustila su se tri tima: R. Franklin i njen šef M. Wilkins s King's College London, J. D. Watson i F. Crick s University of Cambridge i L. Pauling s University of Caltech.²⁸

Watson i Crick su strukturu DNA pokušali riješiti uporabom i slaganjem modela. Složili su trolančani model DNA u kojoj su fosfatne skupine unutar strukture, a baze vani. Takav model nije bio dobar. Na scenu je zatim došla R. Franklin snimivši difrakcijsku fotografiju na vertikalno orijentiranim nitima DNA poznatu pod nazivom Fotografija 51 (slika 12). Napravila je pokus u kojem je nakon 100 sati izlaganja rendgenskom zračenju uzorak dao prvi rendgenski difraktogram DNA. Dobivene su dvije difrakcijske slike, odnosno dvije forme DNA: A-DNA i B-DNA prikazane na slici. Povećanjem udjela vlage dolazi do reverzibilne transformacije forme A u formu B. B-DNA je izvorna i najtipičnija konformacija DNA najviše zastupljena u biološkim sustavima i pri fiziološkim uvjetima.²⁸



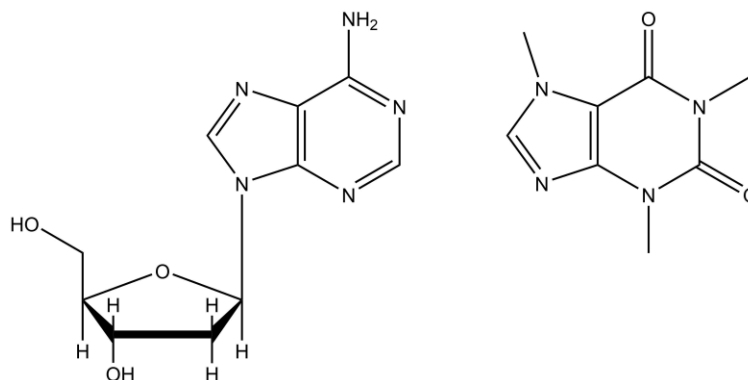
Slika 12. Difrakcijske fotografije DNA, koje je snimila R. Franklin, poznate pod nazivom Fotografija 51. Dobivene su dvije difrakcijske slike, odnosno dvije forme DNA: na lijevom prikazu nalazi se A-DNA, a B-DNA je prikazana s desne strane.²⁹

J. Watson i F. Crick interpretirali su njene difrakcijske slike te došli do strukture DNA. DNA je dvostruka uzvojnica desne orijentacije, dva polinukleotidna lanca obavijaju se oko zajedničke osi i antiparalelni su. Fosfatne skupine nalaze se na vanjskoj strani zavojnice, to je sugerirala reverzibilna transformacija forme A u formu B. U unutrašnjosti su smješteni parovi baza, Watson-Crickovi parovi. Baze adenin i timin su međusobno povezane dvjema vodikovim vezama, a par baza gvanin i citozin s tri vodikove veze. Parovi baza su okomiti na os zavojnice i paralelno naslagani jedni n druge s razmakom od 3,4 Å. U jednom zavoju, jedinici koja se ponavlja i koja je duga 34 Å, nalazi se 10 parova baza. Sama struktura DNA sugerirala je i mehanizam kopiranja genetičke informacije. Dvolančana molekula najlakše se može umnožiti tako da se njeni lanci razdvoje i da svaki roditeljski lanac posluži kao kalup u sintezi novog, komplementarnog lanca novonastale DNA. Nobelovu nagradu za fiziologiju i medicinu za otkrića vezana uz molekulsku strukturu nukleinskih kiselina i njezino značenje u prijenosu nasljednih informacija podijelili su 1962. J. Watson, F. Crick i M. Wilkins (R. Franklin bi zbog svojih zasluga zasigurno dobila Nobelovu nagradu, ali je 1958. preminula).²⁸

2.8. Kofein

Kofein je alkaloid koji spada u skupinu metilksantina, kemijski je sličan adeninskim i gvaninskim bazama. Nalazi se u oko 63 nama poznatih biljnih vrsta. Kava i listovi čaja glavni su i najpoznatiji izvori kofeina. Konzumacija pića na bazi kofeina ima svoje pozitivne i negativne aspekte. Kofein je blagi stimulans središnjeg živčanog sustava koji smanjuje umor i

povećava koncentraciju. Ako se konzumira u noćnim satima može biti uzročnik nesanice i poremećaja u spavanju. U svijetu ga se godišnje proizvede oko 120 000 tona. Struktura kofeina određena je 1957. metodom izomorfne zamjene i razmatranjem postojanja sustava vodikovih veza u kristalu. Učinak kofeina na središnji živčani sustav povezan je sa sličnošću njegove strukture i strukture adenzina (slika 13).^{30,31,33}



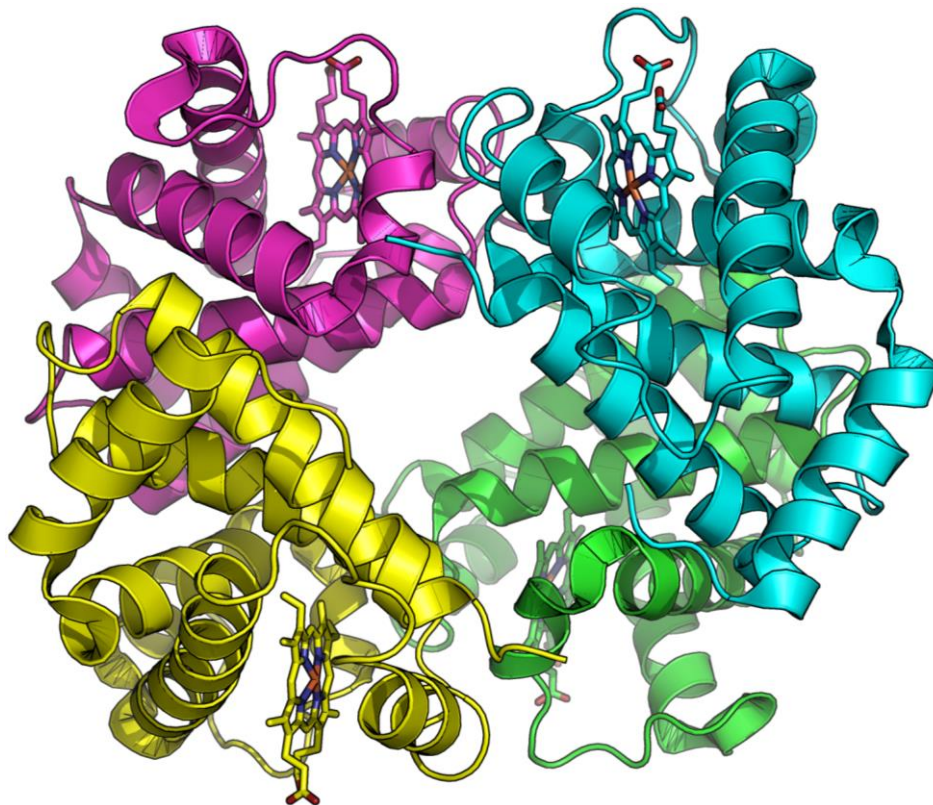
Slika 13. Strukturne formule adeninske baze (lijevo) i kofeina (desno).³²

Iako je adenzin nukleotid koji se nalazi u DNA i važan je za kodiranje gena, koristi se i kao izvor energije u obliku ATP-a. Mozak troši energiju, a kao nusprodukt nastaje AMP. Nakupljanje AMP aktivira specijalizirane adenzinske receptore koji šalju signal mozgu da je vrijeme za spavanje. Za to vrijeme, smanjuje se koncentracija AMP-a te se stvara energija ATP te se ujutro budimo odmorni. Što se dogodi kad popijemo kavu? Kofein se veže za adenzinske receptore umjesto AMP-a koji se na taj način “isključuju“. Mozak ne dobiva signal da mu treba odmora te se pospanost i umor odgađaju.^{30,31,33}

2.9. Hemoglobin

Hemoglobin je tetramerni protein koji je smješten u crvenim krvnim stanicama, eritrocitima, svih kralježnjaka. Glavna uloga hemoglobina u organizmu je prenošenje molekularnog kisika u krvi. Hemoglobin je tetramer građen od četiri nekovalentno asocirane podjedinice, od kojih su dvije i dvije identične, dvije α -podjedinice i dvije β -podjedinice (slika 14). U svakoj podjedinici nalazi se nekovalentno vezana prostetička skupina hem. Hem sačinjava protoporfirinski prsten u čijem se središtu nalazi željezov ion koji je koordiniran četirima atomima dušika iz pirolnih prstena porfirina. U deoksihemoglobinu željezov je ion koordiniran atomom dušika iz bočnog ogranka proksimalnog histidina, a u oksihemoglobinu šesto koordinacijsko mjesto zauzima molekula kisika (koji se veže monodentantno). Trebalo je proći

mnogo godina kako bi se takva složena struktura i mehanizam djelovanja hemoglobina odredili.³⁴⁻³⁶



Slika 14. Hemoglobin je heterotetramer koji se sastoji od dvije α -podjedinice i dvije β -podjedinice. Svaka podjedinica sadrži nekovalentno vezanu prostetičku skupinu hem.³⁶

Trodimenzijska struktura hemoglobina bila je prva riješena struktura nekog oligomernog proteina. Njezinom određivanju posvetio se M. F. Perutz zbog toga što se enzimska aktivnost nekog proteina može odrediti na temelju njegove strukture. F. Haurowitz pomogao mu je u pročišćavanju i kristalizaciji hemoglobina. Budući da je hemoglobin u usporedbi s mioglobinom četiri puta veći, Perutzu je bilo potrebno više od 20 godina da bi došao do ciljane strukture uporabom podataka dobivenih difrakcijom rendgenskih zraka. Grube podatke o izgledu tog oligomernog proteina iščitao je 1938. iz prvih snimljenih difrakcijskih slika. M. Perutz, J. Kendrew i suradnici 1960. objavili su strukturu proteina pri niskoj rezoluciji od 5,5 Å. Pri niskoj rezoluciji otežano je prepoznavanje molekulskih fragmenata iz elektronske gustoće. Iako se iz takvog modela nije moglo razlikovati pojedine atome, moglo se reći dovoljno o prostornom razmještanju aminokiselina i sekundarnoj strukturi proteina. Na temelju

prikazane strukture dana su osnovna objašnjena mehanizma staničnog disanja. Za svoje otkriće Perutz i Kendrew dobili su Nobelovu nagradu za kemiju 1962. Struktura hemoglobina na atomskoj razini koja je dala potpun uvid u mehanizam prenošenja kisika, riješena je 2006. pri visokoj rezoluciji od 1,25 Å. Pri visokoj rezoluciji elektronska gustoća omogućuje jasno prepoznavanje karakterističnih molekulskih fragmenata, pri tome je vrijednost razmaka između ravnine kristalne rešetke manja i iznosi 1,25 Å.³⁴⁻³⁷

2.10. Ribosom

Kao jedno od velikih otkrića kristalografije u posljednje vrijeme smatra se otkriće kristalne strukture ribosoma. Ribosom je stanični organel koji ima multienzimsku strukturu i sastoji se od proteina i ribosomske RNA. Katalizira proces sinteze proteina u stanici. Ribosom čine velika i mala podjedinica. Trebalo je proći 40 godina kako bi se razjasnila njegova građa i funkcija jer se ribosom sastoji od nekoliko stotina tisuća atoma, to je supramolekulski kompleks. Pomoću difrakcije rendgenskog zračenja, 2000., N. Ban i skupina znanstvenika sa Sveučilišta ETH (Švicarski federalni tehnološki institut) u Zürichu, u laboratoriju T. Steitza, odredili su trodimenzijsku strukturu velike 50s podjedinice ribosoma. Izolirali su je iz staničnog organizma *Haloarcula marismortui*. Kristalna struktura velike 39s podjedinice, izolirane iz svinjskog mitohondrijskog ribosoma, određena je 2014. Malu podjedinicu odredila je skupina znanstvenika na čelu s V. Ramakrishnanom na Cambridgeu. Nobelovu nagradu za kemiju, za istraživanje strukture i funkcije ribosoma, 2009. dobili su A. Yonath, T. A. Steitz i V. Ramakrishnan.^{38,39}

Mitohondrijski ribosomi imaju glavnu ulogu u procesu translacije u stanicama mitohondrija. Translacija podrazumijeva prevođenje genetičkih informacija iz glasničke RNA prilikom sinteze proteina. Poznavanje strukture ljudskog i bakterijskog ribosoma i mehanizma njihova djelovanja od iznimne je važnosti za razvoj lijekova protiv raka. Ribosomi su mjesta na kojima djeluju lijekovi protiv raka, pri tome dolazi do prestanka njegove funkcije te stanica umire. Razlikovanjem bakterijskog i ljudskog ribosoma pomoglo je u izradi novih antibiotika koji djeluju na ribosome patogenih bakterija, a ljudske stanice ostaju neoštećene. Nedostatak razlikovanja tih ribosoma dovodilo je do nuspojava, kao primjer neželjenih pojava antibiotika streptomycin i gentamicin navodi se kratkotrajni gubitak sluha te može doći i do potpunog gubitka tog osjetila.³⁸

§ 3. ZAKLJUČAK

Ukupno gledajući, primjena kristalografije olakšala je svakodnevni život u raznim segmentima. Kristalografiji, na temelju dobivenih struktura materijala, mogu ta znanja iskoristiti u modificiranju strukture, a samim time i svojstava raznih tvari. Kompanije i industrija koriste njihova saznanja u razvoj i plasiranju novih proizvoda na tržište. Rudarstvo i tehnologija znanja crpe iz mineralogije koja je najstarija grana kristalografije. Nalazi vrlo važnu primjenu i u farmaceutskoj industriji u dizajniranju lijekova. Zbog svega navedenog, ne čudi što je ne tako davna 2014. godina bila proglašena međunarodnom godinom kristalografije (koju su zajednički organizirali Međunarodna unija za kristalografiju, IUCr, i Organizacija Ujedinjenih naroda za obrazovanje, znanost i kulturu, UNESCO) te da je od vrlo bitnog značaja ulaganje u daljnji razvoj kristalografije.⁴⁰

§ 4. LITERATURNI IZVORI

1. V. Stilinović, Kristalografija rana povijest znanosti o kristalima, *Priroda* 104. (2014) 6-13
2. D. Grdenić, *Molekule i kristali*, Školska knjiga, Zagreb, 2005, str. 268-298.
3. K. Molčanov, V. Stilinović, *Angew. Chem. Int. Ed.* **52** (2013) 2-17.
4. J. Kepler, *The Six-Cornered Snowflake*, C. Hardie, trans., Oxford U. Press, 2014.
5. B. Kojić-Prodić, K. Molčanov, *Kem. Ind.* **62** (2013) 247-260.
6. <http://eskola.chem.pmf.hr/udzbenik/u104/Kristalografija.htm> (datum pristupa 5. svibnja 2020.).
7. <https://users.aber.ac.uk/ruw/teach/334/bravais.php> (datum pristupa 10. srpnja 2020.)
8. B. Kojić-Prodić, K. Molčanov, *Kem. Ind.* **63** (2014) 217-225.
9. V. Stilinović, F. M. Brückler, *Kvazikristali – otkriće, struktura i svojstva*, *Kem. Ind.* **61** (2012) 349–359
10. B. Prugovečki, E. Meštrović, *Difrakcija rentgenskog zračenja u polikristalnom uzorku*, Interna skripta, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2011.
11. <https://tehnika.lzmk.hr/tehnickaenciklopedija/kristalografija.pdf> (datum pristupa 14. rujna 2020.)
12. S. Štriga, *Kemija ionski kristali - struktura i svojstva*, Završni rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2019
13. W. L. Bragg, *The diffraction of X-rays by crystals*, Nobel Prize Lecture, 6. 9. 1922.
14. C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, II. izdanje, Pearson Education Limited, Harlow, 2005.
15. L. G. Wade, *Organska kemija*, Školska knjiga, Zagreb, 2017, str 713-717.
16. <https://en.wikipedia.org/wiki/Benzene> (datum pristupa 17. rujna 2020.)
17. T. Frišćić, L. R. MacGillivray, Carbon: *Inorganic Chemistry*, u Encyclopedia of Inorganic Chemistry, vol. 2, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 1994, str. 626-627.
18. D. Grdenić, *Molekule i kristali*, Školska knjiga, Zagreb, 2005, str. 299-306.
19. <https://hungary.pure.elsevier.com/en/publications/electron-diffraction-theory-and-methods> (datum pristupa 17. rujna 2020.)
20. M. Vitković, *Kristalno inženjerstvo kokristala iminâ s novim motivima halogenske veze*, Diplomski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2016.

21. K. Molčanov, *Struktura i dinamika vodikovih veza u kristalima supstituiranih kinonâ*, Doktorska disertacija, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2008.
22. <http://www.crystal.chem.uu.nl/~schreurs/reprints/GD3231.pdf> (datum pristupa 17. rujna 2020.)
23. K. Molčanov, B. Kojić-Prodić, *Kem. Ind.* **56** (5) (2007) 275–292
24. I. Brekalo, *Kemija simetrija i kiralnost organskih molekula*, Završni rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2018
25. E. Jusup, *Talidomid i njegovo teratogeno djelovanje*, Završni rad, Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku, 2017
26. L. Balen, *Ferocen i njegovi spojevi*, Završni rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2019
27. <https://en.wikipedia.org/wiki/Ferrocene> (datum pristupa 21. rujna 2020.)
28. <https://youtu.be/HNIISCcc8sw> (datum pristupa 14. rujna 2020.)
29. https://undsci.berkeley.edu/article/0_0_0/dna_06 (datum pristupa 14. rujna 2020.)
30. Gabriela Ravnjak, *Određivanje kofeina u čaju*, Završni rad, Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku, 2017
31. D. J. Sutor, *The structures of the pyrimidines and purines. VII. The crystal structure of caffeine*, England, 1957
32. <https://digital.kenyon.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1000&context=celchem401caffeine> (datum pristupa 21. rujna 2020.)
33. <https://www.chemistryhelpcenter.org/caffeine/> (datum pristupa 21. rujna 2020.)
34. J. Hajduković, *Hemoglobin-funkcija i struktura*, Završni rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2017
35. J. M. Berg, J. L. Tymoczko, L. Stryer, *Biokemija*, Školska knjiga, Zagreb, 2013, str. 183-190
36. <https://en.wikipedia.org/wiki/Hemoglobin> (datum pristupa 14. rujna 2020.)
37. <https://proteopedia.org/wiki/index.php/Resolution> (datum pristupa 22. rujna 2020.)
38. <http://www.znanostblog.com/otkrivena-detajlna-struktura-mitohondrijskog-ribosoma/> (datum pristupa 15. srpnja 2020.)
39. <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2009/illustrated-information/> (datum pristupa 15. srpnja 2020.)

-
40. http://www.unesco.org/new/fileadmin/MULTIMEDIA/HQ/SC/pdf/IYCr2014_brochure_Croatian.pdf (datum pristupa 21. rujna 2020.)