



**UNIVERZITET U NOVOM SADU**

PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET

DEPARTMAN ZA FIZIKU



# **Kristalne strukture i topološka analiza koordinacionih polimera sa srebrom**

MASTER RAD

Mentor: dr Olivera Klisurić

Kandidat: Ivana Marjanović

NOVI SAD, 2021.

*Grad gradila tri brata rođena,  
Do tri brata, tri Mrnjavčevića:  
Jedno bješe Vukašine kralje,  
Drugo bješe Uglješa vojvoda,  
Treće bješe Mrnjavčević Gajko;  
Grad gradili Skadar na Bojanu,  
Grad gradili tri godine dana,  
Tri godine sa trista majstora;  
Ne moguće temelj podignuti,  
A kamoli sagraditi grada:  
Što majstori za dan ga sagrađe,  
To sve vila za noć obaljuje.*

—*Zidanje Skadra (odломак)*

*Zahvaljujem se dr Tamari Todorović, vanrednom profesoru Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu, dr Nenadu Filipoviću, vanrednom profesoru Poljoprivrednog fakulteta Univerziteta u Beogradu, kao i Predragu Ristiću, istraživaču pripravniku Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu, na ustupljenim kristalnim uzorcima.*

*Dr Svetalni Lukić-Petrović i dr Maji Stojanović, članovima komisije, dugujem veliku zahvalnost na razumevanju i stručnim savetima koje su mi pružile tokom studija i izrade master rada.*

*Mentorki, dr Oliveri Klisurić, zahvaljujem se na svesrdnoj pomoći i pruženoj prilici da svojim radom doprinesem rasplitanju nepoznanica o koordinacionim polimerima i metaloorganskim mrežama.*

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

*Porodici, prijateljima i dragim ljudima sa tvitera bez kojih ovo delo ne bi bilo sagradeno, hvala na svoj podršci i strpljenju.*

*Ovaj rad posvećujem R.M.*

## SAŽETAK

Srebro-nitrat i srebro-perhlorat kombinovani su sa tiomorfolin-4-karbonitrilom (**L1**) i piperazin-4-dikarbonitrilom (**L2**) u cilju utvrđivanja uticaja malih strukturnih pomena u korišćenim ligandima na strukturu sintetisanih jedninjenja. Reakcije sa **L1** ligandom daju  $\{[Ag(L1)_2](NO_3)\}^\infty$  (**1**) i  $\{[Ag(L1)_2](ClO_4)\}^\infty$  (**2**), dok se kao rezultat reakcija sa **L2** dobijaju  $\{[Ag(L2)_2](NO_3) \cdot H_2O\}^\infty$  (**3**) i  $\{[Ag(L2)_2](ClO_4)\}^\infty$  (**4**). Za određivanje strukture ispitivanih jedninjenja korišćena je difrakcija rendgenskih zraka na monokristalu, a kristalni podaci su pokazali da **1** i **2** kristališu u  $P\bar{4}2_1m$  prostornoj grupi, dok su tipovi prostornih grupa **3** i **4**  $P\bar{1}$  and  $Pnnm$ , respektivno. Topološka analiza sugerije da su **1** i **2** dvodimenzionalne strukture sa **sq1** topologijom, dok su **3** i **4** trodimenzionalne metaloorganske mreže sa **dia** topologijom. U **3**, mof se sastoji od pet interpenetriranih mreža međusobno povezanih translacijom od 6,67 Å duž [100] pravca (klasa interpenetracije Ia). U **4** postoje dva kristalografski različita Ag(I) jona. Prvi gradi dve interpenetrirane mreže koje su povezane translacijama od 12,61 Å duž [100] pravca (klasa interpenetracije Ia). Drugi Ag(I) jon daje četiri interpenetrirane mreže povezane i translacijama od 12,61 Å duž [100] pravca i centrom inverzije (klasa interpenetracije IIIa).

**Ključne reči:** rendgenska strukturna analiza; kristalna struktura; tip prostorne grupe; topologija; osnovna mreža; koordinacioni polimeri sa srebrom; metaloorganske mreže; mofovi; interpenetracija.

## ABSTRACT

Silver nitrate and silver perchlorate were combined with thiomorpholine-4-carbonitrile (**L1**) and piperazine-1,4-dicarbonitrile (**L2**) to observe the effect of small structural changes in used ligands on the final structures. Reactions with **L1** yield  $\{[Ag(L1)_2](NO_3)\}_{\infty}$  (**1**) and  $\{[Ag(L1)_2](ClO_4)\}_{\infty}$  (**2**), while **L2** reactions produce  $\{[Ag(L2)_2](NO_3) \cdot H_2O\}_{\infty}$  (**3**) and  $\{[Ag(L2)_2](ClO_4)\}_{\infty}$  (**4**). Single-crystal X-ray diffraction was used to determine the structures of the investigated compounds, and crystal data showed that **1–2** crystallize in  $P\bar{4}2_1m$  space group, while the space group types of **3** and **4** are  $P\bar{1}$  and  $Pnnn$ , respectively. Topological analysis suggests that **1** and **2** are two-dimensional structures that have a **sql** underlying topology, while **3** and **4** are three-dimensional metal-organic frameworks with **dia** underlying nets. In **3**, the MOF comprises five interpenetrating networks related by 6.67 Å translations along the [100] direction (interpenetration class Ia). In **4**, there are two crystallographically different Ag(I) ions. The first one builds two interpenetrating networks related by 12.61 Å translations along the [100] direction (interpenetration class Ia) [1]. The second Ag(I) ion gives four interpenetrating networks related both by 12.61 Å translations along the [100] direction and by an inversion centre (interpenetration class IIIa).

**Keywords:** single-crystal X-ray diffraction; crystal structure; space group type; topology; underlying net; silver-based coordination polymers; metal-organic frameworks; MOF; interpenetration.

## SPISAK RADOVA I SAOPŠTENJA

### Radovi u vrhunskim međunarodnim časopisima M21

Ristić, Filipović, N., Blagojević, V., Ćirković, J., Holló, B.B., Đokić, V.R., Donnard, M., Gulea, M., Marjanović, I., Klisurić, O.R. and Todorović, T.R. (2021) 2D and 3D silver-based coordination polymers with thiomorpholine-4-carbonitrile and piperazine-1,4-dicarbonitrile: structure, intermolecular interactions, photocatalysis, and thermal behavior, *CrystEngComm*, **23**(27): 4799–4815. doi:10.1039/D1CE00394A.

Ristić, Todorović, T.R., Blagojević, V., Klisurić, O.R., Ivana Marjanović, Holló, B.B., Vulić, Gulea, M., Donnard, M., Monge, M., Rodríguez-Castillo, M., López-de-Luzuriaga, J.M. and Filipović, N.R. (2020) 1D and 2D silver-based coordination polymers with thiomorpholine-4-carbonitrile and aromatic polyoxoacids as coligands: Structure, photocatalysis, photoluminescence, and TD-DFT study, *Crystal Growth & Design*, **20**(7): 4461–4478. doi:10.1021/acs.cgd.0c00287.

### Saopštenja

Marjanović I., Klisurić O., Filipović N., Todorović T., Vulic P., Ristić P., Gulea M., Donnard M. (2019) Crystal structures and topological analysis of Ag(I) complexes with 1,4-heterodisupstituted cyclohexanes. *Acta Crystallographica A* **75**: e570. doi:10.1107/S2053273319089861

Ristić P., Marjanović I., Klisurić O., Filipović N., Todorović T. (2019) Ag(I) 3D coordination polymer with piperazine 1,4-dicarbonitrile, in S. Zarić (ed.) *The 26<sup>th</sup> Conference of the Serbian Crystallographic Society*. Belgrade, Serbia: Serbian Crystallographic Society

Todorović T., Ristić P., Janjić G., Marjanović I., Klisurić O., Filipović N. (2019) Silver(I)-based monomer and coordination polymer with organic thiocyanate ligand: Structural and in silico study, in S. Zarić (ed.) *The 26<sup>th</sup> Conference of the Serbian Crystallographic Society*. Belgrade, Serbia: Serbian Crystallographic Society

Marjanović I., Klisurić O., Armaković S., Armaković S.J., Filipović N., Todorović T. (2018) One-dimensional silver(I)-5-sulfosalicylate ternary coordination polymer, in S. Zarić (ed.) *The 25<sup>th</sup> Conference of the Serbian Crystallographic Society*. Belgrade, Serbia: Serbian Crystallographic Society

## SPISAK SLIKA

<b>Slika 1.</b>	Ešerov uzorak 55. Strukturni motiv čine po dve plave, žute i crvene ribe.....	6
<b>Slika 2.</b>	(a) Šematski prikaz kristala pomoću beskonačno ponovljene elementarne celije prikazane osenčenom kockom; (b) parametri elementarne celije.....	7
<b>Slika 3.</b>	Primitivna ( <i>P</i> ), bazno centirana ( <i>S</i> ) površinski centrirana ( <i>F</i> ), zapreminske centrirane ( <i>I</i> ) i romboedralno centrirana ( <i>R</i> ) celija.....	8
<b>Slika 4.</b>	Izometrije prve (1) i druge (2) vrste.....	9
<b>Slika 5.</b>	Kristalografske simetrijske operacije — identitet; translacija; zavrtanska rotacija; inverzija; refleksija; klizeća refleksija; rotacija drugog, trećeg, četvrtog i šestog reda, respektivno; rotoinverzija trećeg, četvrtog i šestog reda, respektivno.....	11
<b>Slika 6.</b>	Simetrije kvadrata.....	17
<b>Slika 7.</b>	Šematski prikaz formiranja koordinacione veze između donorskog amonijaka i akceptorskog metaloida (B), odnosno metala ( $\text{Ag}^+$ ).....	24
<b>Slika 8.</b>	Neke od mogućih koordinacionih geometrija atoma sa koordinacionim brojevima 1–6 (a) linearna, koordinacioni broj 2; (b) trigonalna planarna, koordinacioni broj 3; (c) tetraedralna, koordinacioni broj 4; (d) kvadratno planarna, koordinacioni broj 4; (e) trigonalno bipiramidalna, koordinacioni broj 5; (f) kvadratno piramidalna, koordinacioni broj 5; (g) oktaedralna, koordinacioni broj 6; (h) trigonalna prizmatična, koordinacioni broj 6.....	24
<b>Slika 9.</b>	Primeri nekoliko različitih tipova geometrije vodonične veze (a) linearna geometrija, (b) savijena geometrija, (c) donorsko (D) račvasta geometrija i (d) akceptorsko (A) račvasta geometrija.....	26
<b>Slika 10.</b>	Interfacijalna polazimerizacija (a) između dve tečne faze; (b) između gasovite i tečne faze; (c) metodom Langmjur–Blodžet filma; (d) epitaksijom iz tečne faze. Sivom bojom je predstavljen rastvor metalne soli, plavom organski rastvor liganda, a žutom polimerni film. Surfakanti su predstavljeni vijugavim linijama.....	27
<b>Slika 11.</b>	Hemijska depozicija iz parne faze.....	28
<b>Slika 12.</b>	Uticaj metalnih jona na topologiju koordinacionog polimera.....	29
<b>Slika 13.</b>	Primeri (a) neutralnih (b) katjonskih i (c) anjonskih liganada koji se koriste za sintezu koordinacionih polimera.....	29
<b>Slika 14.</b>	Uticaj različitih koliganada na formiranje koordinacionih polimera.....	30
<b>Slika 15.</b>	Mlinovi za fino mlevenje (a) cilindrični kuglični mlin; (b) vibracioni mlin; (c) planetarni mlin; (d) atritor.....	32
<b>Slika 16.</b>	(a) Deformacije polikristalnog uzorka i (b) defekti nastali mehaničkom aktivacijom materijala....	33
<b>Slika 17.</b>	(a) Dehidrohalogenacija i (b) sinteza koordinacionog polimera dehidrohalogenacijom.....	34
<b>Slika 18.</b>	Sinteza koordinacionog polimera neutralizacijom (a) dodavanjem baze i (b) uključivanjem baznih anjona u reaktante.....	35
<b>Slika 19.</b>	Strukturalna formula i graf (a) heksana i (b) 2-metilpentana.....	36
<b>Slika 20.</b>	Kontinualna deformacija šolje u američku krofnu.....	36
<b>Slika 21.</b>	(a) Kontura, (b) prsten i (c) jak prsten grafa.....	37
<b>Slika 22.</b>	Pravilna 2D teselacija (a) šestouglovima (b) kvadratima i (c) trouglavima.....	38
<b>Slika 23.</b>	Platonova tela.....	38
<b>Slika 24.</b>	Regularne mreže. Sivom bojom je data osnovna mreža, dok je plavom bojom predstavljena dvojna mreža osnovne mreže.....	39

<b>Slika 25.</b> <i>Mercury prikaz molekulske strukture jedinjenja (a) 1 i (b) 2 sa označenim nevodoničnim atomima. Atomi asimetrične jedinice označeni su crnom bojom. Nivo verovatnoće termalnih elipsoida je 50%, dok su H atomi nacrtani kao sfere. Dužine veza 1–4 date su u tabeli 14.....</i>	46
<b>Slika 26.</b> <i>Mercury prikaz kristalnog pakovanja posmatrano duž c-ose (levo) i slojevi koordinacionih polimera posmatrani duž b-ose (desno) za jedinjenja (a) 1 i (b) 2. Atomi vodonika i neuređenost nitratnog jona nisu prikazani radi jasnijeg pregleda.....</i>	47
<b>Slika 27.</b> <i>Mercury prikaz molekulske strukture jedinjenja 3 sa označenim nevodoničnim atomima. Atomi asimetrične jedinice označeni su crnom bojom. Nivo verovatnoće termalnih elipsoida je 50%, dok su H atomi nacrtani kao sfere. Dužine veza 5–8 date su u tabeli 14.....</i>	48
<b>Slika 28.</b> <i>Mercury prikaz molekulske strukture jedinjenja 4 sa označenim nevodoničnim atomima. Atomi asimetrične jedinice označeni su crnom bojom. Nivo verovatnoće termalnih elipsoida je 50%, dok su H atomi nacrtani kao sfere. Dužine veza 9–10 date su u tabeli 14.....</i>	49
<b>Slika 29.</b> Kristalno pakovanje 3 duž a-ose. Odabранe vodonične veze prikazane su isprekidanim linijama. Atomi vodonika koji ne učestvuju u vodoničnim vezama nisu prikazani radi jasnijeg pregleda.....	49
<b>Slika 30.</b> Kristalno pakovanje 4 duž b-ose. Atomi vodonika nisu prikazani radi jasnijeg pregleda.....	50
<b>Slika 31.</b> Šematski prikaz osnovne <b>sql</b> mreže koordinacionih polimera (a) 1 i (b) 2.....	50
<b>Slika 32.</b> Šematski prikaz petostrukе interpenetracije u koordinacionom polimeru 3.....	51
<b>Slika 33.</b> Šematski prikaz šest interpenetriranih mreža u koordinacionom polimeru 4. Dve Ag1 mreže su prikazane plavim bojama, dok su četiri Ag2 mreže date u crno-belom gradijentu.....	51

## SPISAK TABELA

<b>Tabela 1.</b> Aksiome polja $\mathcal{F}$ .....	2
<b>Tabela 2.</b> Aksiome vektorskog prostora $\mathcal{V}$ .....	3
<b>Tabela 3.</b> Kejlijeva tablica grupe $\mathcal{G}$ .....	15
<b>Tabela 4.</b> Matrice simetrijskih operacija kvadrata.....	17
<b>Tabela 5.</b> Permutacije simetrijskih operacija kvadrata.....	17
<b>Tabela 6.</b> Kompozitno dejstvo $4^3$ i $m_y$ .....	18
<b>Tabela 7.</b> Kejlijeva tablica grupe simetrija kvadrata.....	18
<b>Tabela 8.</b> Sistematizacija kristala i rešetki. Sa $\mathcal{P}$ i $\mathcal{G}$ dati su brojevi tačkastih i prostornih grupa kristalnog sistema, dok $\mathcal{G}$ predstavlja metrički tenzor elementarne celije. ....	20
<b>Tabela 9.</b> Utvrđivanje pripadnosti kristalografskih orbita Vikofovim položajima.....	22
<b>Tabela 10.</b> Osobine vodoničnih veza.....	26
<b>Tabela 11.</b> Klase interpenetracije ekvivalentnih mreža.....	40
<b>Tabela 12.</b> Kristalografski podaci za monokristale <b>1–4</b> . ....	44
<b>Tabela 13.</b> Parametri utačnjavanja za monokristale <b>1–4</b> .....	45
<b>Tabela 14.</b> Odabrane dužine veza u koordinacionim polimerima <b>1–4</b> .....	47

## SADRŽAJ

<b>SAŽETAK .....</b>	<b>i</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>ii</b>
<b>SPISAK RADOVA I SAOPŠTENJA.....</b>	<b>iii</b>
<b>SPISAK SLIKA.....</b>	<b>iv</b>
<b>SPISAK TABELA .....</b>	<b>vi</b>
<b>UVOD .....</b>	<b>1</b>
<b>LITERATURNI PREGLED .....</b>	<b>2</b>
<b>1. Prostori linearne algebre.....</b>	<b>2</b>
1.1. Metrički prostori.....	2
1.2. Vektorski prostori .....	3
1.2.1. Normirani vektorski prostor .....	3
1.2.2. Unitarni vektorski prostor .....	3
1.3. Afin prostor .....	4
1.4. Euklidski prostor .....	4
1.5. Koordinatni sistemi .....	5
1.6. Prostori u kristalografskoj teoriji .....	5
1.6.1. Tačkasti prostor .....	5
1.6.2. Vektorski prostor .....	5
<b>2. Kristalno uređenje.....</b>	<b>6</b>
2.1. Kristalne rešetke .....	6
2.1.1. Vektorska kristalna rešetka $L$ .....	7
2.1.2. Tačkasta kristalna rešetka $L$ .....	7
2.2. Elementarna čelija.....	7
2.2.1. Parametri čelije .....	8
2.2.2. Primitivne i centrirane čelije.....	8
<b>3. Simetrijske operacije.....</b>	<b>9</b>
3.1. Matrično predstavljanje simetrijskih operacija .....	10
3.2. Vrste simetrijskih operacija .....	11
3.2.1. Identitet .....	12
3.2.2. Translacija .....	12
3.2.3. Rotacija.....	12
3.2.4. Zavrtanska rotacija .....	13
3.2.5. Inverzija .....	13
3.2.6. Rotoinverzija .....	13
3.2.7. Refleksija .....	13
3.2.8. Klizeća refleksija .....	14
3.3. Podela simetrijskih operacija .....	14
3.4. Osobine simetrijskih operacija .....	14
<b>4. Primena teorije grupa u kristalografskoj teoriji.....</b>	<b>15</b>
4.1. Osnovi teorije grupe .....	15
4.1.1. Red grupe .....	15
4.1.2. Komutativnost grupe .....	15
4.1.3. Kompleks grupe .....	15

4.1.4. Podgrupa .....	15
4.1.5. Red elementa grupe .....	16
4.1.6. Generatori grupe .....	16
4.1.7. Morfizmi grupe .....	16
4.1.8. Dejstvo grupe na skup .....	16
4.2. Grupa simetrije kvadrata .....	17
4.3. Kristalografske grupe simetrija .....	18
4.3.1. Prostorne grupe .....	18
4.3.2. Tačkaste grupe .....	19
<b>5. Položaji atoma u kristalu .....</b>	<b>21</b>
5.1. Kristalografske orbite .....	21
5.2. Stabilizator tačke .....	22
5.3. Vikofovi položaji .....	22
5.3.1. Multiplicitet Vikfovog položaja .....	23
5.3.2. Slovo Vikfovog položaja .....	23
5.4. Kompleksi rešetke .....	23
<b>6. Osnovni koncepti koordinacione hemije .....</b>	<b>23</b>
6.1. Koordinaciona veza .....	23
6.2. Koordinaciona jedinjenja .....	24
6.3. Koordinacioni polimeri .....	25
6.4. Nekovalentne interakcije u koordinacionim polimerima .....	25
Vodonična veza .....	25
<b>7. Sinteza koordinacionih polimera .....</b>	<b>26</b>
7.1. Termohemijska sinteza .....	27
7.1.1. Interfacijalna polimerizacija .....	27
7.1.2. Hemijska depozicija iz parne faze .....	28
7.1.3. Solvotermalne metode .....	28
7.2. Elektrohemijska sinteza .....	31
7.3. Fotohemijska sinteza .....	31
Mikrotalasno zračenje u fotohemiji .....	31
7.4. Mehanohemijska sinteza .....	32
7.4.1. Sonochemijske reakcije .....	32
7.4.2. Mehanohemijske reakcije .....	32
<b>8. Topološka analiza koordinacionih polimera .....</b>	<b>35</b>
8.1. Primena teorije grafova u kristalografskoj analizi .....	36
8.2. Topološke reprezentacije i operacije pojednostavljivanja .....	37
8.3. Klasifikacija mreža .....	37
8.3.1. Periodično popločavanje .....	38
8.3.2. Zamršenost mreža .....	39
8.4. Topološki parametri .....	40
8.4.1. Tačkasti simbol .....	41
8.4.2. Čvorni simbol .....	41
<b>9. Koordinacioni polimeri sa srebrom .....</b>	<b>41</b>
<b>OPIS EKSPERIMENTA I APARATURE .....</b>	<b>43</b>
<b>10. Sinteza koordinacionih polimera sa srebrom .....</b>	<b>43</b>
10.1. Sinteza liganda tiomorfolin-4-karbonitrila ( <b>L1</b> ) .....	43
10.2. Sinteza liganda piperazin-4-dikarbonitrila ( <b>L2</b> ) .....	43
10.3. Sinteza koordinacionih polimera $\{[Ag(L1)_2]NO_3\}^\infty$ ( <b>1</b> ) i $\{[Ag(L1)_2]ClO_4\}^\infty$ ( <b>2</b> ) .....	43

10.4. Sinteza koordinacionih polimera $\{[Ag(L2)_2]NO_3 \cdot H_2O\}^\infty$ (3) i $\{[Ag(L2)_2]ClO_4\}^\infty$ (4) .....	43
<b>11. Rendgenska struktturna analiza monokristâla .....</b>	<b>43</b>
<b>12. Topološka analiza u <i>ToposPro</i> programskom paketu .....</b>	<b>45</b>
<b>REZULTATI I DISKUSIJA .....</b>	<b>46</b>
<b>12. Kristalna struktura ispitivanih koordinacionih polimera sa srebrom .....</b>	<b>46</b>
12.1. Kristalne i molekulske strukture koordinacionih polimera 1 i 2 .....	46
12.2. Kristalne i molekulske strukture koordinacionih polimera 3 i 4 .....	48
<b>13. Topološka analiza ispitivanih koordinacionih polimera sa srebrom.....</b>	<b>50</b>
13.1. Topološka analiza koordinacionih polimera 1 i 2 .....	50
13.2. Topološka analiza koordinacionih polimera 3 i 4 .....	51
<b>ZAKLJUČAK.....</b>	<b>52</b>
<b>LITERATURA.....</b>	<b>53</b>
<b>BIOGRAFIJA.....</b>	<b>59</b>

## UVOD

Kristalografija, grana nauke koja se bavi proučavanjem unutrašnje strukture kristalnih materijala, svoje teorijske postavke gradi na temeljima matematike. Isprva izučavajući samo spoljašnju građu kristala, matematička kristalografija uspela je povezati simetriju kristalnih pljosni sa simetrijom nekolicine fizičkih osobina koristeći se jezikom linearne algebre. Uz razvoj eksperimentalnih tehnika poput rendgenske i neutronske difrakcije, kristalografi su zavirili i u unutrašnjost materijala stičući sposobnost da odrede geometriju, odnosno precizne položaje atoma koji kristal sačinjavaju oslanjajući se umnogome na teoriju grupa. Međutim, ovime nije iscrpljeno prostranstvo problema na koje se u kristalografskoj nailazi. Sve do pojave kristalografske topologije, ono što je u rezultatima manjkalo je informacija koji su atomi sa kojima povezani. Za razliku od geometrijskog pristupa koji kristal tretira kao skup atoma raspoređenih u prostoru, topološki pomoću teorije grafova razmatra njegovu osnovnu hemijsku karakteristiku — hemijske veze.

Razvoj kristalografske topologije usko je povezan sa kristalnim inženjerstvom koje za cilj ima sintezu materijala sa unapred određenim osobinama. Kako se kristalno inženjerstvo na samom svom početku bavilo kristalima čiji su gradivni elementi povezani samo nekovalentnim vezama, uglavnom se poistovjećuje sa supramolekularnim udruživanjem. Ovakvo kristalno inženjerstvo, koje materijale gradi slabim interakcijama poput Van der Valsovih ili vodoničnih veza, naziva se i organsko kristalno inženjerstvo. Međutim, tokom poslednje tri decenije razvijalo se i neorgansko kristalno inženjerstvo koje se bavi koordinacionim polimerima — beskonačnim nizom koordinacionih jedinjenja koja se ponavljaju u jednoj, dve ili tri dimenzije. Neorgansko kristalno inženjerstvo podrazumeva modelovanje, sintezu i karakterizaciju kristalnih materijala sačinjenih od neorganskih, organometalnih i bioneorganskih gradivnih jedinica (Braga, 2000). Koordinaciona jedinjenja, osnovna jedinica grade koordinacionih polimera, sačinjena su od centralnog atoma povezanog sa okolnim atomima ili atomskim grupama koje se nazivaju ligandima. Centralni atom je uglavnom metalni, dok su ostvarene veze koordinacione. U poređenju sa nekovalentnim interakcijama, koordinaciona veza je relativno jaka i kinetički stabilna. Stoga, materijali koji sadrže koordinacione veze su robustnije od onih baziranih na organskim molekulima međusobno povezanim slabim interakcijama (Braga, 2000). Predvidivost formiranja polimera kroz intermolekularne interakcije poput vodoničnih veza ili  $\pi-\pi$  stekinga glavni je cilj kristalnog inženjerstva. U slučaju koordinacionih polimera, na predvidivost utiče nekoliko faktora poput odnosa metala i liganda, koordinacionih modova metala i pristustva anjona ili gostujućih molekula u šupljinama strukture (Kitagawa, Kitaura & Noro 2004). Dodatno, stvaranje koordinacione veze je principijelno reverzibilan proces, što rezultuje većom verovatnoćom sinteze uređenih materijala sa smanjenom količinom defekata (Hoskins & Robson, 1990).

Svrha ovog rada je određivanje kristalnih struktura koordinacionih polimera sa srebrom, te njihova topološka analiza. Da bi se u okvire matematičke kristalografske mogla uključiti i kristalografska topologija, na samom početku dati su neki od osnovnih pojmova linearne algebre. Budući da se kristalografska u svojim razmatranjima koristi i tačkastim i vektorskim prostorima, izložene su osnovne karakteristike obe vrste prostora, kao i veze među njima. Sledi definisanje pojmova karakterističnih za samu kristalografsku poput kristalnog uređenja, kristalne rešetke i elementarne celije. Nakon navođenja značajnih geometrijskih parametara, fokus prelazi na simetriju kristala i neke od rezultata koji je u kristalografskoj dala teorija grupa. Nakon postavljanja teorijskih osnova, dat je kratak uvod u oblast koordinacionih polimera, te su podrobnije opisani pojmovi poput koordinacione veze, ili pak koordinacione i metaloorganske mreže. Pregled metoda sinteze koordinacionih polimera ispraćen je opisom topološke analize ovih materijala.

Druga glava ovog rada bavi se opisom eksperimenta i aparature korišćene za difrakciju rendgenskih zraka na monokristalnim uzorcima ispitivanih, kao i samom sintezom materijala. U trećoj glavi dati su rezultati rendgenske strukturne analize koji su dalje korišćeni za određivanje topologije koordinacionih polimera sa srebrom.

## LITERATURNI PREGLED

### 1. Prostori linearne algebre

Da bi se moglo preciznije govoriti o različitim matematičkim prostorima kojima se kristalografska služi, korisno je dati kratak pregled nekih od osnovnih pojmova linearne algebre poput binarne operacije, grupe i polja.

Ukoliko je  $S$  neprazan skup, tada je svako preslikavanje  $\circ : S \times S \rightarrow S$  binarna operacija u notaciji  $\circ(a, b) = a \circ b$ , gde su  $a, b$  elementi skupa  $S$ . Budući da je binarna operacija  $\circ$  definisana tako da elemente skupa  $S$  preslikava u isti taj skup, može se reći i da je ona zatvorena nad skupom  $S$ .

Uređeni par  $(S, \circ)$  nepraznog skupa i na njemu definisane operacije naziva se grupom  $\mathcal{G}$  ukoliko važi

- (i)  $\forall a, b \in S, a \circ b \in S$
  - (ii)  $\forall a \in S \exists e \in S, a \circ e = e \circ a = a$
  - (iii)  $\forall a \in S \exists a' \in S, a \circ a' = e$
  - (iv)  $\forall a, b, c \in S, (a \circ b) \circ c = a \circ (b \circ c)$
- (1)

gde aksioma (i) iskazuje zatvorenost skupa  $S$  u odnosu na binarnu operaciju  $\circ$ , aksioma (ii) postojanje neutralnog elementa, aksioma (iii) postojanje inverznog elementa, dok aksioma (iv) predstavlja asocijativnost operacije  $\circ$  nad elementima skupa  $S$ . Grupa  $\mathcal{G} = (S, \circ)$  je Abelova ili komutativna ako je grupovna operacija komutativna, odnosno ako je  $a \circ b = b \circ a$  za sve  $\forall a, b \in S$ .

Pod poljem  $\mathcal{F}$  podrazumeva se algebarska struktura  $\mathcal{F} = (F, +, \cdot)$  sačinjena od skupa  $F$  i binarnih operacija sabiranja  $+$  i množenja  $\cdot$  definisanih na tom skupu ako su  $(F, +)$  i  $(F \setminus \{0\}, \cdot)$  Abelove grupe. Dodatno, mora važiti distributivnost operacije množenja nad operacijom sabiranja (Polonijo *et al.*, 2008). Elementi skupa  $F$  nazivaju se skalarji, a u tabeli 1 date su nabrojane aksiome polja (Nespolo & Souvignier, 2009).

**Tabela 1.** Aksiome polja  $\mathcal{F} = (F, +, \cdot)$

Sabiranje	$a + b, \forall a, b \in F$	Množenje	$a \cdot b, \forall a, b \in F$
Neutralni element	$0: a + 0 = a$	Neutralni element	$1: 1a = a$
Inverzni element	$\forall a \in F \exists -a \in F, a + (-a) = 0$	Inverzni element	$\forall a \neq 0 \in F \exists a^{-1} \in F, a \cdot a^{-1} = 1$
Asocijativnost	$a + (b + c) = (a + b) + c$	Asocijativnost	$a \cdot (b \cdot c) = (a \cdot b) \cdot c$
Komutativnost	$a + b = b + a$	Komutativnost	$a \cdot b = b \cdot a$
Distributivnost množenja nad sabiranjem			$a \cdot (b + c) = (a \cdot b) + (a \cdot c)$

### 1.1. Metrički prostori

Neka je sa  $d : M \times M \rightarrow \mathbb{R}$  data funkcija koja se naziva metrika, a koja svakom paru  $(a, b)$  nepraznog skupa  $M$  pripisuje rastojanje. Tada se uređeni par  $(M, d)$  nepraznog skupa  $M$  i metrike  $d$  naziva metrički prostor  $\mathcal{M}$  ukoliko su za sve  $a, b, c \in M$  ispunjeni uslovi

- (i)  $d(a, b) \geq 0 \wedge d(a, b) = 0 \Leftrightarrow a = b$
  - (ii)  $d(a, b) = d(b, a)$
  - (iii)  $d(a, b) \leq d(a, c) + d(c, b)$
- (2)

gde je sa (i) dat uslov pozitivne definitnosti, sa (ii) uslov simetričnosti, dok (iii) predstavlja nejednakost trougla (Polonijo *et al.*, 2008).

## 1.2. Vektorski prostori

Uređena četvorka  $(V, \mathcal{F}, +, \cdot)$  skupa vektora  $V$  nad poljem  $\mathcal{F}$ , polja  $\mathcal{F}$ , vektorskog sabiranja  $+: V \times V \rightarrow V$  i skalarnog množenja  $\cdot: \mathcal{F} \times V \rightarrow V$  je vektorski prostor  $\mathcal{V}$  ako vektorsko sabiranje i skalarno množenje zadovoljavaju aksiome date u tabeli 2. Zahvaljujući nula vektoru  $\mathbf{o}$ , naturalnom elementu Abelove grupe  $(V, +)$ , za svaki vektorski prostor  $\mathcal{V}$  može se definisati koordinatni početak (Nespolo & Souvignier, 2009).

**Tabela 2.** Aksiome vektorskog prostora  $\mathcal{V} = (V, \mathcal{F}, +, \cdot)$

Vektorsko sabiranje	$\mathbf{a} + \mathbf{b} \in V, \forall \mathbf{a}, \mathbf{b} \in V$	Skalarno množenje	$\lambda \mathbf{a} \in V, \lambda, \mu \in \mathcal{F} \wedge \mathbf{a} \in V$
Neutralni element	$\mathbf{o}: \mathbf{a} + \mathbf{o} = \mathbf{o} + \mathbf{a} = \mathbf{a}$	Neutralni element	$1: 1\mathbf{a} = \mathbf{a}$
Asocijativnost	$\mathbf{a} + (\mathbf{b} + \mathbf{c}) = (\mathbf{a} + \mathbf{b}) + \mathbf{c}$	Distributivnost nad vektorskim sabiranjem	$\lambda(\mathbf{a} + \mathbf{b}) = \lambda\mathbf{a} + \lambda\mathbf{b}$
Komutativnost	$\mathbf{a} + \mathbf{b} = \mathbf{b} + \mathbf{a}$	Distributivnost nad sabiranjem u polju skalara	$(\lambda + \mu)\mathbf{a} = \lambda\mathbf{a} + \mu\mathbf{a}$
Inverzni element	$\forall \mathbf{a} \in V \exists -\mathbf{a} \in V, \mathbf{a} + (-\mathbf{a}) = \mathbf{o}$	Kompatibilnost sa množenjem u polju skalara	$\lambda(\mu\mathbf{a}) = (\lambda\mu)\mathbf{a}$

Vektorski prostori nad poljima  $\mathbb{R}$  i  $\mathbb{C}$  nazivaju se realni i kompleksni vektorski prostor, respektivno. Ukoliko vektori  $\mathbf{a}_1, \dots, \mathbf{a}_n \in \mathcal{V}$  i skalari  $\lambda \in \mathcal{F}$  tvore vektor  $\lambda_1\mathbf{a}_1, \dots, \lambda_n\mathbf{a}_n$ , on se naziva linearna kombinacija vektora  $\mathbf{a}_1, \dots, \mathbf{a}_n$ . Vektori  $\mathbf{a}_1, \dots, \mathbf{a}_n$  su linearne zavisne ako postoje scalari  $\lambda_1, \dots, \lambda_n \neq 0$  takvi da važi  $\lambda_1\mathbf{a}_1, \dots, \lambda_n\mathbf{a}_n = \mathbf{o}$ . Vektori koji nisu linearne zavisne nazivaju se linearano nezavisnim vektorima.

Baza vektorskog prostora  $\mathcal{V}$  je skup  $B \subseteq V$  linearne nezavisnih vektora takav da se svaki vektor  $\mathbf{a} \in \mathcal{V}$  može prikazati kao linearna kombinacija vektora iz  $B$ . Dimenzija vekorskog prostora je kardinalni broj njegove baze, odnosno broj elemenata skupa  $B$  (Polonijo *et al.*, 2008).

### 1.2.1. Normirani vektorski prostor

Preslikavanje  $\|\cdot\|: \mathcal{V} \rightarrow \mathbb{R}$  vektorskog prostora  $\mathcal{V}$  nad poljem  $\mathcal{F}$  u skup  $\mathbb{R}$  je norma na  $\mathcal{V}$  ako za  $\forall \mathbf{a}, \mathbf{b} \in \mathcal{V}$  i svaki  $\lambda \in \mathcal{F}$  važi

- (i)  $\|\mathbf{a}\| \geq 0, \wedge \|\mathbf{a}\| = 0 \Leftrightarrow \mathbf{a} = \mathbf{o}$
  - (ii)  $\|\lambda\mathbf{a}\| = |\lambda|\|\mathbf{a}\|$
  - (iii)  $\|\mathbf{a} + \mathbf{b}\| \leq \|\mathbf{a}\| + \|\mathbf{b}\|$
- (3)

gde je sa (i) iskazana pozitivna definitnost, sa (ii) homogenost, a sa (iii) nejednakost trouogla. Uređeni par  $(\mathcal{V}, \|\cdot\|)$  vektorskog prostora  $\mathcal{V}$  i norme naziva se normirani vektorski prostor (Polonijo *et al.*, 2008).

### 1.2.2. Unitarni vektorski prostor

Neka je  $\mathcal{V}$  vektorski prostor nad poljem  $\mathcal{F}$ . Preslikavanje  $\langle \cdot, \cdot \rangle: \mathcal{V} \times \mathcal{V} \rightarrow \mathcal{F}$  koje svakom uređenom paru vektora iz  $\mathcal{V}$  dodeljuje skalar iz polja  $\mathcal{F}$  je skalarni proizvod na vektorskem prostoru u notaciji  $\langle \mathbf{a}, \mathbf{b} \rangle$ , ako za  $\forall \mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c} \in \mathcal{V}; \lambda, \mu \in \mathcal{F}$  važi

- (i)  $\langle \mathbf{a}, \mathbf{b} \rangle \geq 0 \wedge \langle \mathbf{a}, \mathbf{a} \rangle = 0 \Leftrightarrow \mathbf{a} = \mathbf{o}$
  - (ii)  $\langle \mathbf{a}, \mathbf{b} \rangle = \langle \mathbf{b}, \mathbf{a} \rangle^*$
  - (iii)  $\langle \lambda\mathbf{a} + \mu\mathbf{b}, \mathbf{c} \rangle = \lambda^*\langle \mathbf{a}, \mathbf{c} \rangle + \mu^*\langle \mathbf{b}, \mathbf{c} \rangle$
- (4)

gde je sa (i) iskazana pozitivna definitnost, sa (ii) ermitska simetričnost, a sa (iii) bilinearnost.

Uređeni par  $(\mathcal{V}, \langle \cdot, \cdot \rangle)$  vektorskog prostora  $\mathcal{V}$  nad poljem  $\mathcal{F}$  i skalarnog proizvoda  $\langle \cdot, \cdot \rangle$  naziva se unitarni vektorski prostor  $\mathcal{U}$ . Razmatrajući unitarni vektorski prostor  $\mathcal{U}$ , za vektore  $\mathbf{a}, \mathbf{b} \in \mathcal{V}$  se kaže da su ortogonalni ukoliko je

$\langle \mathbf{a}, \mathbf{b} \rangle = 0$ . Ukoliko je  $\mathcal{F}$  polje realnih brojeva  $\mathbb{R}$ , unitarni vektorski prostor naziva se realan unitarni prostor (Polonio et al., 2008)

### 1.3. Afin prostor

Neka je  $A$  neprazan skup,  $\mathcal{V}$  vektorski prostor nad poljem  $\mathcal{F}$  i neka je definisano preslikavanje  $v : A \times A \rightarrow V$ . Uređena trojka  $(A, \mathcal{V}, v)$  naziva se Afinim prostorom  $\mathcal{A}$  nad  $\mathcal{V}$ , a elementi skupa  $A$  tačkama tog prostora ako važi

- (i)  $\forall A \in A \wedge \forall \mathbf{a} \in \mathcal{V} \exists! B \in A v(A, B) = \mathbf{a}$
  - (ii)  $\forall A, B, C \in A : v(A, B) + v(B, C) = v(A, C)$
- (5)

gde su (i) i (ii) poznatije kao Vajlove aksiome (Polonio et al. 2008; Milićić 2017). Aksioma (i) se može shvatiti kao definisanje vektora, odnosno usmerene duži, pomoću uređenog para tačaka  $(A, B)$ . Ukoliko je  $B = A$ , onda je definisani vektor nula vektor (Milićić, 2017). Vektori se sabiraju prema prema aksiomi (ii) koja se naziva pravilo trougla.

Ako je sa  $\mathcal{A}$  dat Afin prostor, onda se vektorski prostor  $\mathcal{V}$  iz uređene trojke naziva pridruženi vektorski prostor Afinog prostora  $\mathcal{A}$ . Afin prostor je realan ukoliko je pridruženi vektorski prostor realan, dok je u slučaju kompleksnog pridruženog vektorskog prostora i Afin prostor kompleksan. Dimenzija Afinog prostora jednaka je dimenziji pridruženog vektorskog prostora i uobičajeno je da se  $n$ -dimenzionalni Afin prostor  $\mathcal{A}$ , dat kao  $(A, \mathcal{V}, v)$ , obeležava sa  $\mathcal{A}^n$ , gde važi  $(A^n, \mathcal{V}^n, v)$  (Polonio et al., 2008).

Polazeći od vektorskog prostora  $\mathcal{V}$ , može se definisati i Afin postor  $\mathcal{A}$  čiji su elementi tačke. Veza između ova dva prostora je jednostavna, te dopušta i definisanje u obratnom smeru — polazeći od Afinog prostora  $\mathcal{A}$ , moguće je opisati vektorski prostor  $\mathcal{V}$ . Vektorski prostor  $\mathcal{V}$  u tom je slučaju dat kao skup vektora određenih parovima tačaka u Afinom prostoru  $\mathcal{A}$ , dok je u obratnom smeru Afin prostor  $\mathcal{A}$  dat pomoću translacije jedne nespecifične tačke iz  $\mathcal{A}$  pomoću vektorskog prostora  $\mathcal{V}$ . Osnovna razlika između ova dva prostora ogleda se u tome što, nasuprot nula vektora  $\mathbf{o}$  iz  $\mathcal{V}$ , u Afinom prostoru ne postoji naročita tačka koja bi omogućila definisanje koordinatnog početka. Tek kada se ovaj prostor dekoriše slobodnim pridruživanjem koordinatnog početka, tačke u njemu gube ekvivalentni status (Nespolo & Souvignier, 2009).

### 1.4. Euklidski prostor

Euklidski prostor  $\mathcal{E}^n$  je  $n$ -dimenzionalni Afin prostor kome je pridružen realan unitarni prostor  $\mathcal{U}^n$ . Preciznije, euklidski prostor  $\mathcal{E}^n$  je uređena trojka  $(\mathcal{E}^n, \mathcal{U}^n, d)$  sastavljena od skupa tačaka  $\mathcal{E}^n$ , realnog unitarnog prostora  $\mathcal{U}^n$  i preslikavanja  $d : \mathcal{E}^n \times \mathcal{E}^n \rightarrow \mathcal{U}^n$  takvog da za svaku tačku  $A \in \mathcal{E}^n$  i svaki vektor  $\mathbf{a} \in \mathcal{U}^n$  postoji jedna i samo jedna tačka  $A \in \mathcal{E}^n$  takva da je  $d(A, B) = \overline{AB} = \mathbf{a}$ , kao i da za sve  $A, B, C \in \mathcal{E}^n$  važi  $d(A, B) + d(B, C) = d(A, C)$  (Polonio et al., 2008).

U svakom euklidskom prostoru, norma vektora  $\mathbf{a}$  može se izraziti kao

$$\|\mathbf{a}\| = \sqrt{\langle \mathbf{a}, \mathbf{a} \rangle}. \quad (6)$$

Sa druge strane, korišćenjem nejednakosti Koši–Švarc–Bunjakovskog, pojam ugla se može definisati na sledeći način. Za bilo koja dva vektora  $\mathbf{a}, \mathbf{b} \in \mathcal{E}^n$ , važi nejednakost  $|\langle \mathbf{a}, \mathbf{b} \rangle| \leq \|\mathbf{a}\| \|\mathbf{b}\|$ , pri čemu je  $|\langle \mathbf{a}, \mathbf{b} \rangle| = \|\mathbf{a}\| \|\mathbf{b}\|$  ako i samo ako su vektori  $\mathbf{a}, \mathbf{b}$  linearno zavisni. Iz nejednakosti Koši–Švarc–Bunjakovskog sledi  $-1 \leq \frac{\langle \mathbf{a}, \mathbf{b} \rangle}{\|\mathbf{a}\| \|\mathbf{b}\|} \leq 1$  i postoji jedinstveni ugao  $\theta \in [0, \pi]$  takav da je

$$\cos \theta = \frac{\langle \mathbf{a}, \mathbf{b} \rangle}{\|\mathbf{a}\| \|\mathbf{b}\|}. \quad (7)$$

Ugao  $\theta$  proglašava se uglom između vektora  $\mathbf{a}$  i  $\mathbf{b}$  i može se pronaći u oznaci  $\theta = \angle(\mathbf{a}, \mathbf{b})$  (Rakić, 2016).

## 1.5. Koordinatni sistemi

Ukoliko se u euklidskom, odnosno tačkastom prostoru  $\mathcal{E}^n$ , tačka  $O$  odabere kao koordinatni početak, tada za svaku tačku  $X \in \mathcal{E}^n$  postoji 1-na-1 preslikavanje između tačaka  $X$  tačkastog prostora  $\mathcal{E}^n$  i vektora  $\overrightarrow{OX}$  unitarnog vektorskog prostora  $\mathcal{U}^n : X \leftrightarrow \overrightarrow{OX} = \mathbf{x}$ . Odabirom tačke  $O$  i njenim pridruživanjem uz bazis  $(\mathbf{a}_1, \dots, \mathbf{a}_n)$  definiše se koordinatni sistem u oznaci  $(O, \mathbf{a}_1, \dots, \mathbf{a}_n)$ .

U odnosu na bazis  $(\mathbf{a}_1, \dots, \mathbf{a}_n)$  unitarnog vektorskog prostora  $\mathcal{U}^n$ , svaki vektor  $\mathbf{x}$  može se jednoznačno predstaviti kao  $\mathbf{x} = x_1 \mathbf{a}_1 + \dots + x_n \mathbf{a}_n$ , ili u matričnoj notaciji

$$\mathbf{x} = (\mathbf{a}_1, \dots, \mathbf{a}_n) \begin{pmatrix} x_1 \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix}. \quad (8)$$

Sa druge strane, u odnosu na koordinatni sistem  $(O, \mathbf{a}_1, \dots, \mathbf{a}_n)$  tačkastog prostora  $\mathcal{E}^n$ , svaka tačka  $X$  može se jednoznačno predstaviti matricom kolone

$$X = \begin{pmatrix} x_1 \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix}. \quad (9)$$

Stoga, realni brojevi  $x_i$  predstavljaju ili koeficijente vektora  $\mathbf{x}$  vektorskog prostora  $\mathcal{U}^n$ , ili koordinate tačke  $X$  tačkastog euklidskog prostora  $\mathcal{E}^n$  (Wondratschek, 2006).

U kristalografskoj, odabir koordinatnog sistema nije jednoznačan. Međutim, uobičajeno je da se i koordinatni početak  $O$  i bazis  $(\mathbf{a}_1, \dots, \mathbf{a}_n)$  biraju u skladu sa simetrijom kristala, te da se tako izabran bazis naziva kristalografskim bazisom (Hahn & Looijenga-Vos, 2006). Budući da kristalografska od vektorskog prostora najviše koristi onaj koji je realan i unitaran, nadalje će isti umesto sa  $\mathcal{U}^n$  obeležavati sa  $\mathcal{V}^n$  da bi se notacija uskladila sa literaturu.

## 1.6. Prostori u kristalografskoj

### 1.6.1. Tačkasti prostori

Realni trodimenzionalni prostor može opisivati različitim matematičkim modelima. U kristalografskoj se ovaj prostor opisuje pomoću takozvanog tačkastog prostora koji je poznat i kao direktni ili kristalni prostor. U direktnom kristalnom prostoru, konačni realni kristali predstavljeni su kao idealne beskonačne kristalne strukture. Kako su elementi euklidskog prostora tačke, ovaj matematički model pojedinačne atome predstavlja upravo tačkama. Direktni kristalni prostor može se generalizovati na prostore viših dimenzija  $n$  (Wondratschek, 2006).

### 1.6.2. Vektorski prostori

Tačkastom prostoru u kristalografskoj se pridružuje i vektorski prostor  $\mathcal{V}^n$  u kome se, između ostalog, definišu normale na pljosni kristala (Wondratschek, 2006). Elementi ovog prostora definišu se u odnosu na bazis  $(\mathbf{a}_1^*, \dots, \mathbf{a}_n^*)$ , a sam prostor je u kristalografskoj poznat kao recipročni prostor. Međutim, pored recipročnog prostora, elementi vektorskog prostora  $\mathcal{V}^n$  se mogu razmatrati i u odnosu na bazis  $(\mathbf{a}_1, \dots, \mathbf{a}_n)$  koji se bira tako da za  $i \neq j$  važi  $\langle \mathbf{a}_i, \mathbf{a}_j^* \rangle = 0$ . Potonja interpretacija vektorskog prostora korisna je za razmatranje translacija koje su nužne za definisanje i opisivanje kristala. Gledajući strogo matematički, direktni tačkasti prostor je specijalan slučaj Afinog prostora, dok je  $\mathcal{V}^n$  vektorski prostor u užem smislu reči (Nespolo & Souvignier, 2009).

Veza između vektorskog prostora  $\mathcal{V}^n$  i tačkastog prostora koja očuvava i metriku i dimenzionalnost  $\mathcal{V}^n$  tako da se u tačkastom prostoru mogu odrediti razdaljine i uglovi, data je na sledeći način. Ma kojim dvema tačkama  $P$  i  $Q$  tačkastog prostora pridružuje se takozvani radius-vektor  $\overrightarrow{PQ} = \mathbf{r}$  vektorskog prostora  $\mathcal{V}^n$ . Za svaku tačku  $P$  prostora i za svaki vektor  $\mathbf{r}$  prostora  $\mathcal{V}^n$  postoji samo jedna tačka  $Q$  za koju važi  $\overrightarrow{PQ} = \mathbf{r}$ . Udaljenost dveju tačaka  $P$  i  $Q$  u tačkastom prostoru data je dužinom  $|\overrightarrow{PQ}| = \sqrt{\langle \overrightarrow{PQ}, \overrightarrow{PQ} \rangle}$  odnosno intenzitetom pridruženog vektora  $\overrightarrow{PQ} = \mathbf{r}$ , dok je zbir dva pridružena vektora dat sa  $\overrightarrow{PQ} + \overrightarrow{QR} = \overrightarrow{PR}$ .

Ugao određen tačkama  $P$ ,  $Q$  i  $R$  nalazi se iz

$$\cos(\angle PQR) = \frac{\langle \overrightarrow{PQ}, \overrightarrow{QR} \rangle}{|\overrightarrow{PQ}| \cdot |\overrightarrow{QR}|} \quad (10)$$

gde je sa  $\langle \overrightarrow{PQ}, \overrightarrow{QR} \rangle$  dat skalarni proizvod vektora  $\overrightarrow{PQ}$  i  $\overrightarrow{QR}$  (Wondratschek, 2006). Upoređujući ovo sa ranije izloženim, očigledno je da kristalografska barata upravo sa trodimenzionalnim euklidskim prostorom  $\mathcal{E}^n$ .

## 2. Kristalno uređenje

Kao što je već napomenuto, kristali, sačinjeni od atoma ili molekula, konačni su realni predmeti u fizičkom prostoru koji se u direktnom kristalnom prostoru mogu predstaviti pomoću idealzovanih beskonačnih kristalnih struktura. Ove strukture se periodično ponavljaju u svim trima dimenzijama datim kristalografskim bazisom  $(\mathbf{a}_1, \dots, \mathbf{a}_3)$ . Takvo se idealizovano periodično uređenje naziva kristalnim uređenjem. U ovom slučaju, kada se razmatra realni trodimenzionalni prostor, uobičajeno je da se kristalografski bazis  $(\mathbf{a}_1, \dots, \mathbf{a}_3)$  daje u oznaci  $(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})$ , te da se vektori  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  i  $\mathbf{c}$  nazivaju kristalografskim osama.

Strože govoreći, objekat u  $n$ -dimenzionalnom tačkastom prostoru  $\mathcal{E}^n$  naziva se  $n$ -dimenzionalno kristalno uređenje ukoliko ispunjava uslov postojanja  $n$  translacija u svih  $n$  dimenzija prostora datih linearne nezavisnim vektorima translacije  $\mathbf{t}_1, \dots, \mathbf{t}_n$ . Posledično, postoji i beskonačno mnogo linearne zavisnosti vektora translacije  $\mathbf{t} = u_1 \mathbf{t}_1 + \dots + u_n \mathbf{t}_n$ , gde su koeficijenti  $u_1, \dots, u_n$  celi brojevi. Dodatno, intenzitet svih translacionih vektori izuzev nula vektora mora biti različit od nule.

Ukoliko se želi govoriti i o uređenju predmeta koji nisu atomi ili molekuli, ali koji ispunjavaju uslov periodičnosti, i dalje se može koristiti izraz kristalno uređenje. Ovakav pristup, u kome se uređenje samog prostora posmatra nezavisno od predmeta koji taj prostor naseljavaju, uobičajen je u kristalografskoj. Kao što kristalno uređenje prostora sa ribama na slici 1 tvori Ešerov uzorak 55, tako ono skupa sa atomima i molekulima, iliti jednom rečju strukturnim motivom, sačinjava kristalnu strukturu realnog kristala (Wondratschek, 2006).



**Slika 1.** Ešerov uzorak 55. Strukturni motiv čine po dve plave, žute i crvene ribe.

### 2.1. Kristalne rešetke

U literaturi se uz kristalno uređenje kristalnih struktura mogu pronaći i različiti nazivi poput niza, mreže i rešetke za uređenja koja su periodična u jednoj, dve i tri dimenzije, respektivno (Petrović & Lukić, 2000). Međutim, da bi se održao sklad sa Međunarodnim kristalografskim tablicama, ovde će se koristiti isključivo pojmovi jednodimenzionalne, dvodimenzionalne i trodimenzionalne kristalne rešetke.

Dimenzionalnost kristalnog uređenja data je dimenzionalnošću rešetke. U zavisnosti od toga da li se problem razmatra samo u vektorskom prostoru ili u vektorskom prostoru kome je pridružen i tačkasti, mogu se koristiti vektorska kristalna rešetka  $\mathbf{L}$  ili tačkasta kristalna rešetka  $L$  (Wondratschek, 2006).

### 2.1.1. Vektorska kristalna rešetka $\mathbf{L}$

Formalno, skup svih vektorova translacije kristalnog uređenja naziva se kristalna rešetka translacionih vektora ili, kraće, vektorska kristalna rešetka  $\mathbf{L}$ . Bazis od  $n$  vektora  $\mathbf{a}_1, \dots, \mathbf{a}_n$  vektorskog prostora  $\mathcal{V}^n$  naziva se kristalografski bazis  $n$ -dimenzionalne vektorske kristalne rešetke  $\mathbf{L}$  ukoliko je svaka celobrojna linearna kombinacija  $\mathbf{t} = u_1\mathbf{a}_1 + \dots + u_n\mathbf{a}_n$  vektor rešetke  $\mathbf{L}$ . Iako se svaki skup od  $n$  linearne nezavisnih vektora može uzeti za bazis vektorskog prostora  $\mathcal{V}^n$ , većina njih daje komplikovane izraze koji opisuju vektorskiju kristalnu rešetku. Međutim, od beskonačno mnogo mogućih bazisa vektorskog prostora  $\mathcal{V}^n$ , moguće je izabrati primitivan bazis kao takav u kome je izraz kojim se opisuje vektorska kristalna rešetka jednostavan. Bazis se naziva primitivnim kristalografskim bazisom ako se svaki translacioni vektor  $\mathbf{t} = u_1\mathbf{t}_1 + \dots + u_n\mathbf{t}_n$  rešetke  $\mathbf{L}$  može dobiti kao celobrojna linearna kombinacija bazisnih vektora  $\mathbf{a}_1, \dots, \mathbf{a}_n$ . Za svaku vektorskiju kristalnu rešetku  $\mathbf{L}$  postoji primitivni kristalografski bazis (Wondratschek, 2006).

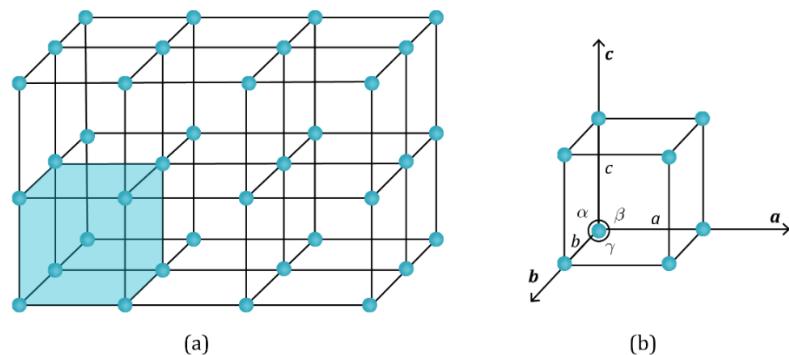
### 2.1.2. Tačkasta kristalna rešetka $L$

Pridruživanjem ma koje tačke  $X_0$  tačkastog prostora  $\mathcal{E}^n$  vektorskoj kristalnoj rešetki  $\mathbf{L}$  sačinjenoj od vektora translacije  $\mathbf{t}_j$  dobija se skup tačaka  $X_j$  takvih da važi  $\overrightarrow{X_0 X_j} = \mathbf{t}_j$  koji se naziva tačkasta kristalna rešetka  $L$ . Pošto bilo koja tačka postora  $\mathcal{E}^n$  može biti izabrana za tačku  $X_0$ , za svaku vektorskiju kristalnu rešetku postoji neprebrojivo mnogo tačkastih kristalnih rešetki. Pri odabiru kristalografskog koordinatnog sistema, koordinatni početak  $O$  često se bira tako da se se poklapa sa  $X_0$  (Wondratschek, 2006).

## 2.2. Elementarna čelija

Ako  $\mathbf{a}_1, \dots, \mathbf{a}_n$  čine kristalografski bazis vektorske rešetke  $\mathbf{L}$ , tada se skup svih vektora  $x_1\mathbf{a}_1 + \dots + x_n\mathbf{a}_n$  takvih da  $x_i \in [0,1], i = 1, \dots, n$  naziva elementarna ili jedinična čelija vektorske rešetke. Jedinična čelija kristalnog uređenja u tačkastom prostoru definiše kao skup svih tačaka sa koordinatama  $x_i$  posmatranih u odnosu na kristalografski koordinatni sistem  $(O, \mathbf{a}_1, \dots, \mathbf{a}_n)$  takvih da važi  $x_i - x_{0i} \in [0,1], i = 1, \dots, n$ . Ovdje je sa  $x_{0i}$  data koordinata tačke  $X_0$ .

Koncept jednične, odnosno elementarne čelije, koji je dat formalno matematički, koristi se za opisivanje realnih fizičkih kristala. Budući da su i zapremina atoma koji se u elementarnoj čeliji mogu naći, kao i zapremina same elementarne čelije konačni, i broj atoma u elementarnoj čeliji mora biti konačan. Struktura idealizovanog beskonačnog kristala može se predstaviti kao beskonačno ponavljanje ovakve konačne elementarne čelije u prostoru, kao što je šematski prikazano na slici 2a (Wondratschek, 2006).



**Slika 2.** (a) Šematski prikaz kristala pomoću beskonačno ponovljene elementarne čelije prikazane osenčenom kockom; (b) parametri elementarne čelije.

### 2.2.1. Parametri čelije

U opštem slučaju, elementarna čelija realnih fizičkih kristala oblika je paralelograma čije ivice dužina dužine  $a$ ,  $b$ ,  $c$  uzimaju pravac kristalografskih osa  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  i  $\mathbf{c}$  koje međusobno zaklapaju uglove  $\alpha$ ,  $\beta$  i  $\gamma$  (slika 2b). Dužine ivica paralelograma i uglovi koje one zaklapaju skupa se nazivaju parametri čelije i osnovno su polazište opisivanja svake kristalne strukture (Wondratschek, 2006). Zapremina ovakve elementarne čelije data je sa

$$V = a^2 + b^2 + c^2 + (1 + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - \cos^2 \alpha \cos^2 \beta \cos^2 \gamma). \quad (11)$$

Budući da se u (11) parametri čelije pojavljuju kao komponente  $g_{ii} = a_i^2$  i  $g_{ik} = a_i a_k \cos \alpha_j$ ,  $i \neq j \neq k$ , odnosno kao rezultat skalarnog proizvoda  $\langle \mathbf{a}_i, \mathbf{a}_k \rangle$ , može se definisati metrički tenzor

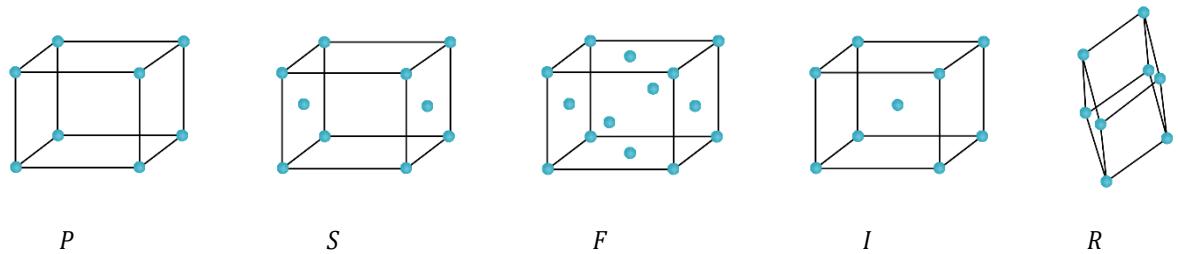
$$\mathbf{G} = \begin{pmatrix} g_{11} & g_{12} & g_{13} \\ g_{21} & g_{22} & g_{23} \\ g_{31} & g_{32} & g_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a^2 & ab \cos \gamma & ac \cos \beta \\ ab \cos \gamma & b^2 & bc \cos \alpha \\ ac \cos \beta & bc \cos \alpha & c^2 \end{pmatrix} \quad (12)$$

koji je, usled komutativnosti skalarnog proizvoda dvaju vektora  $\langle \mathbf{a}_i, \mathbf{a}_k \rangle = \langle \mathbf{a}_k, \mathbf{a}_i \rangle$ , simetričan sa komponentama  $g_{ik} = g_{ki}$ . Kako  $\mathbf{G}$  objedinjuje metričke karakteristike elementarne čelije, to se zapremina u svedenijem obliku može dati pomoću determinante metričkog tenzora  $V = \sqrt{\det(\mathbf{G})}$  (Müller, 2013).

### 2.2.2. Primitivne i centrirane čelije

Ukoliko je odabrani kristalografski bazis primitivan, elementarna čelija se naziva primitivnom čelijom ( $P$ ) i sadrži samo jednu tačku kristalne rešetke. Atomi kristalne strukture se tada nalaze samo u rogljevima ovakve primitivne čelije. Ako su ose primitivnog bazisa heksagonalne, kaže se da je čelija romboedralno centrirana ( $R$ ). U suprotnom, kada je kristalografski bazis neprimitivan, jedinična čelija sadrži više tačaka kristalne rešetke i za nju se uopšteno može reći da je centrirana. Na slici 3 su prikazani različiti vidovi centriranja čelija. Ukoliko se dodatna tačka kristalne rešetke nalazi u centru elementarne čelije, kaže se da je čelija zapreminske centrirana ( $I$ ). Kada se dodatne tačke kristalne rešetke nalaze u centrima svake površi elementarne čelije, čelija je površinske centrirana ( $F$ ). Nапослетку, kada su dodatne tačke kristalne rešetke raspoređene u centrima dveju naspramih površi, čelija je bazno centrirana. Oznaka bazno centrirane čelije u opštem slučaju je  $S$ , ali može biti i  $A$ ,  $B$ , ili  $C$ , u zavisnosti od toga da li se dodatne tačke kristalne rešetke nalaze u  $b-c$ ,  $a-c$  ili  $a-b$  ravni, respektivno (Petrović & Lukić, 2000; Müller, 2013; Authier & Chapuis, 2014).

U literaturi se često nailazi na pojam centrirane kristalne rešetke. Kako je tačkasta kristalna rešetka beskonačan skup tačaka, ona ne može biti ni primitivna ni centrirana. Stoga, pod terminom centrirane kristalne rešetke u biti se podrazumeva kristalna rešetka čija je čelija centrirana (Authier & Chapuis, 2014).



**Slika 3.** Primitivna ( $P$ ), bazno centrirana ( $S$ ) površinske centrirana ( $F$ ), zapreminske centrirana ( $I$ ) i romboedralno centrirana ( $R$ ) čelija.

### 3. Simetrijske operacije

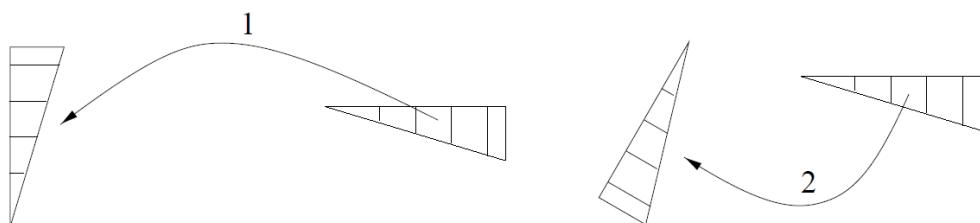
Uopšteno govoreći, matematički objekat simetričan je u odnosu na datu matematičku operaciju ukoliko nakon primene te operacije makar neka osobina objekta ostaje očuvana. U opštem slučaju može se govoriti o Afinim preslikavanjima (slika 4) koja se definišu kao preslikavanja tačaka u tačke, pravih u prave i ravni u ravni pri kojima se održava paralelnost pravih kao i razmera dužina, ali ne nužno i uglovi i razdaljine međ tačkama (Müller, 2013). Pri razmatranju simetrije, iz apstrakcije matematike može se zakoračiti i u neki od realnih fizičkih sistema. U njima se predmet ispitivanja karakteriše skupom relevantnih parametra koji čine stanje sistema. Skup svih stanja sistema naziva se prostor stanja, dok je dinamika sistema promena stanja tokom vremena. Ovde se pod simetrijama podrazumevaju transformacije prostora stanja pri kojima dinamički zakon sistema ostaje nepromenjen — ako je pod dejstvom simetrijskog preobražaja stanje  $x$  preslikano u stanje  $y$ , tada se u svakom trenutku vremena  $x(t)$  preslikava u  $y(t)$  (Damnjanović, 2000).

Ukoliko se za predmet ispitivanja odaberu kristali, simetrijski preobražaj se može shvatiti kao geometrijska operacija koja atome kristalne rešetke ostavlja invarijantnim, te za metrički tenzor važi  $\mathbf{G} = \tilde{\mathbf{G}}$  (Petrović & Lukić, 2000; Müller, 2013). Kristalna struktura se osim beskonačnim ponavljanjem elementarne celije u prostoru može predstaviti i kao rezultat dejstva simetrijskih operacija na asimetričnu jedinicu — deo strukture kristala koji je asimetričan, a koji se može sastojati od jednog ili više atoma, kao i od delova molekula, celog molekula ili pak više njih. Da bi se naznačio predmet ispitivanja, simetrijske operacije kristalnog uređenja nazivaju se kristalografske simetrijske operacije (Wondratschek, 2006).

Budući da se pri ovakvim transformacijama nužno moraju očuvavati razdaljine, isto mora važiti i za matematičke operacije kojima se one predstavljaju. Simetrijske operacije su stoga date obostrano jednoznačnim preslikavanjima koja se nazivaju izometrijske transformacije, odnosno izometrije, i predstavljaju specijalni slučaj Afinih preslikavanja (Wondratschek, 2006; Müller, 2013).

Svaka bijekcija  $f$  naziva se izometrija ako je slika svakog para tačaka  $(P, Q)$  tačkastog prostora  $\mathcal{E}^n$  njemu podudaran par tačaka  $(\tilde{P}, \tilde{Q})$ , odnosno ako su očuvani kolinearnost i raspored tačaka. Strožije govoreći, neka su  $\mathcal{M}_1$  i  $\mathcal{M}_2$  metrički prostori sa metrikom  $d_{\mathcal{M}_1}$  i  $d_{\mathcal{M}_2}$ , respektivno. Preslikavanje  $f : \mathcal{M}_1 \rightarrow \mathcal{M}_2$  je izometrija ako za svako  $a, b \in \mathcal{M}_1$  važi  $d_{\mathcal{M}_2}(f(a), f(b)) = d_{\mathcal{M}_1}(a, b)$ . Budući da je preslikavanje bijekcija samo i ako samo za svako  $f$  postoji jedinstvena inverzna funkcija  $f^{-1}$ , važi  $f^{-1} : \mathcal{M}_2 \rightarrow \mathcal{M}_1$ . Dakle, simetrijska operacija  $W$  datog predmeta — tačke, skupa tačaka ili kristalne rešetke — u tačkastom prostoru  $\mathcal{E}^n$  je izometrija koja preslikava posmatrani predmet na samoga sebe. Neka je sa  $W$  data simetrijska operacija, a sa  $P$  tačka prostora  $\mathcal{E}^n$ . Ukoliko izometrija  $W$  ostavlja invarijantnom tačku  $P$ , tada se tačka  $P$  naziva fiksnom tačkom simetrijske operacije  $W$  i za sliku  $\tilde{P}$  važi  $\tilde{P} = WP = P$ .

U zavisnosti od toga da li menjaju orientaciju prostora  $\mathcal{E}^n$ , simetrijske operacije dele se na operacije prve i operacije druge vrste. Simetrijske operacije prve vrste, znane i kao direktnе izometrije, ne menjaju orientaciju prostora, odnosno čuvaju hiralnost posmatranog objekta. Simetrijske operacije druge vrste, iliti indirektnе izometrije, menjaju orientaciju prostora, te i hiralnost objekta (slika 4). Kompozicija direktnih i indirektnih izometrija ponaša se kao proizvod pozitivnih i negativnih brojeva — kompozicija dve direktne ili dve indirektnе izometrije je direktna izometrija, dok je kompozicija direktnе i indirektnе izometrije indirektna izometrija (Wondratschek, 2002).



Slika 4. Izometrije prve (1) i druge (2) vrste.

### 3.1. Matrično predstavljanje simetrijskih operacija

U odnosu na izabrani koordinatni sistem  $(O, \mathbf{a}_1, \dots, \mathbf{a}_n)$ , svaka simetrijska operacija  $W : P \rightarrow \tilde{P}$  može se predstaviti u formi

$$\begin{aligned}\tilde{x}_1 &= W_{11}x_1 + \dots + W_{1n}x_n + w_1 \\ &\quad \vdots \quad \vdots \quad \vdots \quad \vdots \\ \tilde{x}_n &= W_{n1}x_1 + \dots + W_{nn}x_n + w_n\end{aligned}, \quad (13)$$

dok u matričnoj formulaciji, prethodni izraz postaje

$$\begin{pmatrix} \tilde{x}_1 \\ \vdots \\ \tilde{x}_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} W_{11} & \dots & W_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ W_{n1} & \dots & W_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} w_1 \\ \vdots \\ w_n \end{pmatrix} \quad (14)$$

što se može zapisati i kao  $\tilde{\mathbf{x}} = \mathbf{W}\mathbf{x} + \mathbf{w}$ , gde su  $\tilde{\mathbf{x}}, \mathbf{x}$  i  $\mathbf{w}$  matrice kolona, dok je  $\mathbf{W}$  kvadratna matrica. Jezgrovit zapis dat je kao  $\tilde{\mathbf{x}} = (\mathbf{W}, \mathbf{w})\mathbf{x}$  ili, pomoću Zajcovog simbola,  $\tilde{\mathbf{x}} = \{\mathbf{R}|\mathbf{v}\}\mathbf{x}$ .

Kako se simetrijska operacija  $W$  sastoji od rotacionog i translacionog dela, u zapisu  $W = (\mathbf{W}, \mathbf{w})$  matrica  $\mathbf{W}$  opisuje rotacioni, a matrica  $\mathbf{w}$  translacioni deo simetrijske operacije. Rotacioni i translacioni deo izometrije nazivaju se još i linearни i vektorski deo, respektivno. Za datu simetrijsku operaciju,  $\mathbf{W}$  zavisi samo od izbora bazisnih vektora  $(\mathbf{a}_1, \dots, \mathbf{a}_n)$ , dok  $\mathbf{w}$  zavisi i od izbora bazisnih vektora i od koordinatnog početka  $O$  (Wondratschek, 2006).

Iako je Zajcov simbol  $\{\mathbf{R}|\mathbf{v}\}$  uveden još 1935. u seriji radova koji su se bavili matrično-algebarskim razvojem kristalografske nomenklature, tek 2011. je Komisija za kristalografsku nomenklaturu na XXII kongresu Međunarodne unije za kristalografsku odlučila da isti uključi u onlajn izdanje Međunarodnih kristalografskih tablica. Ovaj simbol u biti predstavlja kratak opis matrične reprezentacije simetrijskih operacija. Kako se simetrijske operacije matrično mogu predstaviti pomoću rotacionog, iliti linearног, i translacionog, iliti vektorskog dela, tako je sa  $\mathbf{R}$  dat upravo linearни, a sa  $\mathbf{v}$  vektorski deo simetrijske operacije. Linearni deo  $\mathbf{R}$  sastoji se od simbola koji preciziraju vrstu i red simetrijske operacije, kao i orientaciju pripradajućeg elementra simetrije u odnosu na izabrani bazis. Orientaciju određuje pravac ose rotacije, rotoinverzije ose ili pravac normale na ravni refleksije. Zajcov simbol za svoj linearni deo  $\mathbf{R}$  može imati oznake 1,  $\bar{1}$  i  $m$  ukoliko predstavlja identitet, inverziju i refleksiju, respektivno. Ukoliko se radi o rotacijama,  $\mathbf{R}$  postaje 2, 3, 4 ili 6, dok za rotoinverzije biva  $\bar{2}, \bar{3}, \bar{4}$  ili  $\bar{6}$ . Za rotacije i rotoinverzije reda većeg od 2, u eksponentu simbola se može staviti znak + ili - da bi se označio smer rotacije. Karakteristični pravci mogu se naznačiti u indeksu  $\mathbf{R}$  navođenjem odgovarajućih Milerovih indeksa (Glazer, Aroyo & Authier, 2014).

Ukoliko se pri posmatranju simetrijskih operacija pređe iz tačkastog u vektorski prostor, od linearног i vektorskog dela izometrija preostaje samo linearni, te se ovakvo preslikavanje naziva i linearno preslikavanje. Za izometriju koja se u tačkastom euklidskom prostoru  $\mathcal{E}^n$  opisuje sa  $\tilde{\mathbf{x}} = \mathbf{W}\mathbf{x} + \mathbf{w}$ , linearno preslikavanje vektora  $\mathbf{v}$  vektorskog prostora  $\mathcal{V}^n$  dato je sa  $\tilde{\mathbf{v}} = \mathbf{W}\mathbf{v}$ . Ova razlika u preslikavanjima za dva navedena dva prostora postaje očigledna na primeru translacije. Za translaciju definisanu vektorom translacije  $\mathbf{t} \neq \mathbf{0}$ , u  $\mathcal{E}^n$  ne postoji ni jedna fiksna tačka, odnosno translacijom se ni jedna tačka prostora ne preslikava sama na sebe. Sa druge strane, u vektorskem prostoru  $\mathcal{V}^n$  translacijom se svaki vektor  $\mathbf{v}$  preslikava sam na sebe pošto je linearni deo ove simetrijske operacije identitet (Wondratschek, 2006).

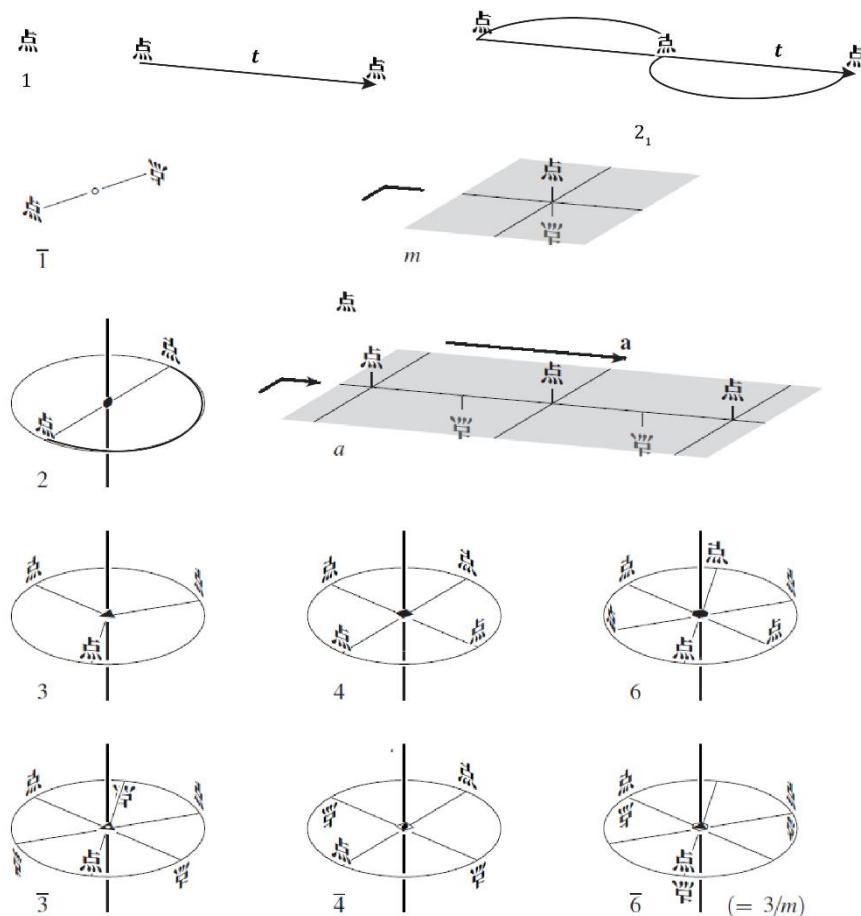
Da bi utvrdilo da li je simetrijska operacija predstavljena matricom  $\mathbf{W}$  izometrija, nužno je proveriti ispunjava li matrica  $\mathbf{W}$  sledeće uslove (Müller, 2013).

- (i) Ukoliko je  $\mathbf{W}$  matrični deo izometrije u odnosu na kristalografski bazis  $(\mathbf{a}_1, \dots, \mathbf{a}_n)$ , tada važi  $\mathbf{W}^T \mathbf{G} \mathbf{W} = \mathbf{W}$ , gde je  $\mathbf{W}^T$  transponovana matrica  $\mathbf{W}$ . Pod transponovanom matricom  $\mathbf{W}^T$  podrazumeva se matrica koja se dobija kada se elementi matrice  $\mathbf{W}$  preslikaju u odnosu na glavnu dijagonalu, odnosno kada kolone i vrste zamene mesta. Ukoliko je  $W_{ik}$  element matrice  $\mathbf{W}$ , tada je  $W_{ki}$  element njoj transponovane matrice  $\mathbf{W}^T$
- (ii) Detreminanta matrice  $\mathbf{W}$  data je sa  $\det(\mathbf{W}) = \pm 1$ .
- (iii) Trag matrice  $\mathbf{W}$  je celobrojan i može se predstaviti kao  $\text{tr}(\mathbf{W}) = \pm(1 + 2 \cos \varphi)$ , gde je  $\varphi$  ugao rotacije, a znak odgovara znaku determinante.

### 3.2. Vrste simetrijskih operacija

U cilju lakše vizuelizacije različitih vrsta simetrijskih operacija, uvodi se koncept elemenata simetrije. Geometrijski element simetrije određene simetrijske operacije je skup invarijantnih tačaka te operacije. Simetrijski element definiše se kao kombinacija geometrijskog elementa i skupa svih simetrijskih operacija kojima je taj geometrijski element zajednički. Najjednostavnija simetrijska operacija iz skupa onih koje dele određeni geometrijski element naziva se definišuća operacija simetrijskog elementa i ona određuje naziv i oznaku simetrijskog elementa (Nespolo, Aroyo & Souvignier, 2018). Opšti geometrijski elementi simetrije u odnosu na koje se izvode izometrije su tačka, prava i ravan (Petrović & Lukić, 2000). Tačka svoju simetrijsku funkciju može realizovati kao centar simetrije i centar inverzije, dok prava to čini kao osa rotacije, zavrtanska osa i rotoinverziona osa. Ravan se kao osnovni element simetrije javlja u vidu ogledalske i klizeće ravni (Wondratschek, 2006).

Vrste izometrija koje slede matematički su konstrukt. Kristalografske simetrijske operacije (slika 5) mogu pripadati bilo kojim od navedenih izometrija. Međutim, kada se izometrije primenjuju na kristalima, postoje određene kristalografske restrikcije. Stoga, nakon opšteg opisa simetrijske operacije, za one kod kojih kristalografske restrikcije postoje, iste će biti detaljnije opisane. Kako je u kristalografskoj uobičajeno da se simetrijske operacije obeležavaju Herman-Mogenovim (HM) simbolima, to će i ovde biti slučaj. Dodatno, za svaku izometriju  $W$  biće naveden i njen red  $k$  koji se definiše kao najmanji potreban broj sukcesivnog primenjivanja te izometrije nakon koga se sve posmatrane tačke preslikavaju same na sebe.



**Slika 5.** Kristalografske simetrijske operacije — 1 identitet; translacija;  $2_1$  zavrtanska rotacija;  $\bar{1}$  inverzija;  $m$  refleksija;  $a$  klizeća refleksija; 2 3, 4 i 6 rotacija drugog, trećeg, četvrтog i šestog reda, respektivno;  $\bar{3}, \bar{4}$  i  $\bar{6}$  rotoinverzija trećeg, četvrтog i šestog reda, respektivno (Müller, 2013).

### 3.2.1. Identitet

Identitet je simetrijska operacija koja svaku tačku predmeta preslikava na samu sebe, te je svaka tačka fiksna tačka simetrijske operacije. Sve duži i ravni prostora su takođe invarijantne na operaciju identiteta. HM oznaka ove simetrijske operacije je 1 i ovo je jedina simetrijska operacija reda 1 (Wondratschek, 2002). Linearni deo ove simetrijske operacije može se predstaviti jediničnom matricom  $\mathbf{W} = \mathbf{I}$ , dok je vektorski deo  $\mathbf{w} = \mathbf{o}$ , te je  $\tilde{\mathbf{x}} = \mathbf{Ix} + \mathbf{o} = \mathbf{x}$  (Müller, 2013).

### 3.2.2. Translacija

Translacija jednako pomera svaku tačku tačkastog prostora u istom pravcu, tako da je početak vektora translacije  $\mathbf{t}$  u tački  $P$ , dok je njegov kraj u tački  $\tilde{P}$ . Za ovu simetrijsku operaciju ne postoje fiksne tačke u užem smislu reči. Međutim, svaka prava  $M$  paralelna sa vektorom translacije  $\mathbf{t}$  preslikava se kao celina na samu sebe, isto kao i svaka ravan koja sadrži pravu  $M$ . Red ove simetrijske operacije je beskonačan pošto se sukcesivnim primenjivanjima translacije nikada ne može ostvariti početna slika (Wondratschek, 2002). Ova izometrija nema svoju HM oznaku, a njen linearni deo dat je jediničnom matricom  $\mathbf{W} = \mathbf{I}$ , a vektorski može uzeti bilo koju vrednost  $\mathbf{w}$ , te je  $\tilde{\mathbf{x}} = \mathbf{Ix} + \mathbf{w}$  (Müller, 2013).

### 3.2.3. Rotacija

Rotacija je simetrijska operacija koja invarijantnom ostavlja pravu — osu rotacije. Ceo prostor se rotira oko ove ose za ugao rotacije  $\varphi$ . Jedinični vektor  $\mathbf{u}_o$  paralelan sa osom rotacije naziva se pravac ose rotacije. Svaka ravan normalna na osu rotacije preslikava se kao celina sama na sebe. Za rotaciju drugog reda važi i da je svaka ravan koja sadrži osu rotacije invarijantna na ovu simetrijsku operaciju.

Usled periodične uređenosti kristalnih struktura, za rotaciju važi kristalografska restrikcija koja ograničava vrednost ugla rotacije (Wondratschek, 2002). Kristalografska restrikcija za ovu simetrijsku operaciju sledi iz traga matrice linearog dela operacije. Naime, ukoliko se preslikavanje posmatra duž z-ose Dekartovog koordinatnog sistema, linearni deo je dat sa

$$\mathbf{W} = \begin{pmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi & 0 \\ \sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (15)$$

gde su elementi matrice  $W_{ij}$  celi brojevi. Celobrojnost elemenata matrice posledica je osobine kristalografskih simetrijskih operacija da tačke kristalne rešetke  $L$  preslikavaju u isti taj skup tačaka.

Ugao rotacije  $\varphi$  može se odrediti iz traga matrice, odnosno iz zbiru članova glavne dijagonale

$$\text{tr}(\mathbf{W}) = W_{11} + W_{22} + W_{33} \quad (16)$$

odakle je

$$\cos \varphi = \frac{\text{tr}(\mathbf{W}) - 1}{2}. \quad (17)$$

Budući da je trag matrice ceo broj, kosinus ugla rotacije mora biti polucelobrojan, te se za  $\varphi$  dobija vrednost od  $360^\circ j/N$ , gde je  $N = 2, 3, 4, 6$  ujedno i red rotacije. Očigledno je da rotacija prvog reda ima ugao  $\varphi = 360^\circ$ , te se razmatra kao identitet, a ne kao rotacija.

Kako za determinantu  $\det(\mathbf{W})$  i trag matrice  $\text{tr}(\mathbf{W})$  važi da su invarijantni na izbor basiza, kristalografska restrikcija ugla rotacije proizašla iz posmatranja u Dekartovom koordinatnom sistemu ista je za svaki koordinatni sistem (Müller, 2013).

HM oznake rotacija za određeni ugao date su kao  $N^j$ , ili  $2^1 = 2 (180^\circ), 3^1 = 3 (120^\circ), 3^2 = (240^\circ), 4^1 = 4 (90^\circ), 4^3 = (270^\circ), 6^1 = 6 (60^\circ), 6^5 = (300^\circ)$  (Wondratschek, 2002). Kao što je već napomenuto, linearni deo ove simetrije operacije u opštem slučaju dat je matricom  $\mathbf{W}$ , dok je vektorski jednak nuli i važi  $\tilde{\mathbf{x}} = \mathbf{Wx}$  (Müller, 2013).

### 3.2.4. Zavrtanska rotacija

Zavrtanska rotacija predstavlja kompoziciju rotacije u pravcu vektora  $\mathbf{u}_0$ , iliti zavrtanske ose, i translacije za njemu paralelan vektor  $\mathbf{t}$ . Zavrtanska rotacija nema ni jednu fiksnu tačku. Osa rotacije ove simetrijske operacije naziva se zavrtanska osa, dok je vektor translacije zavrtanski vektor. Zavrtanska osa se kao celina preslikava sama na sebe pomerajući se paralelno samoj sebi zahvaljujući translacionom delu ove kompozitne simetrijske operacije. Iako u opštem slučaju ishodište kompozitnih simetrijskih operacija zavisi od redosleda kojim su pojedinačne operacije vršene, za zavrtansku rotaciju to nije slučaj.

Neka je usled kristalografskih restrikcija sa  $\varphi = 360^\circ/N$  dat rotacioni ugao zavrtanske rotacije. Tada se zavrtanska rotacija za ugao  $\varphi$  naziva  $N$ -tostruka zavrtanska rotacija. Budući da ova kompozitna operacija sadrži translaciju, i njen red je beskonačan. Neka je sa  $\mathbf{u}$  dat najkraći vektor rešetke u pravcu zavrtanske ose i neka je  $n\mathbf{u}/N$  zavrtanski vektor zavrtanske rotacije za ugao  $\varphi$ , gde je  $n \neq 0$  ceo broj. Tada je HM oznaka ove simetrijske operacije  $N_n$  (Wondratschek, 2002). Kako kod zavrtanske rotacije postoji i translacija, to je  $\tilde{\mathbf{x}} = \mathbf{Wx} + \mathbf{w}$  (Müller, 2013).

### 3.2.5. Inverzija

Inverzija, prva u nizu izometrija druge vrste, je refleksija čitavog prostora u odnosu na tačku  $P$ . Tačka  $P$ , koja se naziva centrom inverzije, jedina je fiksna tačka ove simetrijske operacije. Svaka prava ili ravan koja sadrži tačku  $P$  preslikava se kao celina sama na sebe. Red ove simetrijske operacije je 2, dok je njena HM oznaka  $\bar{1}$  (Wondratschek, 2002). Linearni deo ove simetrijske operacije dat je sa  $\mathbf{W} = -\mathbf{I}$ , dok je vektorski jedan nuli pa je  $\tilde{\mathbf{x}} = -\mathbf{Ix}$  (Müller, 2013).

### 3.2.6. Rotoinverzija

Rotoinverzija je kompozitna simetrijska operacija koja se sastoji od rotacije za ugao  $\varphi \neq \{0, 180^\circ\}$  i inverzije čiji centar inverzije leži na osi rotacije. Tačka inverzije, koja se ovde ne naziva centrom inverzije, je jedina fiksna tačka. Osa rotacije ove simetrijske operacije naziva se rotoinverziona osa i jedina je prava koja se kao celina preslikava sama na sebe. Ravan u kojoj leži tačka inverzije, a koja je normalna na rotoinverzionu osu jedina je ravan koja se kao celina preslikava sama na sebe.

Kao i u slučaju rotacije, i ovde važi kristalografska restrikcija usled koje su mogući uglovi rotacije dati sa  $\varphi = 360^\circ j/N$ , gde  $N$  može uzimati vrednosti 3, 4 i 6 i istovremeno predstavlja red ove simetrijske operacije. Slučaj kada je  $N = 1$ , odnosno  $\varphi = 360^\circ$ , razmatra se kao inverzija, dok je rotoinverzija za koju je  $N = 2$ , odnosno  $\varphi = 180^\circ$ , identična sa refleksijom.

HM označke rotoinverzija za određeni ugao date su kao  $\bar{N}^j$ , iliti  $\bar{3}^1 = \bar{3}$  ( $120^\circ$ ),  $\bar{3}^5 = (600^\circ)$ ,  $\bar{4}^1 = \bar{4}$  ( $90^\circ$ ),  $\bar{4}^3 = (270^\circ)$ ,  $\bar{6}^1 = \bar{6}$  ( $60^\circ$ ),  $\bar{6}^5 = (300^\circ)$  (Wondratschek, 2002). Linearni deo ove simetrije operacije u opštem slučaju dat je matricom  $-\mathbf{W}$ , dok je vektorski jednak nuli i važi  $\tilde{\mathbf{x}} = -\mathbf{Wx}$  (Müller, 2013).

### 3.2.7. Refleksija

Refleksija predstavlja simetrijsku operaciju nakon koje se svaka tačka prostora reflektuje u ravni koja se naziva ogledalska ravan. Sve tačke koje pripadaju ovoj ravni su fiksne tačke. Dodatno, sve prave i ravni normalne na ogledalsku ravan preslikavaju se kao celina same na sebe.

Kristalografsko ograničenje se u slučaju ove simetrijske operacije ogleda u mogućim uglovima  $\phi = \{60^\circ, 90^\circ, 120^\circ, 180^\circ\}$  između normala na reflektujuće ravni. HM oznaka je  $m$ , dok je red ove operacije 2 (Wondratschek, 2002).

Kako je refleksija identična sa rotoinverzijom drugog reda za koju je  $\varphi = 180^\circ$ , to je u Dekartovom koordinatnom sistemu linearni deo refleksije u  $xy$ -ravni dat sa

$$\mathbf{W} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (18)$$

Iz prethodne jednačine sledi da je  $\det(\mathbf{W}) = -1$ ,  $\text{tr}(\mathbf{W}) = 1$ ,  $\mathbf{W}^2 = \mathbf{I}$  i  $\mathbf{W} \neq -\mathbf{I}$ . Za ovu simetrijsku operaciju, vektorski deo jednak je nuli, te je  $\tilde{\mathbf{x}} = \mathbf{W}\mathbf{x}$  (Müller, 2013).

### 3.2.8. Klizeća refleksija

Klizeća refleksija je kompozitna simetrijska operacija koja se sastoji od refleksije u ravni i translacije u pravcu paralelnom tom ravnim. U ovom slučaju, ravan u kojoj se odvija refleksija se naziva klizeća ravan, dok se vektor translacije naziva klizeći vektor  $\mathbf{g}$ . Klizeća refleksija nema niti jednu fiksnu tačku. Elementi koji su kao celina invarijantni su sama klizeća ravan, ravni normalne na klizeću ravan i paralelne sa klizećim vektorom  $\mathbf{g}$ , kao i one prave klizeće ravni koje su paralelne sa  $\mathbf{g}$ . Pošto i ova kompozitna operacija sadrži translaciju, i njen red je beskonačan (Wondratschek, 2002).

HM oznaka klizeće refleksije u ravni je  $g$ , dok se u prostoru označava sa  $a, b, c, d, e$  ili  $n$ , u zavisnosti od pravca koji klizeći vektor  $\mathbf{g}$  ima u odnosu na izabrani kristalografski koordinatni sistem (Wondratschek, 2002). Za linearne deo klizeće refleksije važe iste osobine kao i za refleksiju —  $\det(\mathbf{W}) = -1$ ,  $\text{tr}(\mathbf{W}) = 1$ ,  $\mathbf{W}^2 = \mathbf{I}$  i  $\mathbf{W} \neq -\mathbf{I}$ . Međutim, kod ove simetrijske operacije, vektorski deo jednak je klizećem vektoru i važi  $\tilde{\mathbf{x}} = \mathbf{W}\mathbf{x} + \mathbf{g}$  (Müller, 2013).

## 3.3. Podela simetrijskih operacija

U simetrijske operacije prve vrste ubrajaju se identitet, translacija, rotacija i zavrtanska rotacija, dok se u simetrijske operacije druge vrste ubrajaju inverzija, rotoinverzija, refleksija i klizeća refleksija.

Ukoliko se postojanje fiksnih tački uzme za kriterijum sistematizacije inverzija, u  $n$ -dimenzionalnom euklidskom prostoru inverzije se mogu podeliti u dve grupacije. Prvu grupaciju čine izometrije prve i druge vrste sa makar jednom fiksnom tačkom. U  $\mathcal{E}^1$ ,  $\mathcal{E}^2$  i  $\mathcal{E}^3$  za izometrije prve vrste sa makar jednom fiksnom tačkom važi  $\det(\mathbf{W}) = +1$  i one se nazivaju rotacijama. Za izometrije druge vrste koje pripadaju ovoj grupaciji važi  $\det(\mathbf{W}) = -1$ . Ukoliko je za ove izometrije  $\mathbf{W} = -\mathbf{I}$ , one se nazivaju inverzijama. Ako je  $\mathbf{W}^2 = \mathbf{I}$  i  $\mathbf{W} \neq -\mathbf{I}$  radi se o refleksijama, dok su sve ostale izometrije iz ove grupacije rotoinverzije. Drugu grupaciju čine izometrije bez fiksnih tačaka. U trodimenzionalnom euklidskom prostoru, ove izometrije mogu biti translacije za koje je  $\mathbf{W} = \mathbf{I}$ , kao i zavrtanske rotacije ukoliko je  $\det(\mathbf{W}) = +1$ , a klizeće refleksije ukoliko je  $\det(\mathbf{W}) = -1$  (Wondratschek, 2002).

## 3.4. Osobine simetrijskih operacija

Pri navođenju različitih vrsta simetrijskih operacija, rotoinverzija, zavrtanska rotacija i klizeća refleksija su spomenute kao kompozitne operacije. Prva se sastoji iz rotacije i inverzije, druga iz rotacije i translacije a treća pak iz refleksije i translacije. Bez obzira na to da li se govori o ovim simetrijskim operacijama ili o sukcesivnom primenjivanju ma kojih drugih, uviđa se osobina zatvorenosti. Naime, kompozicija dveju simetrijskih operacija nekog objekta je takođe simetrijska operacija tog objekta.

Identitet je definisan kao simetrijska operacija koja svaku tačku predmeta preslikava na samu sebe. Ova operacija je za ma koji koordinatni sistem opisana sa  $(\mathbf{W}, \mathbf{w}) = (\mathbf{I}, \mathbf{o})$  i njen postojanje predstavlja drugu važnu osobinu simetrijskih operacija — postojanje neutralnog elementa.

Kako je pri uvođenju pojma izometrije navedeno, svako preslikavanje tog tipa mora svoj inverz. Stoga se može tvrditi da je inverz simetrijske operacije takođe simetrijska operacija.

Naposletku, za simetrijske operacije važi zakon asocijativnosti dat sa  $(W_3 \circ W_2) \circ W_1 = W_3 \circ (W_2 \circ W_1)$  (Wondratschek, 2006). Ovde se asocijativnost odnosi na sukcesivno primenjivanje simetrijskih operacija  $W_1$ ,  $W_2$  i  $W_3$ .

Pobrojane osobine odgovaraju aksiomama grupe datim izrazu (1). Stoga, skup svih simetrijskih operacija objekta zajedno sa operacijom njihovog sukcesivnog primenjivanja  $\circ$  ili kompozicije formira grupu u algebarskom smislu koja se naziva grupa simetrije objekta ili kraće, simetrija objekta (Wondratschek, 2006).

## 4. Primena teorije grupa u kristalografskoj strukturi

Objekti koje kristalografska struktura u okviru teorije grupa razmatra mogu biti atomi, molekuli, kristalne strukture ili samo kristalno uređenje. Uz ovako različite objekte vezani su i različiti tipovi grupa simetrije (Nespolo, Aroyo & Souvignier, 2018). Da bi se olakšalo opisivanje tipova grupa simetrije, kao i utvrđivanje ne samo sličnosti i razlika među njima, već i njihovih međusobnih odnosa, sledi pregled osnovnih pojmoveva teorije grupa primerom grupe simetrije kvadrata.

### 4.1. Osnovi teorije grupa

#### 4.1.1. Red grupe

Broj elemenata u grupi  $G = |\mathcal{G}|$  naziva se red grupe. Iako elementi formalno pripadaju skupu  $S$  koji zajedno sa binarnom grupnom operacijom  $\circ$  sačinjava grupu, uobičajeno je da se o ovim elementima govori kao o elementima grupe. Ukoliko  $G$  nije konačno, grupa  $\mathcal{G}$  se naziva grupom beskonačnog reda ili beskonačnom grupom (Müller, 2013). U slučaju da grupa jeste konačna, elementi skupa koji je sačinjavaju mogu se numerisati  $S = \{g_1, g_2, \dots, g_G\}$ . Grupna operacija  $\circ$  tada se može zadati Kejljevom tablicom, odnosno tablicom grupe (tabela 3) čiju prvu vrstu i kolonu čine elementi  $g_1, g_2, \dots, g_G$ , dok se u preseku  $i$ -te vrste i  $j$ -te kolone nalaze rezultati grupne operacije  $g_i \circ g_j$  (Damnjanović, 2016). Radi pojednostavljenja zapisa, simbol za grupnu operaciju  $\circ$  često se izostavlja, dok se za prvi element grupe  $g_1$  uzima neutralni element  $e$ . Takođe, rezultat dejstva grupne operacije naziva se proizvodom čak i kada grupna operacija nije množenje u skupu prirodnih brojeva.

**Tabela 3.** Kejljeva tablica grupe  $\mathcal{G} = (g_1 = e, g_2, \dots, g_G, \circ)$

	$g_1 = e$	$\cdots$	$g_j$	$\cdots$	$g_{ \mathcal{G} }$
$e$	$e$	$\cdots$	$g_j$	$\cdots$	$g_{ \mathcal{G} }$
$\vdots$	$\vdots$		$\vdots$		$\vdots$
$g_j$	$g_j$	$\cdots$	$g_j g_j$	$\cdots$	$g_j g_{ \mathcal{G} }$
$\vdots$	$\vdots$		$\vdots$		$\vdots$
$g_{ \mathcal{G} }$	$g_{ \mathcal{G} }$	$\cdots$	$g_{ \mathcal{G} } g_j$	$\cdots$	$g_{ \mathcal{G} }^2$

#### 4.1.2. Komutativnost grupe

Kao što je ranije napomenuto, ako  $g_i g_j = g_j g_i$  važi za sve parove elemenata  $g_i, g_j \in \mathcal{G}$ , za grupu se kaže da je komutativna ili Abelova. Kejljeva tablica Abelove grupe simetrična je u odnosu na glavnu dijagonalu (Damnjanović, 2016).

#### 4.1.3. Kompleks grupe

Proizvoljni podskup  $A = \{a_1, a_2, a_3, \dots\} \subseteq \mathcal{G}$  naziva se kompleks grupe  $\mathcal{G}$ . Skup proizvoda  $g_i$  sa elementima kompleksa  $A$  daje se u oznaci  $g_i A = \{g_i a_1, g_i a_2, g_i a_3, \dots\}$ , dok je sa  $A g_i$  dat skup  $\{a_1 g_i, a_2 g_i, a_3 g_i, \dots\}$ . Ukoliko je i  $B = \{b_1, b_2, b_3, \dots\} \subseteq \mathcal{G}$  kompleks grupe  $\mathcal{G}$ , onda je proizvod kompleksa  $A$  i  $B$  skup svih proizvoda  $a_i b_j$  dat kao  $AB = \{a_1 b_1, a_2 b_1, a_3 b_1, \dots, a_1 b_2, \dots, a_1 b_j, \dots, a_i b_j\}$ , dok je proizvod kompleksa  $B$  i  $A$  skup svih proizvoda  $b_i a_j$  dat kao  $BA = \{b_1 a_1, b_2 a_1, b_3 a_1, \dots, b_1 a_2, \dots, b_i a_j\}$  (Müller, 2013).

#### 4.1.4. Podgrupa

Kompleks  $H \subseteq \mathcal{G}$  koji ispunjava aksiome grupe naziva se podgrupa i označava sa  $H \leq \mathcal{G}$ . Ukoliko  $\mathcal{G}$  sadrži elemente koji se ne javljaju u  $H$ , onda se  $H$  naziva pravom podgrupom grupe  $\mathcal{G}$  (Müller, 2013).

Budući da podgrupa ispunjava aksiome grupe, ona mora sadžati neutralni element grupe  $e$ . U svakoj grupi postoje dve trivijalne podgrupe — jedna koja sadrži samo neutralni element data kao  $\{e\}$ , i druga koja sadrži celu grupu (Damjanović, 2016).

#### 4.1.5. Red elementa grupe

Neka je  $g \in \mathcal{G}$ . Tada su, po aksiomu zatvorenosti, i  $gg = g^2, ggg = g^3, \dots$  takođe elementi grupe  $\mathcal{G}$ . Ukoliko je grupa konačna, mora postojati konačan broj  $n$  takav da važi  $g^n = e$ . Broj  $n$  naziva se redom elementa  $g$ . Za beskonačnu grupu  $\mathcal{G}$  i  $n$  može biti beskonačno (Müller, 2013).

#### 4.1.6. Generatori grupe

Ukoliko se svi elementi grupe  $\mathcal{G}$  mogu predstaviti kao stepeni elementa  $g$ , takva grupa se naziva cikličnom grupom reda  $n$  u oznaci  $C_n$ , dok se sam element  $g$  naziva generatorom grupe (Damjanović, 2016). Kompleks sačinjen od elemenata  $g_1, g_2, \dots$  naziva se skup generatora grupe ako se cela grupa  $\mathcal{G}$  može generisati kompozijama svih generatora (Müller, 2013).

#### 4.1.7. Morfizmi grupe

Neka su  $\mathcal{G} = \{g_1, g_2, \dots\}$  i  $\mathcal{G}' = \{g'_1, g'_2, \dots\}$  dve grupe. Homomofrizam grupe  $\mathcal{G}$  u grupu  $\mathcal{G}'$  je preslikavanje  $f$  sa domenom u  $\mathcal{G}$  i kodomenom u  $\mathcal{G}'$  takvo da  $\forall g_i, g_j \in \mathcal{G}$  važi  $f(g_i g_j) = f(g_i) f(g_j)$ . Dakle, kod preslikavanja  $f$ , slika proizvoda jednak je proizvodu slikâ. Bijektivni homomorfizam naziva se izomorfizam i označava se sa  $\mathcal{G} \cong \mathcal{G}'$ . Izomorfizam grupe  $\mathcal{G}$  na sa samu sebe je automorfizam (Damjanović, 2016). Grupe koje su izomofrne imaju istu Kejlijevu tablicu (Müller, 2013).

Izomorfizam je relacija koja skup svih grupa razdvaja na klase međusobno izomorfnih grupa. U jednoj klasi, sve grupe su jednake glede grupne strukture, dok se razlikuju po prirodi elemenata koji ih sačinjavaju. Tako izomorfne grupe imaju isti broj generatora, sa istim generatorskim relacijama, kao i jednak broj podgrupa (Damjanović, 2016). Zahvaljujući izomofrizmu, moguće je zameniti grupu simetrijskih operacija grupom odgovarajućih matrica tih operacija, te tretirati u biti geometrijsku grupu analitičkim alatima (Müller, 2013).

Konjugacija je unutrašnji automorfizam grupe  $\mathcal{G}$  proizvoljnim elementom  $g_m \in \mathcal{G}$ . Elementi grupe  $\mathcal{G}$   $g_i$  i  $g_j$  nazivaju se konjugatima u  $\mathcal{G}$  ako postoji element  $g_m \in \mathcal{G}$  takav da važi  $g_j = g_m^{-1} g_i g_m$ . Skup svih elemenata koji su konjugovani sa  $g_i$  naziva se klasom konjugacije tog elementa. Pri opisivanju konjugacije, može se reći i da se element  $g_i$  transformiše u  $g_j$  pomoću elementa  $g_m$ .

#### 4.1.8. Dejstvo grupe na skup

Neka je  $\mathcal{G} = \{e, g_2, \dots, g_i, \dots\}$  grupa, a  $M = \{m_1, m_2, \dots, m_i, \dots\}$  skup. Grupa  $\mathcal{G}$  deluje na skup  $M$  ukoliko

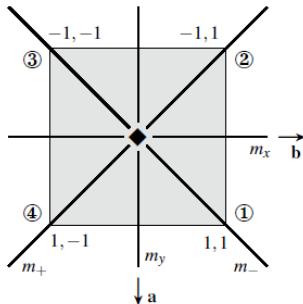
- (i)  $m_i = g_i m$  je jedinstven element  $m_i \in M, \forall g_i \in \mathcal{G} \wedge \forall m \in M$ ;
  - (ii)  $em = m$  važi sa svako  $m \in M$  i za neutralni element  $e \in \mathcal{G}$ ;
  - (iii)  $g_j(g_i m) = (g_j g_i)m$  važi sa svako  $m \in M$  i za svaki par  $g_i, g_j \in \mathcal{G}$ .
- (19)

Skup elemenata  $m_i \in M$  nastalih kao  $m_i = g_i m$  gde  $g_i$  uzima vrednost svakog elementa grupe  $\mathcal{G}$  naziva se  $\mathcal{G}$ -orbita elementa  $m$  ili orbita  $\mathcal{G}m$ . Skup svih elemenata  $g_i \in \mathcal{G}$  za koje važi  $g_i m = m$  naziva se stabilizator  $S$  od  $m$  u grupi  $\mathcal{G}$ , i ujedno je i podgrupa od  $\mathcal{G}$ . Koeficijent reda grupe  $|\mathcal{G}|$  i reda stabilizatora  $|S|$  naziva se dužina orbite  $\mathcal{G}m$ .

Ukoliko su elementi grupe  $\mathcal{G}$  simetrijske operacije a  $M$  skup tačaka  $m$  euklidskog prostora, orbita  $\mathcal{G}m$  predstavlja sve tačke koje su simetrijski ekvivalentne tački  $m$ . Sa druge strane, stabilizator  $S$  je tada skup svih simetrijskih operacija grupe  $\mathcal{G}$  koje preslikavaju tačku  $m$  u samu sebe. Dužina orbite je pak broj simetrijski ekvivalentnih tačaka na orbiti (Müller, 2013).

## 4.2. Grupa simetrije kvadrata

Grupa simetrije kvadrata sadrži osam elemenata  $g_1, g_2, \dots, g_8$ , te je i njen red jednak osam. Elementi koji sačinjavaju ovu grupu su rotacije  $2, 4$  i  $\bar{4}$ , refleksije  $m_x, m_y, m_+$  i  $m_-$  i identitet  $1$  i prikazani su na slici 6. Svaka od ovih operacija, kao i kompozicija ma kojih dveju od njih, preslikava kvadrat na samoga sebe. Kako kompozicija simetrijskih operacija u ovom slučaju ne komutira, to grupa simetrije kvadrata nije Abelova (Müller, 2013).



Slika 6. Simetrije kvadrata.

Slikovitosti radi, dejstvo simetrijskih operacija na kvadrat može se prikazati pomoću permutacija temenâ ①, ②, ③, i ④, dok matrični formalizam omogućava analitički pristup. Kako svakoj simetrijskoj operaciji odgovara jedna matrica i jedna permutacija temena, to se kompozicija simetrijskih operacija može predstaviti množenjem matrica, odnosno kompozicijom permutacija. U tabeli 4 date su matrice simetrijskih operacija kvadrata, dok su u tabeli 5 date su permutacije temena kvadrata i simetrijske operacije koje ih uzrokuju. Korišćena notacija poput (2) znači da tema ② zadržava svoj položaj, (2 4) označavaju međusobnu promenu položaja temena ② i ④, dok (1 2 3 4) predstavlja cikličnu permutaciju temena  $① \rightarrow ② \rightarrow ③ \rightarrow ④ \rightarrow ①$ . Raspored temena nakon delovanja simetrijske operacije zapisuje se tako da se prvo daju temena koja nisu promenila položaj (Müller, 2013).

Tabela 4. Matrice simetrijskih operacija kvadrata

$$\begin{aligned} W(1) &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} & W(2) &= \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 \\ 0 & \bar{1} \end{pmatrix} \\ W(4) &= \begin{pmatrix} 0 & \bar{1} \\ 1 & 0 \end{pmatrix} & W(4^3) &= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ \bar{1} & 0 \end{pmatrix} \\ W(m_x) &= \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} & W(m_y) &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \bar{1} \end{pmatrix} \\ W(m_+) &= \begin{pmatrix} 0 & \bar{1} \\ \bar{1} & 0 \end{pmatrix} & W(m_-) &= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Tabela 5. Permutacije simetrijskih operacija kvadrata

1	(1)(2)(3)(4)
2	(1 3)(2 4)
4	(1 2 3 4)
$4^3$	(2 3 4 1)
$m_x$	(1 2)(3 4)
$m_y$	(1 4)(2 3)
$m_+$	(2)(4)(1 3)
$m_-$	(1)(3)(2 4)

Primera radi, kompozitno dejstvo rotacije  $4^3$  i refleksije  $m_y$  iskazano pomoću permutacija dato je u tabeli 6. Ovde se može videti nekomutativnost navedenih operacija — u slučaju kada je rotacija  $4^3$  praćena refleksijom  $m_y$ , dobija se raspored temena koji odgovara posledici primene refleksije  $m_-$ , dok je za refleksiju  $m_y$  praćenu rotacijom  $4^3$  rezultat identičan onome koji daje primena samo refleksije  $m_+$ .

Sa druge strane, ukoliko se kompozitno dejstvo rotacije  $4^3$  i refleksije  $m_y$  posmatra pomoću matrica, potrebno je matrice navedenih dveju simetrijskih operacija pomnožiti. Kako je opšti izraz za sliku  $\tilde{x} = \mathbf{W}\mathbf{x}$ , to se matrica operacije koja na predmet deluje prva piše sa desne strane. Ukoliko se prvo primeni rotacija  $4^3$ , a zatim refleksija  $m_y$  dobija se

$$W(m_y)W(4^3) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \bar{1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ \bar{1} & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = W(m_-),$$

dok se obrnutim redosledom dobija

$$\mathbf{W}(4^3)\mathbf{W}(m_y) = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \mathbf{W}(m_+).$$

**Tabela 6.** Kompozitno dejstvo  $4^3$  i  $m_y$

Rotacija $4^3$ praćena refleksijom $m_y$				Refleksija $m_y$ praćena rotacijom $4^3$			
(1)	(2)	(3)	(4)	(1)	(2)	(3)	(4)
$4^3$	↓	↓	↓	↓	$m_y$	↓	↓
	(2)	(3)	(4)	(1)		(4)	(3)
$m_y$	↓	↓	↓	↓	$4^3$	↓	↓
	(1)	(4)	(3)	(2)		(3)	(2)
$m_-$	(1)(3)(2 4)			$m_+$	(2)(4)(1 3)		

Proizvodi kompozitnih dejstava simetrijskih operacija kvadrata dati su Kejlijevom tablicom u tabeli 7. Odavde se može videti i da kompleksi  $\{4, m_x\}$ ,  $\{m_x, m_+\}$ ,  $\{1, 4^3, m_x, m_y\}$  i  $\{1, 4^3, m_x, m_y\}$  predstavljaju skupove generatora grupe simetrije kvadrata. Da bi se grupa simetrije kvadrata generisala pomoću, primera radi, skupa generatora  $\{m_x, m_+\}$ , prvo se razmatra kompozitno dejstvo generatora  $m_x \circ m_+ \rightarrow 4$ . Nakon što se dobio novi element rotacije četvrtog reda, generisanje se dalje nastavlja sa  $m_+ \circ 4 \rightarrow m_y$ ,  $m_x \circ m_y \rightarrow 2$ ,  $m_y \circ m_+ \rightarrow 4^3$ ,  $m_y \circ 4 \rightarrow m_-$  i napisletku  $4 \circ 4^3 \rightarrow 1$ .

**Tabela 7.** Kejlijeva tablica grupe simetrija kvadrata

	1	2	4	$4^3$	$m_x$	$m_+$	$m_y$	$m_-$
1	1	2	4	$4^3$	$m_x$	$m_+$	$m_y$	$m_-$
2	2	1	$4^3$	4	$m_y$	$m_-$	$m_x$	$m_+$
4	4	$4^3$	2	1	$m_+$	$m_y$	$m_-$	$m_x$
$4^3$	$4^3$	4	1	2	$m_-$	$m_x$	$m_+$	$m_y$
$m_x$	$m_x$	$m_y$	$m_-$	$m_+$	1	$4^3$	2	4
$m_+$	$m_+$	$m_-$	$m_x$	$m_y$	4	1	$4^3$	2
$m_y$	$m_y$	$m_x$	$m_+$	$m_-$	2	4	1	$4^3$
$m_-$	$m_-$	$m_+$	$m_y$	$m_x$	$4^3$	2	4	1

### 4.3. Kristalografske grupe simetrija

Pored analitičkih alata koje algebarski tretman pruža ispitivanju kristala, isti daje osnove za klasifikaciju različitih kristalnih struktura. Klasifikacija u klase, sisteme i familije omogućava jasniji uvid u sličnosti i različitosti osobina koje služe kao kriterijum za ovakve podele. Od ranije je poznato da se kristali mogu podeliti u šest kristalnih familija, poimence — triklinična ili anortična (a), monoklinična (m), ortorombična (o), tetragonalna (t), heksagonalna (h) i kubna (c) familija. Šest kristalnih familija obuhvata sedam kristalnih sistema takvih da svakoj familiji odgovara po jedan sistem, osim u slučaju heksagonalne familije koja se deli na dva sistema — heksagonalni i trigonalni sistem.

#### 4.3.1. Prostorne grupe

Algebarska grupa sačinjena od simetrijskih operacija koje ostavljaju invarijantnim trodimenzionalno kristalno uređenje naziva se njegovom prostornom grupom  $G$ . No, u literaturi se često nailazi na nevaljano korišćenje termina

grupa kada se u biti govori o tipovima grupa (Wondratschek, 2006). Naime, poznato je da se kristalna struktura opisuje kristalnim uređenjem kome su pridruženi atomi čiji je položaj u trodimenzionalnim prostoru dat u odnosu na izabrani koordinatni sistem. Simetrija dva objekta data je istom grupom ukoliko su simetrijske operacije koje prvi i drugi objekat ostavljaju inverijantnim potpuno iste. Međutim, za različite kristalne strukture ovo gotovo nikada nije slučaj pošto usled razlika u parametrima čelije translacije koje jednu kristalnu strukturu preslikavaju na samu sebe to ne čine i za drugu kristalnu strukturu (Nespolo, Aroyo & Souvignier, 2018). Sa druge strane, ukoliko skupovi linearnih i vektorskih delova simetrijskih operacija  $\{(\mathbf{W}_1, \mathbf{w}_1)\}$  i  $\{(\mathbf{W}_2, \mathbf{w}_2)\}$  dveju prostornih grupa  $\mathcal{G}_1$  i  $\mathcal{G}_2$  datih u odnosu na odgovarajući sistem koincidiraju, kaže se da prostorne grupe pripadaju istom tipu Afinih prostornih grupa. Ako skupovi linearnih i vektorskih delova simetrijskih operacija datih u odnosu na odgovarajući desni koordinatni sistem koincidiraju, onda prostorne grupe  $\mathcal{G}_1$  i  $\mathcal{G}_2$  pripadaju istom tipu kristalografskih prostornih grupa (Müller, 2013).

### **Tipovi Afinih i kristalografskih prostornih grupa**

Broj prostornih grupa, kao i broj mogućih vrednosti parametara čelije, je beskonačan, dok Afinih tipova ima 219, a tipova kristalografskih prostornih grupa 230. Razlika u broju tipova Afinih i kristalografskih prostornih grupa ogleda se u postojanju 11 enantiomorfnih parova. U svakom od parova, jedan tip kristalografske prostorne grupe može biti transformisan u drugi samo simetrijskim operacijama druge vrste (Wondratschek, 2002). Kako se u kristalografskoj uglavnom govori upravo o kristalografskim prostornim grupama, to će se nadalje jezgrovitosti radi koristiti izrazi prostorne grupe i tipovi prostornih grupa.

### **Kristalne rešetke prostornih grupa**

Skup translacija koje predstavljaju vektorskog kristalnog uređenja je beskonačna translaciona podgrupa  $\mathcal{T}$  prostorne grupe  $\mathcal{G}$  (Nespolo & Souvignier, 2009). Elementi tačkaste grupe  $\mathcal{P}$  od  $\mathcal{G}$  su simetrijske operacije od  $\mathbf{L}$ . Suprotno, kristalna rešetka  $\mathbf{L}$  prostorne grupe  $\mathcal{G}$  može imati dodatnu simetriju u poređenju sa  $\mathcal{P}$ .

Kako je broj mogućih kristalnih rešetki beskonačan, one se mogu klasifikovati u 14 različitih tipova poznatih kao Braveove rešetke (Burzlaff & Zimmermann, 2006). Budući da se svakoj vektorskoj kristalnoj rešetki  $\mathbf{L}$  može pridružiti tačkasta kristalna rešetka  $L$ , pripadnost Braveovim tipovima rešetki može se iskazati na sledeći način. Naime, dve tačkaste kristalne rešetke pripadaju istom tipu Braveovih rešetki ukoliko njihove prostorne grupe pripadaju istom tipu prostornih grupa (Müller, 2013). Tip rešetke karakteriše se brojem slobodnih parametara koji korespondiraju broju parametara čelije nezavisnim od simetrijskih ograničenja i koji su predstavljeni nezavisnim nenuklitim elementima metričkog tensora  $\mathbf{G}$ . Često se previdi da, iako prisustvo simetrijskih operacija kristalne strukture može ograničiti određene parametre čelije, njihovo odsustvo to ne može (Nespolo, Aroyo & Souvignier, 2018). Tipovi Braveovih rešetki označavaju se simbolom kristalne familije praćenim simbolom centriranja elementarne čelije i dati su u tabeli 8.

Slično podeli na kristalne sisteme, prostorne grupe se mogu podeliti u sedam sistema kristalnih rešetki. Nazivi šest sistema se poklapaju, dok se bitna razlika u nomenklaturi ogleda se u tome da nasuprot trigonalnog kristalnog sistema stoji romboedralna rešetka (Nespolo, Aroyo & Souvignier, 2018).

#### **4.3.2. Tačkaste grupe**

Tačkasta grupa je grupa simetrijskih operacija koje ostavljaju makar jednu tačku invarijantnom. S obzirom na to da u tačkastom prostoru kompozitne operacije koje sadrže translaciju, pa i sama translacija, nemaju fiksnih tačaka, ove operacije nisu elementi tačkastih grupa (Hahn & Klapper, 2006). U hemiji, nekristalografske tačkaste grupe definisane su nedvosmisleno kao grupe simetrije molekula, odnosno grupe izometrija koje preslikavaju molekul na samoga sebe i za njih ne važe kristalografske restrikcije. Grupe simetrije molekula  $\mathcal{P}_M$  konačne, dok je pak broj njihovih tipova beskonačan (Nespolo & Souvignier, 2009; Müller, 2013).

**Tabela 8.** Sistematisacija kristala i rešetki. Sa  $\mathcal{P}$  i  $\mathcal{G}$  dati su brojevi tačkastih i prostornih grupa kristalnog sistema, dok  $\mathbf{G}$  predstavlja metrički tenzor elementarne čelije.

Kristalna familija	Kristalni sistem	$\mathcal{P}$	$\mathcal{G}$	Parametri čelije	$\mathbf{G}$			Braveov tip rešetke	Sistem rešetke
Triklinična	Triklinični	2	2	$a, b, c$ $\alpha, \beta, \gamma$	$g_{11}$	$g_{12}$	$g_{13}$		
					$g_{22}$	$g_{23}$		$aP$	Triklinični
						$g_{33}$			
Monoklinična	Monoklinični	2	13	$a, b, c$ $\beta$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$	$g_{11}$	0	$g_{13}$		
					$g_{22}$	0		$mP, mS$	Monoklinični
						$g_{33}$			
Ortorombična	Ortorombični	3	59	$a, b, c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$g_{11}$	0	0		
					$g_{22}$	0		$oP, oS, ol, of$	Ortorombični
						$g_{33}$			
Tetragonalna	Tetragonalni	7	68	$a = b, c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$g_{11}$	0	0		
					$g_{11}$	0		$tP, tI$	Tetragonalni
						$g_{33}$			
Heksagonalna	Trigonalni	5	7	$a = b, c$	$g_{11}$	$-\frac{g_{11}}{2}$	0	$hR$	Romboedralni
			—						
			18					$hP$	Heksagonalni
Heksagonalni		7	27	$\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	$g_{11}$	0	0		
Kubna	Kubni	5	36	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$g_{11}$	0	0		
					$g_{11}$	0		$cP, cl, cf$	Kubni
						$g_{11}$			

### Vektorske tačkaste grupe

Što se kristala tiče, imajući na umu da je habitus podložan uticaju spoljašnjih faktora, da bi se isti pri izučavanju eliminisali, skup pljosni se zamenjuje skupom normala na pljosni (Petrović & Lukić, 2000; Wondratschek, 2006). Podsećajući se prelaska iz tačkastog u vektorski prostor pri posmatranju izometrija i činjenice da se translacijom u vektorskem prostoru  $\mathcal{V}^n$  svaki vektor  $v$  preslikava sam na sebe te da postoje fiksne tačke, postaje jasno da se tačkasta grupa makroskopskog kristala  $\mathcal{P}$  može definisati kao grupa simetrijskih operacija normala na kristalne pljosni. Posledično,  $\mathcal{P}$  predstavlja i simetriju fizičkih osobina kristala (Wondratschek, 2002). Pošto ovu grupu sačinjavaju simetrijske operacije koje deluju u recipročnom vektorskem prostoru, precizniji izraz bi bio vektorske tačkaste grupe (Wondratschek, 2006).

Iako je broj vektorskih tačkastih grupa kristala beskonačan, iste se u  $\mathcal{V}^3$  mogu podeliti u 32 tipa vektorskih tačkastih grupa (Nespolo & Souvignier, 2009). Dve kristalografske tačkaste grupe  $\mathcal{P}_1$  i  $\mathcal{P}_2$  pripadaju istom tipu tačkastih grupa ukoliko se može pronaći odgovarajući bazis u kome grupu matrica  $\{\mathbf{W}_1\}$  od  $\mathcal{P}_1$  i  $\{\mathbf{W}_2\}$  od  $\mathcal{P}_2$  koincidiraju. Svakom od ovih tipova odgovara po jedna geometrijska kristalna klasa koja predstavlja skup svih kristala koji imaju istu vektorsknu tačkastu grupu (Hahn & Klapper, 2006; Müller, 2013).

### Grupe simetrije položaja

Međutim, pojam kristalografskih tačkastih grupa ima dvojako značenje istovremeno predstavljajući ne samo već navedene grupe simetrijskih operacija u vektorskem, no i one u tačkastom prostoru. Kada se govori o potonjim, da bi se naglasilo o kom prostoru je reč, često se koristi izraz grupa simetrije položaja (Hahn & Klapper, 2006). Grupa

simetrije položaja  $\mathcal{S}$  je u suštini stabilizator tačke euklidskog prostora — podgrupa prostorne grupe  $\mathcal{G}$  sačinjena od simetrijskih operacija koje datu tačku euklidskog prostora ostavljaju invarijantnom. I grupe simetrije položaja mogu se, poput vektorskih tačkastih grupa, podeliti u 32 tipa.

Vektorske tačkaste grupe  $\mathcal{P}$  i grupe simetrije položaja  $\mathcal{S}$  povezane su jedna sa drugom i ukoliko se posmatra samo njihova struktura ne obraćajući pažnju na simetrijske operacije koje ih sačinjavaju, gotovo ih je nemoguće razlikovati. Naime, za svaku grupu simetrije položaja  $\mathcal{S}$  postoji vektorska tačkasta grupa  $\mathcal{P}$  istog reda, iako ne nužno u istoj prostornoj grupi.

### Izomorfizam vektorskih tačkastih grupa sa grupama simetrije položaja i grupama matrica

Ukoliko prostorna grupa  $\mathcal{G}$  sadrži  $\mathcal{S}$  i  $\mathcal{P}$  istog reda, ona je simorfna (Wondratschek, 2002). Preciznije, prostorna grupa  $\mathcal{G}$  je simorfna ukoliko je moguće odabratи koordinatni sistem tako da je za sve netranslacione generatore grupe  $\mathcal{G}$  vektorski deo simetrijske operacije  $w$  jednak nuli. Posledično, grupa simetrije položaja  $\mathcal{S}$  koordinatnog početka odabranog koordinatnog sistema je izomorfna tačkastoј grupi  $\mathcal{P}$ . U trodimenzionalnom euklidskom prostoru postoji 73 tipova simorfnih prostornih grupa (Nespolo, Aroyo & Souvignier, 2018)

Ukoliko se u obzir uzmu grupe matrica linearnih delova simetrijskih operacija koje čine određenu prostornu grupu, uviđa se da su i one izomofne vektorskim tačkastim grupama  $\mathcal{P}$ . Stoga, iako se  $\mathcal{P}$  i  $\mathcal{G}$  razmatraju u različitim prostorima, može se reći da je  $\mathcal{P}$  tačkasta grupa prostorne grupe  $\mathcal{G}$ . Zbog toga, moguće je i prostorne grupe podeliti tako da sve prostorne grupe kojima su matrice linearnih delova simetrijskih operacija jednake sačinjavaju jednu geometrijsku kristalnu klasu (Hahn & Klapper, 2006).

### Laueove klase

Izuzetnu važnost za eksperimentalne metode određivanja strukture kristala ima takozvanih jedanest centrosimetričnih tipova tačkastih grupa — onih koje među svojim elementima imaju i operaciju inverzije. Za centrosimetrične tipove tačkastih grupa važi Fidelov zakon koji kaže da je intenzitet rendgenskog zračenja difraktovanog sa ravnim ( $h \ k \ l$ ) jedaki intenzitetu zračenja difraktovanog sa inverzijom povezanih ravnih ( $\bar{h} \ \bar{k} \ \bar{l}$ ). No, ukoliko je apsorpcija zanemarljiva, Fidelov zakon važi i za necentrosimetrične tipove tačkastih grupa. Stoga, sama difrakciona slika može biti centrosimetrina, iako posmatrani kristal to nije. Na osnovu simetrije difrakcione slike moguće je odrediti kojoj Laueovoj klasi posmatrani kristal pripada (Hahn & Klapper, 2006). Svaku od jedanaest Laueovih klasa sačinjava po jedan tip centrosimetričnih tačkastih grupa kao i njene necentrosimetrične podgrupe (Authier & Chapuis, 2014).

## 5. Položaji atoma u kristalu

Bez obzira na njihovu nedvojbenu važnost za opisivanje simetrije i sistematizaciju kristala, same kristalografske grupe nisu fokus istraživanja u praktičnoj kristalogarfiji. Budući da je pažnja usmerena na utvrđivanje kristalne strukture, ono što je u praksi značajno jeste delovanje kristalografskih grupa na centre masa čestica u tačkastom prostoru. Zahvaljujući ovakvom algebarskom pristupu, moguće je odrediti koje su to tačke prostora, pa i kristalne strukture, invarijantne na simetrijske operacije. Kako se ceo kristalni uzorak može rekonstruisati na osnovu asimetrične jedinice ili elementarne celije, dovoljno je posmatrati jedan takav ograničen deo prostora. Ono što se uviđa je da atomi ne zauzimaju uvek nasumične položaje, već da mogu ležati na određenim geometrijskim elementima poput ogledalskih ravnih ili osa rotacije.

### 5.1. Kristalografske orbite

Ranije uveden algebarski pojam orbita  $\mathcal{G}m$  može se primeniti na kristale na sledeći način. Neka je  $\mathcal{G}$  prostorna grupa kristalne strukture i neka je  $m$  atom iz skupa atoma  $M$ . Orbita  $\mathcal{G}m$  tada predstavlja sve atome koji su simetrijski ekvivalentni atomu  $m$ . Ukoliko se problem uopšti na kristalno uređenje, te se ne posmatraju atomi već same tačke  $X_n$

prostora, može se reći da preslikavanja tačke  $X_n$  simetrijskim operacijama prostorne grupe  $\mathcal{G} = \{g_1, g_2, \dots, g_i, \dots\}$  daje skup ekvivalentnih tačaka  $X_{n+1} = g_i X_n$  koji se naziva kristalografska orbita od  $X_n$  pod  $\mathcal{G}$  ili kraće orbita  $\mathcal{G}X_n$ . Pošto su idealni kristal i kristalno uređenje u biti beskonačni, i ovakav skup ekvivalentnih tačaka mora biti beskonačan. Različite orbite  $\mathcal{G}X_n$  nemaju zajedničkih tačaka, te se kaže da prostorna grupa uzrokuje podelu tačkastog prostora u orbite. Kristalografska orbita potpuno je određena onim svojim tačkama koje pripadaju elementarnoj ćeliji (Müller, 2013).

## 5.2. Stabilizator tačke

Kada se pominjao stabilizator grupe  $\mathcal{S}$ , rečeno je da je to skup svih elemenata  $g_i \in \mathcal{G}$  za koje važi  $g_i m = m$ . Za kristal, stabilizator od  $m$  je skup svih simetrijskih operacija prostorne grupe  $\mathcal{G}$  koje preslikavaju atom  $m$  na samoga sebe. Ukoliko se pristup uopšti na kristalno uređenje, jasno je da je stabilizator  $\mathcal{S}$  upravo grupa simetrije položaja tačke  $X_n$  na kojoj se nalazi atom  $m$  (Müller, 2013). Dužina orbite koja se ovde može definisati kao koeficijent reda tačkaste grupe  $|\mathcal{P}|$  i reda grupe položaja  $|\mathcal{S}|$  daje informaciju o tome koliko je tačaka u primitivnoj ćeliji simetrijski ekvivalentno tački  $X_n$ . Da bi se dobila dužina orbite za elementarnu ćeliju koja je centrirana, ovaj koeficijent se mora pomnožiti odnosom zapremina elementarne i primitivne ćelije (Souvignier *et al.*, 2016).

## 5.3. Vikofovi položaji

Gruba podela euklidskog prostora daje tačke koje su u opštem i one koje su u specijalnom položaju. Naime, za tačku  $X$  se kaže da je u opštem položaju ukoliko njena grupa simetrije položaja sadrži samo identitet, dok je u suprotnom tačka u specijalnom položaju. Moguće je izvršiti i finiju podelu kod koje se očekuje da dve tačke u istoj orbiti pod istom prostornom grupom pripadaju istoj klasi pošto su simetrijski ekvivalentne. Ove klase se nazivaju Vikofovi položaji i u praksi se često koriste pri opisivanju kristalnih struktura (Nespolo, 2020).

Neka su  $X_1$  i  $X_2$  dve tačke i neka su  $\mathcal{S}_1$  i  $\mathcal{S}_2$  grupe simetrija položaja koje te tačke ostavljaju invarijantnim pod dejstvom prostorne grupe  $\mathcal{G}$ . Ako su grupe simetrija položaja  $\mathcal{S}_1$  i  $\mathcal{S}_2$  konjugati simetrijske operacije  $g$  koja preslikava  $X_1$  u  $X_2$  i važi  $\mathcal{S}_2 = g^{-1}\mathcal{S}_1g$ , tada tačke  $X_1$  i  $X_2$  pripadaju istom Vikofovom položaju u odnosu na prostornu grupu  $\mathcal{G}$ . U tabeli 9 dati su kriterijumi za raspoređivanje kristalografskih orbita u Vikofove položaje na osnovu odnosa grupe simetrija položaja.

Važno je napomenuti da jedna grupa simetrije položaja može imati više fiksnih tačaka, kao što je to slučaj sa tačkama na istoj osi rotacije ili tačkama u istoj ogledalskoj ravni. Iako ove tačke nisu simetrijski povezane, te ne pripadaju istoj kristalografskoj orbiti, pošto imaju identične grupe simetrija položaja, ona pripadaju istom Vikofovom položaju.

**Tabela 9.** Utvrđivanje pripadnosti kristalografskih orbita Vikofovim položajima

Odnos grupe simetrija položaja	$\mathcal{S}_1 = \mathcal{S}_2 = 1$	$\mathcal{S}_2 = g^{-1}\mathcal{S}_1g$	$\mathcal{S}_2 \neq g^{-1}\mathcal{S}_1g$
Pripadnost Vikofovom položaj	Pripadaju istom Vikofovom položaju opštem	Pripadaju istom Vikofovom položaju specijalnom	Ne pripadaju istom Vikofovom položaju

Neka su  $X$  i  $Y$  dve tačke koje ne pripadaju istoj kristalografskoj orbiti i neka su  $\mathcal{S}_X = \mathcal{S}_Y = \mathcal{S}$  njihove grupe simetrije položaja. Odabirom koordinatnog sistema takvog da je  $X$  u koordinatnom početku, vektorski deo svih simetrijskih operacija u  $\mathcal{S}$  jednak je nuli, te se one smatraju linearnim operacijama. Pošto su obe posmatrane tačke invarijantne na linearne operacije u  $\mathcal{S}$ , to je i vektor  $\mathbf{v} = Y - X$  invarijantan. Kako je i svaki umnožak  $c\mathbf{v}$  ovog vektora invarijantan, može se zaključiti i da su sve tačke na liniji definisanoj sa  $X$  i  $Y$  takođe invarijantne na simetrijske operacije u  $\mathcal{S}$ . Odavde se vidi da je Vikofov položaj tačke  $X$  zapravo unija beskonačno mnogo orbita ukoliko grupa simetrije položaja  $\mathcal{S}_X$  ima više od jedne fiksne tačke. Uobičajeno je da se Vikofov položaj obeležava simbolima multipliciteta i Vikfovog slova (Souvignier *et al.*, 2016). U trodimenzionalnom prostoru prostoji 1731 Vikofov položaj (Authier & Chapuis, 2014).

### **5.3.1. Multiplicitet Vikofovog položaja**

Multiplicitet predstavlja broj tačaka kristalografske orbite određenog Vikofovog položaja koje se nalaze u elementarnoj čeliji. Ukoliko se razmatra prostorna grupa  $\mathcal{G}$  sa primitivnom čelijom, multiplicitet opšteg položaja jednak je redu tačkaste grupe od  $\mathcal{G}$ , dok se u slučaju centrirane čelije red tačkaste grupe mora pomnožiti odnosom zapremina elementarne i primitivne čelije. Multiplicitet specijalnog položaja jednak je koeficijentu reda tačkaste grupe  $|\mathcal{P}|$  i reda grupe položaja  $|\mathcal{S}|$  i kao takav uvek je manji od multipliciteta opšteg položaja (Souvignier *et al.*, 2016).

### **5.3.2. Slovo Vikofovog položaja**

Svaki Vikofov položaj se pored multipliciteta obeležava i određenim slovom alfabeta počevši za  $a$  za položaj sa grupom simetrije položaja najvišeg reda. Broj potrebnih slova zavisi od broja Vikofovih položaja u prostornoj grupi, no poslednje slovo u nizu je uvek rezervisano za opšti Vikofov položaj (Souvignier *et al.*, 2016).

## **5.4. Kompleksi rešetke**

Pojam kristalografske orbite u bliskoj je vezi sa takozvanim pojmom tačkaste konfiguracije. Kao što je već navedeno, polazeći od izabranog položaja za određenu prostornu grupu, kristalografska orbita se dobija dejstvom simetrijskih operacija koji su elementi te prostorne grupe. Ovo u biti daje prostornu raspodelu tačaka. Ista ovakva prostorna raspodela tačaka može se dobiti u prostornoj grupi drugog tipa, te se naziva tačkasta konfiguracija. Dakle, kristalografska orbita se uvek razmatra u odnosu na prostornu grupu koja je generiše, dok je tačkasta konfiguracija prostorni raspored tačaka koje orbitu čine bez obzira na prostornu grupu (Nespolo, 2008).

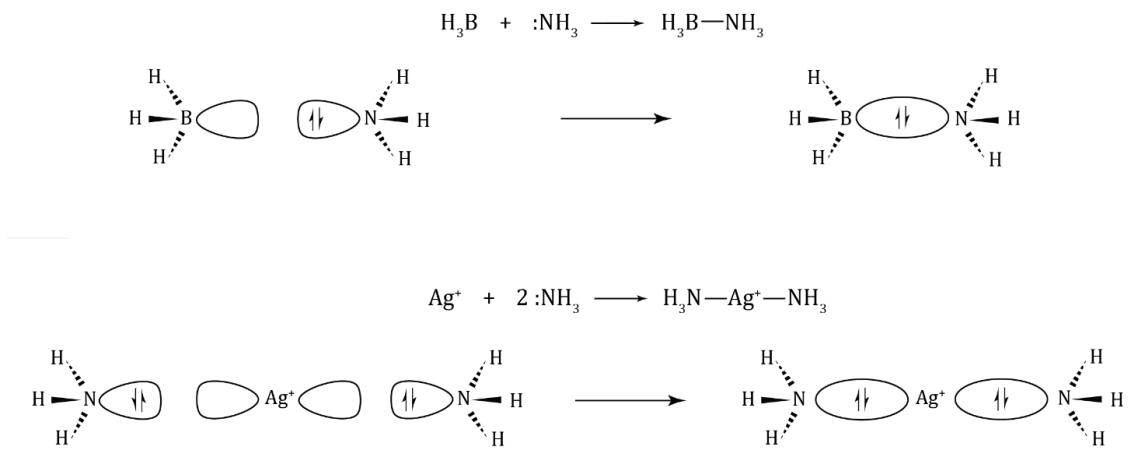
U svakoj prostornoj grupi, kao i u svim prostornim grupama tog tipa, postoji beskonačno mnogo tačkastih konfiguracija koje se mogu grupisati u tipove. Različiti tipovi tačkastih konfiguracija nazivaju se kompleksi rešetke (Nespolo, 2008). Kompleksi rešetke mogu se shvatiti kao skup kristalografski ekvivalentnih atoma u kristalnoj strukturi, kao što su atomi natrijuma u natrijum-hloridu ili atomi ugljenika u dijamantu. Ukoliko se potonji uzmu u razmatranje, može se reći da postoji osam prepletene rešetki ugljenika. Ne samo da su ti ugljenici i kristalografski i hemijski jednaki, no su i njihove rešetke ekvivalentne. Skup ovakvih rešetki kristalografski ekvivalentnih atoma je kompleks rešetke (Fisher *et al.*, 1973).

Dva Vikofova položaja pripadaju istom kompleksu rešetke ukoliko postoji odgovarajuća transformacija koja preslikava ta dva Vikofova položaja jedan u drugi i ukoliko njihove prostorne grupe pripadaju istoj kristalnoj familiji. U trodimenzionalnom prostoru postoji 402 kompleksa rešetke. Kompleks rešetke koji u određenoj prostornoj grupi zauzima položaj bez parametara naziva se invarijantni kompleks rešetke. Detaljni opisi svih invarijantnih kompleksa rešetke mogu se pronaći u Fisher *et al.* (1973) i Valach, Ondráček & Melník (1988).

## **6. Osnovni koncepti koordinacione hemije**

### **6.1. Koordinaciona veza**

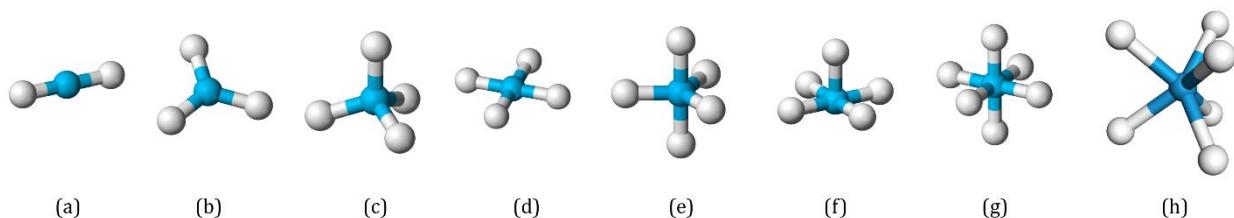
Koordinaciona hemija počiva na konceptu koordinacione veze — specijalnog slučaja kovalentne interakcije. Za razliku od uobičajene kovalentne veze kod koje svaki od atoma koji u vezi učestvuje daje elektron za zajednički elektronski par, kod koordinativne veze elektronski par potiče od samo jednog atoma. Atom koji daje slobodan elektronski par naziva se donorom i obeležava se sa D, dok je onaj koji elektronski par prima akceptor, u oznaci A. Usled toga, koordinaciona veza se često spominje i kao donorska veza, a u literaturi su uobičajeni i nazivi koordinativna ili kovalentno-koordinativna veza. Šematski prikaz formiranja koordinacione veze dat je na slici 7. Jednom formirana koordinaciona veza ne može se razlučiti od tipične kovalentne veze za istu vrstu atoma. Proces formiranje koordinacione veze reverzibilan je u smislu da, ukoliko do prekida veze dođe, atom donor zadržava elektronski par (Lawrance, 2013).



**Slika 7.** Šematski prikaz formiranja koordinacione veze između donorskog amonijaka i akceptorskog metaloida (B), odnosno metala ( $\text{Ag}^+$ ) (Lawrance, 2013).

## 6.2. Koordinaciona jedinjenja

Koordinaciona jedinjena su sačinjena od centralnog atoma ili jona za koji su koordinacionim vezama povezani atomi ili atomske grupe koje se nazivaju ligandima (McNaught & Wilkinson, 1997). Atomi i molekuli koji su direktno vezani za centralni atom čine prvu koordinacionu sferu, dok se druga koordinaciona sfera sastoji od molekula i jona koji su na različite načine povezani sa prvom koordinacionom sferom. Centralni atom je akceptor, dok su ligandi donori slobodnog elektrošnog para. Energija veze između metalnih jona i neutralnih liganda se kreće u opsegu 60–180  $\text{kJmol}^{-1}$ , dok je u slučaju nanelektrisanih jona čak 200–400  $\text{kJmol}^{-1}$  (Rancan *et al.*, 2019). Broj veza koje centralni atom ostvaruje sa ligandima naziva se koordinacionim brojem koji može uzimati vrednosti sve do 16 (Miessler, Fischer & Tarr, 2014). Osim samog broja ostvarenih veza, razmatra se i njihov prostorni raspored odnosno koordinaciona geometrija. Na slici 8 prikazane su neke od mogućih koordinacionih geometrija za koordinacione brojeve od 1 do 6. Ligand koji ima samo jedan slobodan elektronski par je monodentatni, dok su ligandi sa više slobodnih elektronskih parova polidentatni. Ukoliko polidentatni ligand jednom centralnom atomu donira više elektronskih parova, dolazi do formiranja više koordinacionih veza ili helacije. Sa druge strane, ukoliko polidentatni ligand slobodne elektronske parove donira različitim centralnim jonima, on se uopšteno naziva mostnim ligandom (Lawrance, 2013; Radovanović, 2018). U slučaju kada ligand ima dva slobodna elektronska para koristi se izraz bidentatni ligand, dok se za isti može reći i *bis*-monodentatni ukoliko se ponaša kao mostni ligand spajajući dva različita centralna atoma.



**Slika 8.** Neke od mogućih koordinacionih geometrija atoma sa koordinacionim brojevima 1–6 **(a)** linearna, koordinacioni broj 2; **(b)** trigonalna planarna, koordinacioni broj 3; **(c)** tetraedralna, koordinacioni broj 4; **(d)** kvadratno planarna, koordinacioni broj 4; **(e)** trigonalno bipiramidalna, koordinacioni broj 5; **(f)** kvadratno piramidalna, koordinacioni broj 5; **(g)** oktaedralna, koordinacioni broj 6; **(h)** trigonalna prizmatična, koordinacioni broj 6.

### **6.3. Koordinacioni polimeri**

Koordinacioni polimeri predstavljaju beskonačan niz koordinacionih jedinjenja koja se ponavljamaju u jednoj, dve ili tri dimenzije (Batten *et al.*, 2013). Međunarodna unija za čistu i primenjenu hemiju (IUPAC) ove materijale po dimenzionalnosti deli na dve grupe. Prvu grupu sačinjavaju jednodimenzionalni koordinacioni polimeri, dok su u drugoj grupi takozvane koordinacione mreže. Pojam koordinacionih mreža obuhvata koordinacione polimere u kojima se kompleksna jedinjenja prostiru u dve ili tri dimenzije ili, izuzetno, u jednoj dimenziji uz obavezno međusobno povezivanje više polimernih lanaca. Koordinacione mreže koje sadrže organske ligande i pokazuju naznake poroznosti nazivaju se metaloorganskim mrežama (Batten *et al.*, 2013). Obzirom da je literatura na srpskom jeziku o ovim materijalima štura, te da ne postoji usvojena nomenklatura, termin je izabran u skladu sa poželjnim karakteristikama naučnih termina polazeći od engleske odrednice *metal-organic frameworks* (Katić & Novakov, 2018). Pošto se u srpskom jeziku verzalne skraćenice koje se ponašaju kao imenice mogu verbalizovati, metaloorganske mreže se nazivaju i mofovima (Pešikan, Jerković & Pižurica, 2008).

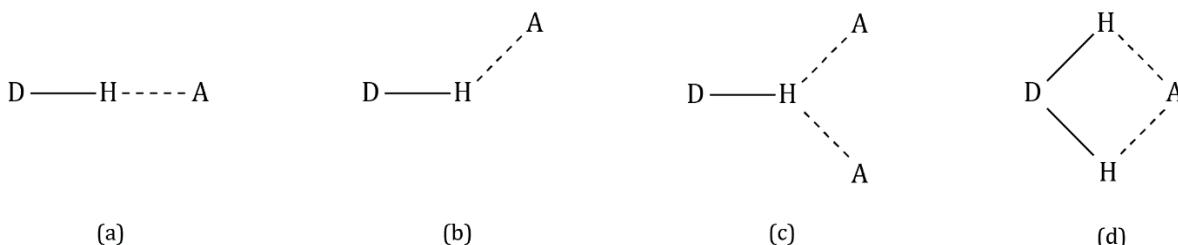
Tipična koordinaciona mreža je nanelektrisana i u porama se nalaze joni čije je postojanje nužno za očuvanje strukture. Nasuprot tome, mofovi su često elektroneutralni te prateći joni ne zauzimaju prostor među konstituentima (Tranchemontagne *et al.*, 2009). Međutim, kako se mofovi uglavnom sintetišu solvotermalnim metodama, u porama se često nalaze gostujući molekuli rastvarača koji se mogu ukloniti kasnijom doradom (Øien-Ødegaard *et al.*, 2017). Poroznost metaloorganskih mreža je u poređenju sa drugim poroznim materijalima izuzetno visoka i smatra se jednom od njihovih najznačajnijih osobina koja dovodi do toga da specifična površina jednog grama ovih materijala može biti i  $7000\text{ m}^2$  (Farha *et al.*, 2012; Batten *et al.*, 2013). Koordinaciona jedinjenja koja tvore metaloorganske mreže na mestu centralnog atoma mogu imati i višeatomske metalne klastere. Postojanost poroznosti, pa samim time i robustnost struktura, u ovom je slučaju veća. Dodatna prednost u odnosu na mofove koji sadrže samo jedan atom metala po monomeru je u tome što potonji ne nose nikakvu informaciju o mogućem prostornom rasporedu koji bi vezani ligandi mogli zauzimati. Za određenu kombinaciju liganda i metala, ovaj stepen slobode omogućava formiranje više različitih mreža samim time smanjujući kontrolu nad sintezom. Sa druge strane, zahvaljujući jasno definisanoj geometrijskoj konfiguraciji metalnih klastera, moguće je sintetisati mofove sa unapred određenim osobinama, te podešavati željene dimenzije pora. Nadovezujući se na terminologiju zeolita, geometrijska konfiguracija metalnih klastera naziva sekundarnom strukturnom jedinicom (Yaghi *et al.*, 2003).

### **6.4. Nekovalentne interakcije u koordinacionim polimerima**

Koordinacione veze, nužne za samo formiranje koordinacionih polimera predstavljaju najjači tip interakcije koji se u ovim materijalima odvija. Međutim, osim koordinacionih veza, česta je pojava i nekovalentnih interakcija poput vodonične veze, metal–metal,  $\pi \cdots \pi$  i C-H… $\pi$  interakcija. Iako je energetika veze za nekovalentne interakcije manja nego za koordinacionu vezu, efekat koji one zajednički imaju je značajan (Radovanović, 2018).

#### **Vodonična veza**

Vodonična veza je po prirodi elektrostatička i odvija se između elektropozitivnog atoma vodonika i dva elektronegativna atoma. Preciznije, za formiranje vodonične veze D–H…A neophodno je postojanje donora (D) koji sa vodonikom ostvaruje polarnu  $\sigma$ -vezu (D–H) takvu da atom vodonika delimično nosi pozitivno nanelektrisanje. Putem vodonika, ova D–H grupa interaguje sa makar jednim atomom akceptorom (A) pomoću slobodnog elektronskog para ili nekog drugog vida nagomilavanja elektronske gustine na akceptoru (Brammer, 2003). Vodonične veze pokazuju energetski afinitet ka linearnej geometriji i predstavljaju najusmereniji vid interakcija u koordinacionim polimerima. Iako energija vodoničnih veza uglavnom ne prelazi  $60\text{ kJmol}^{-1}$ , može uzimati vrednosti u opsegu  $4\text{--}120\text{ kJmol}^{-1}$ , što vodoničnu vezu čini najjačom vrstom nekovalentnih interakcija. Jačina, dužina i priroda vodonične veze određene su kako njenom geometrijom, tako i tipom akceptora i donora (Steed, Turner & Wallace, 2007). Neki od tipova geometrije vodonične veze dati su na slici 9, dok su u tabeli 10 navedene osobine vodoničnih veza različitih energija veze.



**Slika 9.** Primeri nekoliko različitih tipova geometrije vodonične veze **(a)** linearna geometrija, **(b)** savijena geometrija, **(c)** donorsko (D) račvasta geometrija i **(d)** akceptorsko (A) račvasta geometrija (Steed, Turner & Wallace, 2007).

**Tabela 10.** Osobine vodoničnih veza (Steed, Turner & Wallace, 2007).

D-H···A	Jaka	Umerena	Slaba
Energija veze ( $\text{kJmol}^{-1}$ )	60-120	16-60	<12
Doprinos kovaletne veze	izražen	slab	zanemarljiv
Doprinos elektrostatičke interakcije	značajan	dominantan	umeren
Odnos dužine veza	$\text{D-H} \cong \text{H} \cdots \text{A}$	$\text{D-H} < \text{H} \cdots \text{A}$	$\text{D-H} \ll \text{H} \cdots \text{A}$
$\text{D} \cdots \text{A}$ ( $\text{\AA}$ )	2,2-2,5	2,5-3,0	3,0-4,5
$\text{H} \cdots \text{A}$ ( $\text{\AA}$ )	1,2-1,5	1,5-2,2	2,2-3,5
Ugao veze ( $^{\circ}$ )	175-180	130-180	90-180

## 7. Sinteza koordinacionih polimera

Raznolikost neorganskih i organskih komponenti koje mogu sačinjavati koordinacione polimere je velika i omogućava sintezu sa unapred određenim osobinama. Sinteza koordinacionih polimera odvija se pod relativno blagim uslovima i u njihovu strukturu je moguće direktno uključiti različite funkcionalne grupe. Posledično, moguće je sistematski podešavati veličinu šupljina, njihov oblik, kao i topologiju i funkcionalnost površine materijala čineći ih podesnjima za određene primene. Na raspored gradivnih jedinica koordinacionih polimera utiču različiti parametri poput prisustva pomoćnih liganada ili prirode pratećih jona, dinamičke prirode metal-ligand veza, kao i različitih eksperimentalnih uslova kao što su korišćeni rastvarač, temperatura, metoda kristalizacije, koncentracija smeše i njena pH vrednost.

U zavisnosti od toga na koji se način iniciraju hemijske reakcije, hemija se može podeliti na termohemiju, elektrohemiju, fotohemiju i mehanohemiju (Beyer & Clausen-Schaumann, 2005; Suslick, 2014). U ovom kontekstu, termohemija se bavi svim onim hemijskim reakcijama čiji je inicijator promena toplotne energije (Takacs, 2012). Neke od metoda sinteze koordinacionih polimera koje se mogu grupisati pod termohemiju su interfacialna polimerizacija, hemijska depozicija iz parne faze i solvotermalna sinteza. Što se fotohemije tiče, hemijske reakcije odvijaju se zahvaljujući izlaganju rekatanata svetlosti. Naprotkom nauke, uz fotohemiju se počela razvijati i radiaciona hemija koja se za inicijaciju hemijskih reakcija oslanja na jonizujuća zračenja (Marković, 1989). Naposletku, mehanohemija je grana hemije koja proučava hemijske i fizičko-hemijske transformacije supstanci u svim agregatnim stanjima, a koje su posledica direktnе apsorpcije mehaničke energije (Baláž *et al.*, 2013; Howard, Cao & Browne, 2018). Iako se pod mehanohemiskim reakcijama uglavnom podraumevaju one nastale usled mlevenja rekatanata, u okviru mehanohemije se izdvajaju i sonohemijske reakcije, odnosno one inicirane ultrazvukom (Suslick, 2014; Michalchuk *et al.*, 2021). Iako sintezom koordinacionih polimera dominiraju solvotermalne metode, sa razvojem svesti o nužnosti zaštite životne sredine, i mehanohemijski pristup dobija na značaju.

## 7.1. Termohemijska sinteza

Sinteza monokristalnih koordinacionih polimera se isprva oslanjala na različite tehnike koje su ranije korišćene za rast kristala neorganskih soli (Rowell & Yaghi, 2004). Da bi se ostvario rast kristala iz transparentnih rastvora, količina reaktanata je morala biti podešena tako da se premaši kritična koncentracija neophodna za nukleaciju. Uslovi koji odgovaraju nukleaciji obično se postižu ili promenom temperature rastvora ili ispravanjem rastvarača. Kada se formiraju nukleusi koji premašuju kritični radijus, otpočinje rast kristala. Metode kristalizacije koje rezultuju monokristalima podrazumevaju sporo isparavanje rastvarača, slojevito slaganje rastvora ili sporu difuzijom jedne komponente u drugu. Osim toga, zadovoljavajuće monokristalne primerke moguće je dobiti i primenom temperaturnog gradijenta ili sporim hlađenjem rastvora (Stock & Biswas, 2012).

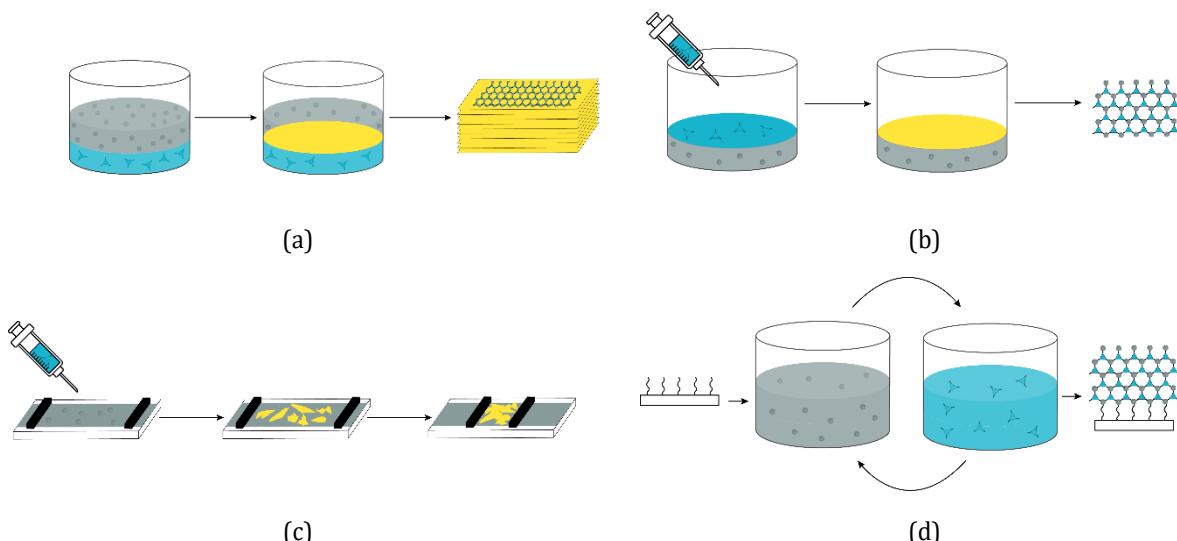
Formiranje koordinacionih polimera slično je polimerizaciji organskih makromolekula glede brzog stvaranja nerastvorljivog materijala koje onemogućava rekristalizaciju polaznih reaktanata. Za razliku od organske polimerizacije, a zahvaljujući reverzibilnosti koordinacionih veza, neuređeno vezani monomeri se mogu ponovno vezati na način koji smanjuje pojavu kristalnih defekata. No, da bi se ostvarila sinteza materijala sa željenim osobinama, važno je ispitati uticaj različitih eksperimentalnih uslova (Rowell & Yaghi, 2004).

### 7.1.1. Interfacijalna polimerizacija

Interfacijalna polimerizacija predstavlja stupnjevitu polimerizaciju kod koje gradivne jedinice korak po korak vezuju u polimer (Holmer, 1961). Kod koordinacionih polimera može se odvijati između dve faze koje su tečnom stanju, ili pak između faza od kojih je jedna u tečnom a druga u gasovitom ili čvrstom stanju.

Kada se polimerizacija odvija između dve tečne faze, na organski rastvor liganda se dodaje voden rastvor metalne soli. Na granici ove dve nemešljive tečnosti potom dolazi do koordinacionih reakcija između metalnih jona i liganda, te stvaranja tankog filma koordinacionog polimera koji se može izdvojiti filtriranjem (Tran *et al.*, 2019).

Prilikom tipične interfacijalne sinteze između gasovite i tečne faze (slika 10b), tanak sloj organskog rastvora liganda se postavlja na voden rastvor metalne soli, a zatim i isparava. Sa isparavanjem organskog rastvora, metalni joni i ligandi se vežu koordinacionim vezama stvarajući polimerni film. Kada se interfacijalna polimerizacija iz gasne faze vrši metodom Langmjur–Blodžet filma, moguće je mehanički kontrolisati debljinu i orientaciju sintetisanog koordinacionog polimera. Tokom ove metode, listovi koordinacionh polimera se mogu pripremiti sporom kompresijom rastvora (slika 10c) da bi se nakon toga preneli na čvrst substrat (Tran *et al.*, 2019).

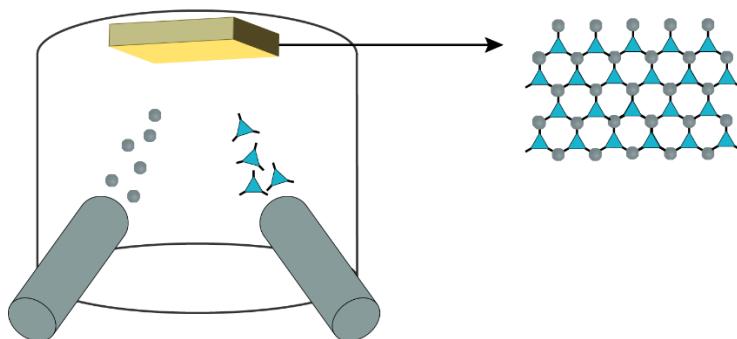


**Slika 10.** Interfacijalna polazimerizacija (a) između dve tečne faze; (b) između gasovite i tečne faze; (c) metodom Langmjur–Blodžet filma; (d) epitaksijom iz tečne faze. Sivom bojom je predstavljen rastvor metalne soli, plavom organski rastvor liganda, a žutom polimerni film. Vijugavim linijama predstavljeni su surfakanti.

Za interfacijalnu polimerizaciju između tečne i čvrste faze neophodno je obezbediti supstrat funkcionalizovan molekulima sufrakanata. Ova metoda poznata je i kao epitaksija iz tečne faze (slika 10d), a korišćenje funkcionalizovanog supstrata pruža osnovu za samoudruživanje slojeva koordinacionih polimera. Molekuli sufrakanata na površini metalnog ili metaloksidnog supstrata predstavljaju mesta za nukleaciju, te omogućavaju dalju kristalizaciju koordinacionih polimera (Tran *et al.*, 2019).

### 7.1.2. Hemiska depozicija iz parne faze

Hemiska depozicija iz parne faze se izvodi u ultravisokom vakuumu tako što se metalni prekursori i molekuli liganda isparavaju u pravcu metalnog supstrata (slika 11). Nakon isparavanja sledi žarenje usled koga dolazi do kristalizacije koordinacionih polimera. Debljina kristalizovanog polimera može se kontrolisati pomoću parametara poput temperature supstrata, brzine isparavanja prekursora i temperature žarenja (Tran *et al.*, 2019).



**Slika 11.** Hemiska depozicija iz parne faze. Sivom bojom su predstavljeni metalni prekursori, plavom molekuli liganda, a žutom polimerni film koji se isparavanjem prekursora u vakuumskoj komori stvara na metalnom supstratu.

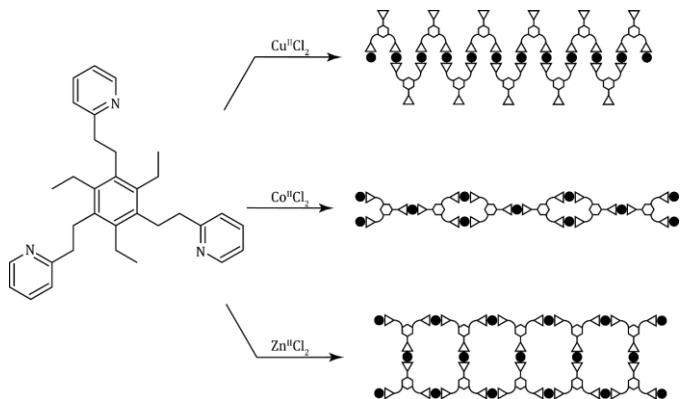
### 7.1.3. Solvotermalne metode

Solvotermalne metode podrazumevaju sintezu uz korišćenje rastvarača u zatvorenim sistemima koji omogućavaju stvaranje povišenog pritiska i na tempereraturama iznad tačke ključanja rastvarača (Stock & Biswas, 2012). Ukoliko se kao rastvarač koristi voda, metoda se naziva hidrotermalnom. U zavisnosti od materijala koje se sintetiše, ovakav pristup uglavnom zahteva duga vremena za odvijanje reakcija koja se kreću u opsegu od nekoliko sati do nekoliko meseci (Demazeau, 2008).

Uobičajen tok solvotermalne metode sinteze koordinacionih polimera podrazumeva mešanje razblaženih rastvora prekursora u polarnim rastvaračima i zagrevanje u autoklavima. Na ovaj način se prevazilazi prepreka koju mogu predstavljati različite rastvorljivosti organskih i neorganskih komponenti. Dodatno, rastvarači pod navedenim uslovima doživljajaju promene glede svojih osobina poput gustine, viskoznosti ili koeficijenta difuzije što može dovesti do povećanja reaktivnosti prekursora i odvijanja reakcija na nižim temperaturama od uobičajenih. Pošto je za određivanje strukture i poroznosti koordinacionih polimera poželjno sintetisati visokokvalitetne monokristale, solvotermalne metode rešile su neke od problema na koje se nailazilo u tradicionalnim metodama kristalizacije iz rastvora ili putem difuzije (Zhao, Li & Li, 2010). Kao što je ranije naglašeno, uspešna sinteza koordinacionih polimera sa željenim osobinama zavisi od više faktora, te su u nastavku dati najznačajniji od njih.

### Uticaj metalnih jona

Metalni joni i njihova oksidaciona stanja utiču na koordinacionu geometriju i konformaciju koordinacionih polimera. Uticaj koordinacione geometrije metala ispitivan je pomoću tripiridinskog liganda koji je kombinovan sa nekoliko različitih hlorida prelaznih metala dajući komplekse velike struktурне raznovrsnosti. Na ovaj način ostvarene su topologije tipa lestve, lanca i cik-caka, što je prikazano na slici 12 (Ohi, Tachi & Itoh, 2004).

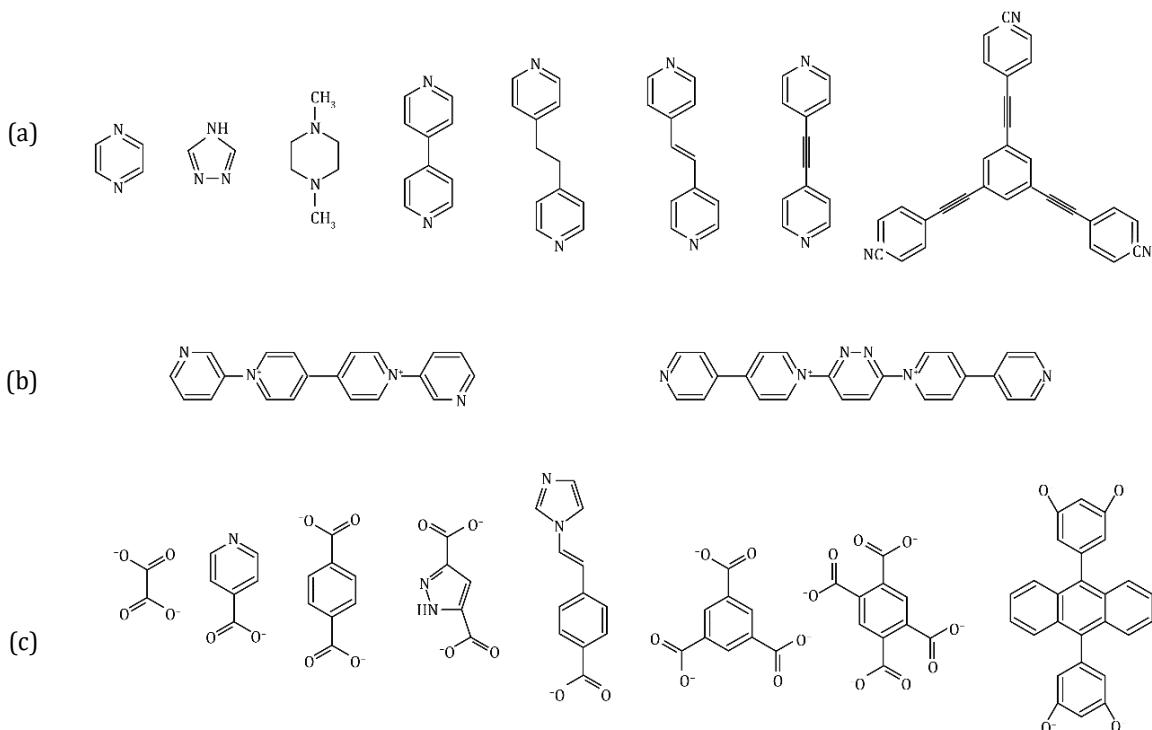


**Slika 12.** Uticaj metalnih jona na topologiju koordinacionog polimera (Ohi, Tachi & Itoh, 2004).

## Uticaj liganada

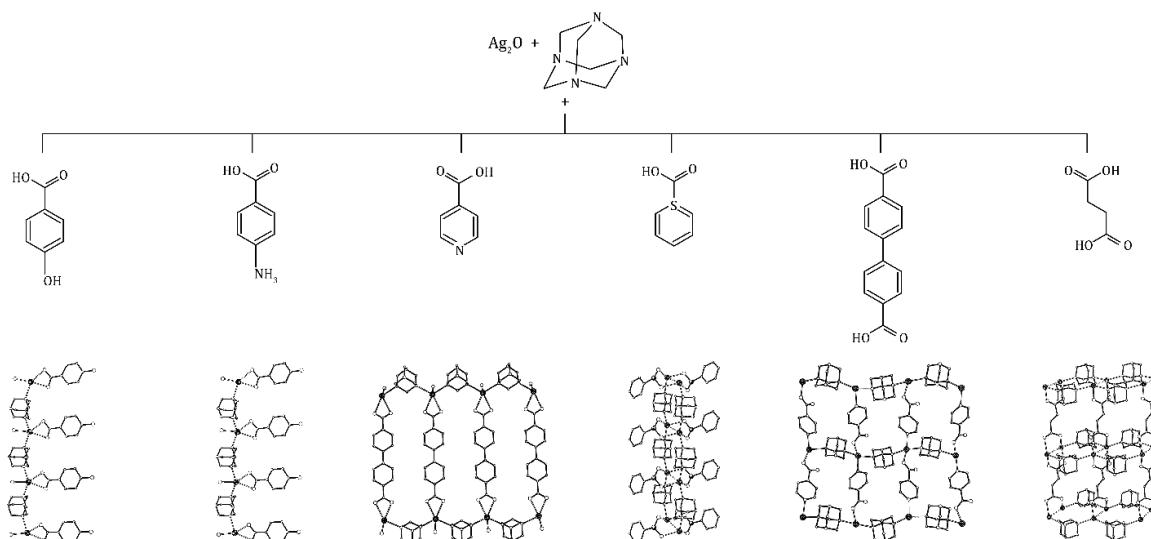
Izbor liganda je važan jer struktura i dužina liganda direktno utiču na veličinu i arhitekturu rezultujućih koordinacionih polimera. Kako je konformacija fleksibilnih organskih molekula zavisna od temperature, to se u cilju predvidivosti krajnje proizvoda pri koordinacionoj polimerizaciji biraju kruti ligandi (Dong *et al.*, 2007). Dodatno, korišćenje krutih liganda olakšava očuvanje porozne strukture nakon uklanjanja gostujućih molekula iz pora koordinacionih polimera.

Glede na elektrisanja, koriste se svi mogući ligandi — elektroneutralni, anjonski i katjonski (slika 13). Najčešće korišćeni neutralni ligandi su pirazin i 4,4'-bipiridin. Što se anjonskih liganada tiče, najzastupljeniji su karboksilati zbog svoje mogućnosti da utiču na stvaranje agragata metalnih jona koji na koncu tvore stabilnije trodimenzionalne strukture. Katjonski ligandi se ne koriste često zbog njihovog malog afiniteta ka katjonima metala (Kitagawa, Kitaura & Noro, 2004).



**Slika 13.** Primeri (a) neutralnih (b) katjonskih i (c) anjonskih liganada koji se koriste za sintezu koordinacionih polimera (Kitagawa, Kitaura & Noro, 2004).

Primećeno je da struktura koordinacionog polimera sa srebrom i heksametilentetraminom uglavnom zavisi od prirode anjonskih koliganada. Na slici 14 prikazana je šema različitih struktura koordinacionih polimera dobijenih zahvaljujući različitim koligandima uključujući 4-hidroksibenzoevu kiselinu, 4-aminobenzoevu kiselinu, bifenil-4,4-dikarboksilnu kiselinu, piridin-4-karboksilnu kiselinu, benzensulfinsku kiselinu i butandionsku kiselinu. Monokarboksilni koligandi uzrokuju formiranje jednodimenzionalnih cik-cak koordinacionih polimera, dok su dikarboksilni ligandi povezujući cik-cak lance stvarali strukturu lešti. Kako piridin-4-karboksilna kiselina ima dva mesta za vezivanje koordinisana na jon srebra, to je korišćenje ovog koliganda rezultovalo stvaranjem dvodimenzionalne strukture. Benzosulfinska i butandionska kiselina dale su koordinacione polimere sa dvostrukim lancima (Zheng *et al.*, 2001).



**Slika 14.** Uticaj različitih koliganada na formiranje koordinacionih polimera (Zheng *et al.*, 2001).

### Uticaj pratećih jona

Usled neizbežnog prisustva metalnih jona, koordinacioni polimeri su ili elektroneutralni ili katjonske prirode. Kako se elektroneutralnost postiže postojanjem pratećeg anjona, njihov uticaj je opširno izučavan. Međutim, istraživanja uticaja pratećih katjona na jednodimenzionalne strukture ograničenog su broja. Strukturna analiza kompleksa cinka(II), bakra(II) i olova(II) sa N-(2-piridilmetil)-amino kiselinom, gde su kao prateći joni korišćeni glicin i alanin, otkrila je da strukture jednodimenzionalnih koordinacionih polimera zavise od pratećeg jona (Zheng *et al.*, 2001; Wang *et al.*, 2009).

### Uticaj eksperimentalnih uslova

Prvi u nizu eksperimentalnih parametara koji utiču na koordinaciono samoudruživanje je koncentracija. Koordinacioni polimeri sa srebrom(I) kristalizani su solvothermalnom metodom pomoću h-cevi u čijem se jednom kraku nalazio voden rastvor srebro-perhlorata, a u drugom tetradihrofuranski rastvor korišćenog liganda. Spora difuzija ova dva rastvora dovodi do stvaranja monokristala istog sastava, ali različitih arhitektura u dva kraka h-cevi. Sa strane rastvora metalne soli formiraju se jednodimenzionalni lanci, dok se sa stane rastvora lignada stvaraju koordinacioni polimeri sa topologijom heliksa (Fromm, Doimeadios & Robin, 2005).

I sama priroda rastvarača, odnosno njegove koordinacione mogućnosti, mogu uticati na sintezu, kao što je i pokazano na primeru koordinacionih polimera sa kadmiјumom(II) i cinkom(II) kod kojih je kao ligand korišćen 3,6-dipiridil-4-il-1,2,4,5-tetrazin. Sinteza ovih koordinacionih polimera vršena je u rastvoru tri alkoholna rastvarača — metanola, etanola i izopropanola. Budući da je koordinaciona moć metanola jaka, molekuli ovog rastvarača blokirali su dostupna mesta za vezivanje dopuštajući koordinaciju samo dvama piridilskim ligandima što je

rezultovalo stvaranjem cik-cak lanca. Sa druge strane, kada je sinteza vršena rastvorima slabije koordinacione moći, više mesta za vezivanje bilo je dostupno ligandima te su stvoreni koordinacioni polimeri oblika lestvi (Withersby *et al.*, 1999).

Imajući u vidu da temperatura može uticati na konformaciju fleksibilnih organskih molekula, ona predstavlja sledeći eksperimentalni parametar važan za koordinaciono samoudruživanje. Kada su srebro tetrafluoroborat i tetracentantni fleksibilni ligand kristalisali na temperaturi od 0 °C, ligand je zauzimao *trans* konformaciju i koordinišući na četiri atoma srebra stvarao dvodimenzionalne polimere. Sa druge strane, kada se kristalizacija odvijala na 30 °C, ligand je zauzimao *cis* konformaciju rezultujući jednodimenzionalnim koordinacionim polimerom (Dong *et al.*, 2007).

Naposletku, i pH vrednost mešavine može uticati na krajnju strukturu koordinacionih polimera. Kada je u istraživanjima kristalizacije ternarnih kompleksa sa niklom(II) pH vrednost mešavine iznosila 4, formirani su cik-cak lanci dok je povećanje pH vrednosti na 4,75 rezultovalo izostankom polimerizacije (Go *et al.*, 2005).

## 7.2. Elektrohemijska sinteza

Tokom elektrohemijske sinteze koordinacionih polimera, joni metala se umesto iz metalnih soli dobijaju otapanjem anode uronjene u rastvor liganda i provodne soli. Na ovaj se način izbegava uvođenje anjona metalnih soli poput nitrata, perhlorata ili hlorida u koordinacione mreže. Depozicija metala na katodi se može izbeći korišćenjem protonskih rastvarača, uz posledično stvaranje molekula vodonika. Elektrohemski pristup omogućava sintezu koordinacionih polimera u industrijskim količinama. Međutim, ova metoda daje samo mikrokristalne prahove i tanke filmove, dok uspešna kristalizacija monokristala još uvek izostaje. Dodatno, pri upoređivanju jednog te istog mofa sintetisanog solvotermalnim i elektrohemskim metodama, u potonjem je slučaju proizvod bio lošijeg kvaliteta što se pripisalo umetanju molekula provodne soli u pore mreže tokom kristalizacije (Stock & Biswas, 2012).

## 7.3. Fotohemijska sinteza

Fotohemija je grana nauke koja se bavi interakcijom svetlosti sa materijom. Međutim, pod okrilje fotohemije se može smestiti ne samo svetlost, već i celokupan elektromagnetski spektar. Fotosenzitivnost metalnih kompleksa poznata još od XVIII veka, ali se fotohemija kompleksnih jedinjenja razvila tek polovinom prošlog. Isprva fokusirana na intramolekularne fotohemijske reakcije, sa razvojem supramolekularne hemije, fotohemija je postala nezaobilazni deo metoda za promenu konformacije molekula, razdvajanje nanelektrisanja i prenos energije (Balzani & Campagna, 2007). Iako je fotohemijska sinteza koordinacionih polimera inicirana elektromagnetnim zračenjem u vidljivom delu spektra moguća, najčešće se za ovaj vid sinteze koristi zračenje u mikrotalasnom delu spektra (Decurtins *et al.*, 1993).

### Mikrotalasno zračenje u fotohemiji

Mikrotalasna sinteza počiva na interakciji elektromagnetnog zračenja sa slobodnim nosiocima nalektrisanja poput polarnih molekula ili jona rastvarača u rastvoru ili elektrona i jona u kristalima. U čvrstom stanju, usled mikrotalasnog zračenja dolazi do stvaranja električne struje, te zagrevanja kao posledice električne otpornosti materijala. Sa druge strane, u rastvoru se polarni molekuli orientišu spram elektromagnetnog polja tako da dolazi do trajne promene njihove orientacije. Primenom zračenja određene frekvencije dolazi do sudara među molekulima, te povećanja kinetičke energije, odnosno temperature sistema. Pošto je interakcija mikrotalasnog zračenja sa materijom direktna, ova metoda predstavlja energetski efikasan način zagrevanja (Stock & Biswas, 2012).

Istraživanja koja se oslanjaju na mikrotalasnu sintezu koordinacionih polimera fokusirala su se na smanjenje vremena potrebnog za kristalizaciju, proizvodnju materijala nanometarskih dimenzija, kao i poboljšanje čistoće krajnjih proizvoda. Zahvaljući ovoj metodi, koordinacioni polimeri su sintetisani na temperaturama iznad 100 °C sa vremenima reakcija koja su retko prelazila jedan sat (Stock & Biswas, 2012).

## 7.4. Mehanohemija sinteza

### 7.4.1. Sonochemijske reakcije

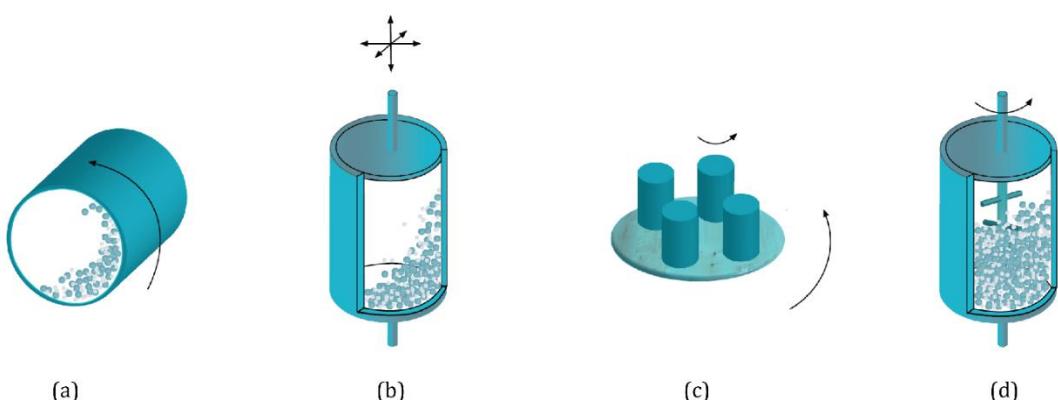
Izlaganje rastvora prekursora ultrazvučnim talasima može dovesti do sonochemijske reakcije i predstavlja jedan od načina kojima se može otpočeti mehanohemija sinteza koordinacionih polimera. Budući da je ultrazvuk mehanički talas frekvencije između 10 kHz i 10 MHz, te da mu je talasna dužina veća od uobičajenih veličina pojedinačnih molekula, ne dolazi do njihove direktnе međusobne interakcije. Ipak, kada ultrazvuk nađe na tečnost, stvaraju se ciklično smenjujuće oblasti visokog i niskog pritiska. Usled pada pritiska ispod napona pare, u oblasti niskog pritiska se formiraju mehurići. Kako se pritisak kroz paru rastvora menja, tako mehurići rastu i dolazi do akumuliranja energije. Po dostizanju maksimalne veličine, mehurići postaju nestabilni i dolazi do njihovog urušavanja. Proces koji obuhvata stvaranje mehurića, njihov rast i urušavanje naziva se kavitacija i dovodi do brzog otpuštanja energije i dostizanja temperaturu od  $\sim 5000$  K i pritiska od  $\sim 1000$  bar kako unutar samog mehurića, tako i u okolini od  $\sim 200$  nm od njega (Stock & Biswas, 2012).

Sonochemija se isprva primenjivala u organskoj sintezi i proizvodnji nanomaterijala, ali je tokom poslednjih deset godina korišćena i u sintezi mofova. Oslanjajući se na ovaj pristup, želi se razviti brz i energetski efikasan metod za sintezu mofova koji se može odvijati na sobnim temperaturama i sa malim posledicama po životnu sredinu.

### 7.4.2. Mehanohemijske reakcije

Mehanohemija sinteza koordinacionih polimera bazira se na mogućnosti ostvarivanja metal-ligand veza putem mlevenja tokom kog nastaju jednodimenzionalne, dvodimenzionalne i trodimenzionalne strukture. Mlevenje, važan postupak u tehnologiji obrade metalnih i keramičkih prahova, može dovesti promeni materijala koje su posledica apsorpcije mehaničke energije. Iako su mu osnovne namene promena veličine i oblika čestica, te homogenizacija složenih praškastih smeša, ono se može opisati i kao mehanohemijski tretman (Zdujić, 1995). Međunarodna unija za čistu i primenjenu hemiju preciznije definiše same mehanohemijske reakcije kao one hemijske reakcije koje su indukovane mehaničkom energijom (McNaught & Wilkinson, 1997). Mehanohemijska tehnika dobijanja materijala može smatrati jednostavnom, dok su proizvodi koje daje visoke čistoće i velikog prinosa. Kombinujući efikasnost reakcije sa minimalnom potrošnjom energije i rastvarača, dobija se pristup koji odgovara zelenoj hemiji — oblasti kojoj je imperativ očuvanje životne sredine (André *et al.*, 2017).

Za mehanohemijski tretman prahova najčešće se koriste cilindrični kuglični, vibracioni, atricioni i planetarni mlinovi šematski prikazani na slici 15 (Zdujić, 2001). Proizvodi mlevenja zavise i od uslova pod kojima se ovaj proces odvija. Osim same vrste mline, neki od značajnih parametara mlevenja su materijal i dimenzije meljućih tela, maseni odnos kuglica prema prahu, ispunjenost posude za mlevenje, atmosfera u kojoj se mlevenje vrši, te brzina i vreme trajanja (Baláž, 2008; Howard, Cao & Browne, 2018). Korišćenje različitih mlinova i promena parametara mlevenja često rezultira uočljivo različitim putevima mehanohemijskih reakcija (Zdujić, 2001).

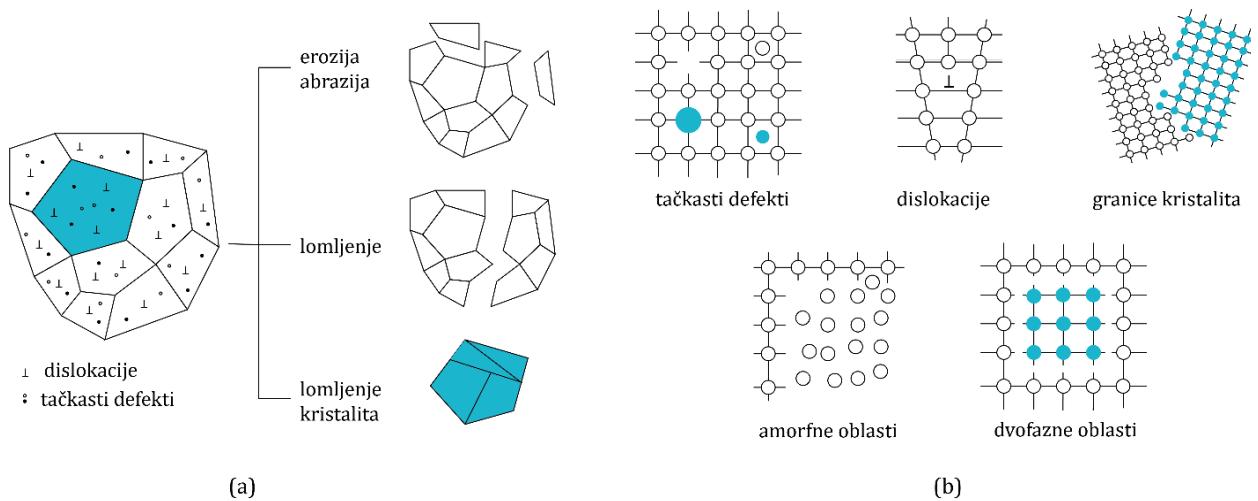


Slika 15. Mlinovi za fino mlevenje (a) cilindrični kuglični mlin; (b) vibracioni mlin; (c) planetarni mlin; (d) atritor.

Mlevenje materijala koje se vrši samo u prisustvu meljućih tela naziva se finim mlevenjem i označava skraćenicom NG (neat grinding). Ukoliko je u mlin dodata mala količina rastvarača koji služi kao katalizator, radi se od vlažnom mlevenju poznatom i kao LAG — *liquid-assisted grinding*. Količina dodate tečnosti karakteriše se parametrom  $\eta$  koji predstavlja odnos zapremina rastvarača i mase uzorka (Howard, Cao & Browne, 2018). Iako se tokom LAG mlevenja koristi rastvarač, količina je u poređenju sa uobičajenim solvotermalnim metodama zanemarljiva. Ukoliko se uz rastvarač u mlin doda i mala količina neorganskih soli, mlevenje se naziva jonskim vlažnim mlevenjem iliti ILAG — *ion and liquid-assisted grinding*. Dodatno, polimersko mlevenje, odnosno POLAG — *polymer-assisted grinding*, je ono kod koga se kao katalizatori dodaju polimeri (André *et al.*, 2017).

U okviru mehanohemije, često se govori o mehaničkoj aktivaciji koja predstavlja povećanje reaktivnosti polaznih jedinjenja usled stabilnih promena u njihovoј strukturi. Radi se o procesu koji se sastoji iz dve faze tokom kojih se menjaju energetski parametri i količina energije akumulirana u materijalu.

Prilikom primarne faze, odnosno sitnjenja, dolazi do povećanja reaktivnosti supstancije usled porasta unutrašnje energije, granične površine i površinske energije (Baláž *et al.*, 2013). Sitnjenje je proces u kome se pod delovanjem mehaničkih sila menja disperzno stanje čvrstih tela koje je jednoznačno određeno granulometrijskim sastavom. Do sitnjenja dolazi usled deformacije polikristalnog uzorka, pri čemu deformacija zavisi od načina nanošenja sile (Salopek & Bedeković, 2000). Po teoriji sitnjenja, energija potrebna za odvijanje ovog procesa proporcionalna je novonastaloj površini. Takođe, važi i da deformacije otpočinju na kritičnim mestima kristala poput već postojećeg defekta ili mikro-pukotine (Tole, Habermehl-Cwirzen & Cwirzen, 2019). Prva od deformacija koja se na materijalu može uočiti je lomljenje polikristala na manje delove. Osim lomljenja polikristalnog zrna, javljaju se i deformacije poput abrazije, erozije i lomljenja kristalita (slika 16a).



**Slika 16.** (a) Deformacije polikristalnog uzorka i (b) defekti nastali mehaničkom aktivacijom materijala.

Tokom sekundarne faze, uložena mehanička energija se troši na stvaranje defekata u kristalnoj rešetki (Tole, Habermehl-Cwirzen & Cwirzen, 2019). Na slici 17b prikazani su defekti koji mogu nastati mehaničkom aktivacijom materijala. Ukoliko u kristalu nastaju dislokacije, oko njih će se pojavitи i polje naprezanja. Ono za posledicu može imati pomeranje atoma iz položaja ekilibrijuma u čvorovima kristalne rešetke, promenu dužina i uglova veza, kao i eksitaciju elektrona. Pošto su sva aktivirana stanja metastabilna, njihovo je stvaranje praćeno različitim relaksacionim procesima. Jedan od ovih procesa je relaksacija energije akumulirane u polju naprezanja putem topote, dok je drugi relaksacija putem plastične deformacije. Potonje može dovesti do lomljenja kristala, te stvaranja nove površine. Lomljenje se može nastaviti dok kristali ne dostignu određenu kritičnu veličinu, nakon čega dalja deformacija kristala dovodi do akumulacije energije u zapremini ili na površini kristala. Naponjeku, može nastupiti amorfizacija, odnosno prelazak iz kristalnog u amorfno stanje. U nekim slučajevima, defekti se formiraju uređeno, te se umesto amorfizacije dešava prelazak materijala u metastabilnu polimorfnu formu. Povrh toga, relaksacija polja

naprezanja dovodi hemijske veze do kidanja i nastupa mehanohemijska reakcija. Ono što se u užem smislu smatra mehaničkom aktivacijom jesu upravo ova četiri procesa — akumulacija defekata, amorfizacija, formiranje metastabilnih polimorfnih formi i sama mehanohemijska reakcija (Boldyrev & Tkáčová, 2000).

Sinteza koordinacionih polimera mehanohemijskim putem može se postići primenom nekoliko različitih tipova reakcija kojima se međ konstituentima formiraju koordinacione veze. Prva u ovom nizu reakcija je takozvana aduktne reakcije kod koje se reaktanti međusobno povežu tako da pored proizvoda reakcije nema nusprodukata. Aduktne reakcije, poznate i kao reakcije direktnog stvaranja metal-ligand veza, su po odnosu utrošenog i stvorenog korisnog materijala izrazito efikasne. Zbog ovoga su, posmatrano iz ugla očuvanja životne sredine i zelene hemije, veoma značajne (Friščić, 2010).

### Direktno stvaranje metal-ligand veza

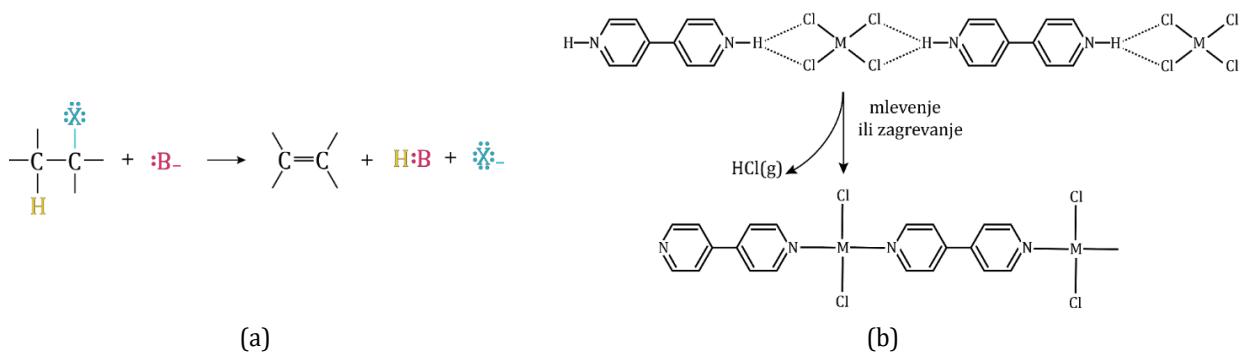
Mehanohemijska aduktna reakcija može dati koordinacione polimere ako se za sintezu koriste divergentni polidentatni ligandi koji mogu povezati dva ili više atoma metala. Primer mehanohemijske aduktne reakcije je sinteza metaloorganskog derivata farmaceutski aktivnog gabapentina. Tokom mlevenja sa bezvodnim cink hloridom, gabapentin se ponaša kao elektroneutralan monodontatni ligand povezujući  $ZnCl_2$  čvorove preko karboksilnih atoma kiseonika tvoreći kompleks  $Zn(gabapentin)_2Cl_2$ . Kako bezvodni cink hlorid nije sačinjen od nezavisnih molekula, jasno je aduktne reakcije zahtevaju značajan razmeštaj koordinacionih veza (Friščić, 2010).

### Mehanohemijska izmena liganada

Izmena liganada predstavlja dominantan tip reakcije u mehanohemijskoj sintezi koordinacionih polimera. Budući da su metalni perkursori dostupni komercijalno većinski u formi hidrata, ovaj tip reakcije često podrazumeva kidanje veza metal-voda, te uklanjanje vode (Friščić, 2010).

### Dehidrohalogenacija

Dehidrohalogenacija je uobičajen metod sinteze alkena putem uklanjanja HX atoma iz haloalkana — jedinjenja koja se sastoje od alkana sa halogenim elementima. Do reakcije dolazi nakon zagrevanja haloalkana sa jakom bazom (Solomons, Fryhle & Snyder, 2016). Stvaranje koordinacionih veza tokom dehidrohalogenacije podrazumeva ukljanjanje gasa hlorovodonika iz kristalnih soli sačinjenih bilo na bazi piridijuma bilo na bazi katjona imidazola ili tetrahlorometalata. Reakcije dehidrohalogenacije uključuju i razmenu protona, te mogu biti klasifikovane i kao reakcije neutralizacije (Friščić, 2010). Uopšteni šematski prikaz dehidrohalogenacije dat je na slici 17a, dok je na slici 17b prikazana dehidrohalogenacija koja dovodi do stvaranja koordinacionog polimera.

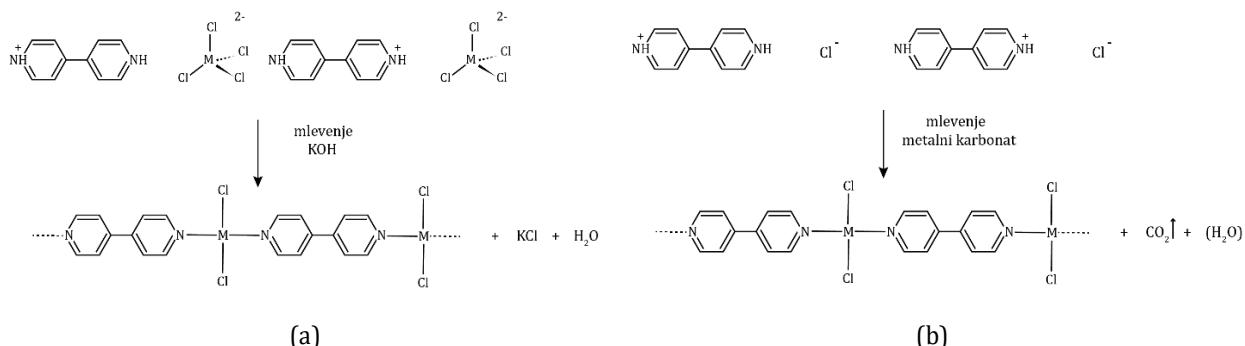


**Slika 17.** (a) Dehidrohalogenacija i (b) sinteza koordinacionog polimera dehidrohalogenacijom.

## Neutralizacija

Pod neutralizacijom se u mehanohemiji smatra proces koji osim stvaranja veze metal-ligand podrazumeva i razmenu protona. Usled ove uopštene definicije, neke od već opisanih reakcija mogu se smatrati specijalnim slučajevima neutralizacije. Pored dehidrohalogenacije, i izmena liganada se može smatrati neutralizacijom ukoliko se odvija protonacijom, odnosno dodavanjem protona na atom, jon ili molekul. Stoga, neutralizacija se može strože definisati kao reakcija koja uključuje razmenu protona sa jedinjenima koja se mogu smatrati jakim bazama, poput hidroksida, karbonata ili oksida (Friščić, 2010).

Postoje dva pristupa kojima se putem neutralizacije mogu stvoriti koordinacioni polimeri. Prvi podrazumeva dodavanje baze, poput kalijum hidroksida, u cilju postizanja dehidrohalogenacije 4,4-bipiridin-tetrahlorometalatnih soli (slika 18a). Ovake reakcije daju koordinacione polimere identične onima dobijem termalnim uklanjanjem HCl gasa, uz očiglednu prednost izbegavanja visokih temperatura. Sa druge strane, koordinacioni polimeri se putem neutralizacije mogu sintetisati i uključivanjem baznih anjona u reaktante. Ovo se jednostavno postiže korišćenjem metalnih karbonata ili oksida kao reaktanata (Friščić, 2010). Primer takve reakcije dat je na slici 18b.



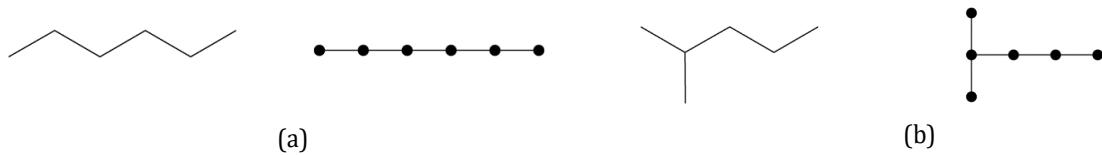
**Slika 18.** Sintesa koordinacionog polimera neutralizacijom (a) dodavanjem baze i (b) uključivanjem baznih anjona u reaktante.

## 8. Topološka analiza koordinacionih polimera

Dizajn i sinteza robustnih metaloorganskih mreža zasnovanih na sekundarnim strukturnim jedinicama razvijeni su do te mere da se smatraju novog granom nauke koja se naziva retikularna hemija (Yaghi *et al.*, 2003). Sa druge strane, strukturnom analizom koordinacionih polimera bavi se kristalografija. Isprva izučavajući samo spoljašnju građu kristala, kristalografija je uspela je povezati simetriju kristalnih pljosni sa simetrijom nekolicine fizičkih osobina koristeći se jezikom linearne algebre. Uz razvoj eksperimentalnih tehnika poput rendgenske i neutronske difrakcije, kristalografi su zavirili i u unutrašnjost materijala stičući sposobnost da odrede geometriju, odnosno precizne položaje atoma koji kristal sačinjavaju. Međutim, sve do pojave koordinacionih polimera, ono što je u kristalografskim rezultatima manjkalo je informacija koji su atomi sa kojima povezani. Kako su se razvijala znanja o ovim materijalima, tako se razvijala i kristalografska topologija. Za razliku od geometrijskog pristupa koji kristal tretira kao skup atoma raspoređenih u prostoru, topološki pomoću teorije grafova razmatra njegovu osnovnu hemijsku karakteristiku — hemijske veze. Najznačajniji učinak ovog pristupa koji se naziva topološka analiza je razumevanje sintetisanih kristalnih struktura i mogućnost poređenja novih materijala sa onima koji su u literaturi već opisani (Bonneau *et al.*, 2018). Ova se analiza u biti sastoji od matematičkog razlaganja kristala na hemijski smislene strukturne jedinice i opisivanje načina na koji su iste povezane.

## 8.1. Primena teorije grafova u kristalografskoj strukturi

Osnove za primenu teorije grafova u hemiji postavljene su uporedo sa razvojem strukturne teorije u hemiji i shvatanja da je priroda složenog jedinjenja, pored prirode elementarnih konstituenata i njihove količine, određena i hemijskom struktururom (Bykov, 1962). Značaj povezivanja ove dve grane nauke može se uvideti na primeru strukturnih izomera koji imaju iste hemijske formule ali različito povezane konstituentne. Na slici 19 prikazane su strukturne formule dva izomera i njima odgovarajući grafovi. U algebarskom formalizmu, graf  $G$  je uređeni par  $(V, E)$  gde se elementi skupa  $V = \{v_1, v_2, \dots, v_n\}$  zovu se čvorovi i povezani su elementima skupa  $E = \{e_1, e_2, \dots, e_m\}$  koji se nazivaju grane grafa  $G$  (Petrović, 1998). Graf  $G$  koji sadrži  $n$  čvorova može se predstaviti i svojom matricom povezanosti — kvadratnom matricom dimenzija  $n \times n$  koja je simetrična u odnosu na glavnu dijagonalu, a u kojoj elementi  $i$ -tog reda i  $j$ -te kolone daju broj grana kojima su povezani  $i$ -ti i  $j$ -ti čvor grafa (Nespolo, 2008).



**Slika 19.** Strukturna formula i graf (a) heksana i (b) 2-metilpentana

Ukoliko graf odgovara strukturnoj formuli određenog molekula, naziva se molekulskim grafom. U opštem slučaju, molekulski graf sadrži samo informaciju o topološkom položaju atoma, dok je fizički nepoznat (Rouvray, 1991; Gutman, 2003). U slučaju da se u okviru teorije grafova u obzir želete uzeti i fizički položaji atoma, govori se o geometrijskoj realizaciji grafova. Geometrijska realizacija grafa jeste utapanje tog grafa u neki euklidski prostor i kaže se da je verna ako se može ostvariti tako da se grane ne seku, a čvorovi ne dodiruju. Svi grafovi se mogu verno geometrijski realizovati u trodimenzionalnom euklidskom prostoru, a geometrijski realizovan graf koji ima translacionu simetriju u  $p$  nezavisnih pravaca je  $p$ -periodičan (Delgado-Friedrichs & O'Keeffe, 2005). Da bi se naglasilo da je graf geometrijski realizovan, u literaturi se umesto izraza grana grafa koristi spojnica (O'Keeffe & Yaghi, 2012).

Prilikom primene teorije grafova u kristalografskoj topologiji, topološke osobine mogu se posmatrati kao apstrakcija geometrijskih osobina za koju je koncept neprekidnosti od suštinskog značaja. Ukoliko dva geometrijski različita objekta mogu biti kontinualno deformisana jedan u drugi savijanjem, uvrtanjem ili Afinim preslikavanjima, ona su topološki ista (slika 20). Stoga, kada se govori o topologiji nekog jedinjenja, misli se na skup atoma i hemijskih veza među njima. Bilo koji parametar kojim se karakteriše taj skup može biti smatrano topološkim parametrom (Blatov, Shevchenko & Proserpio, 2014).



**Slika 20.** Kontinualna deformacija šolje u američku krofnu.

Da bi i kristali mogli biti izučavani posredstvom teorije grafova, morala se prebroditi poteškoća koju je stvarala mnogobrojnost strukturnog motiva koji kristal sačinjava periodično se ponavljajući u prostoru. Model kristala bi stoga u teoriji grafova trebalo opisati infinitnim grafom (Sunada, 2012). Pošto osnovna teorija grafova ne operiše infinitnim grafovima, značajan napredak na ovom polju ostvaren je tek kada je predloženo da se kristali tretiraju kao spoj dveju posebnih vrsta grafova, mreža i količničkih grafova, koji skupa daju takozvane kristalografske mreže (Thimm, 2008).

## 8.2. Topološke reprezentacije i operacije pojednostavljivanja

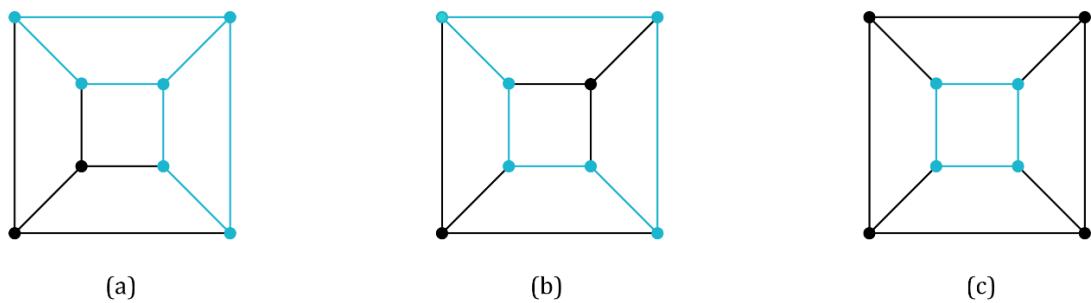
Topologija kristalne strukture data je topologijom mreže pridruženog označenog količničkog grafa (Eon, 2016). Kada se čvorove kristalografske mreže uzmu svi atomi u kristalu, a za spojnice sve veze među njima, pa i one najslabije poput Van der Valsova, dobija se potpuna topološka reprezentacija. Ovakva reprezentacija pogodna je za kristale jednostavnog sastava, dok se pri analizi komplikovanih struktura graf mora pojednostaviti. U zavisnosti od toga koji su metodi pojednostavljanja primjenjeni na kristalografsku mrežu, dobijaju se različite parcijalne topološke reprezentacije (Blatov & Proserpio, 2011).

Nakon primene operacija pojednostavljanja, uočavaju se strukturne jedinice sačinjene od skupina atoma i hemijskih veza. U opštem slučaju, kao rezultat pojednostavljanja dobija se osnovna mreža čije čvorove i spojnice čine različite strukturne jedinice kristala. Kako se operacije pojednostavljanja mogu kombinovati na više načina dajući različite topološke reprezentacije, za istu kristalografsku mrežu mogu se dobiti drukčije osnovne mreže (Blatov & Proserpio, 2011). Međutim, samo je mali broj njih kristalohemijski smislen i odražava topologiju celog posmatranog sistema (Blatov, 2006).

Pojednostavljanje kristalografskih mreža koje se često koristi pri analizi koordinacionih polimera naziva se standardna metoda pojednostavljanja. Tokom prve standardne operacije pojednostavljanja, za čvorove se uzimaju centri mase liganada tako da se održi njihova povezanost sa susedima. Pošto su atomi metala invariantni na ovu operaciju, kao rezultat se dobija primarna uprošćena mreža. Tek nakon druge standardne operacije pojednostavljanja se dobija tražena osnovna mreža. Ova operacija podrazumeva uklanjanje 0-koordinisanih čvorova koji predstavljaju gostujuće molekule rastvarača, kao i 1-koordinisanih čvorova koji su terminalni ligandi. Bidentatni ligandi i metalni atomi koji su povezani sa samo dva bidentatna liganda su 2-koordinisani čvorovi i oni se transformišu u spojnice mreže. Stoga, osnovna mreža u standardnoj reprezentaciji sadrži samo čvorove čiji je koordinacioni broj jednak ili veći od 3 (Blatov & Proserpio, 2011).

## 8.3. Klasifikacija mreža

Neki od topoloških parametara koji se koriste da opišu kristalnu strukturu su brojnost elemenata mreže poput konture, prstena i jakog prstena (slika 21). Kontura grafa je niz sačinjen od čvorova i grana koje se neizmenično smenjuju tako da su sve grane i svi čvorovi osim prvog i poslednjeg međusobno različiti (Petrović, 1998). Prsten je kontura koja se ne može predstaviti kao zbir dve manje konture. Jak prsten je kontura koja se ne može predstaviti kao zbir ma kolikog broja manjih kontura (Delgado-Friedrichs & O'Keeffe, 2005).



Slika 21. (a) Kontura, (b) prsten i (c) jak prsten graf.

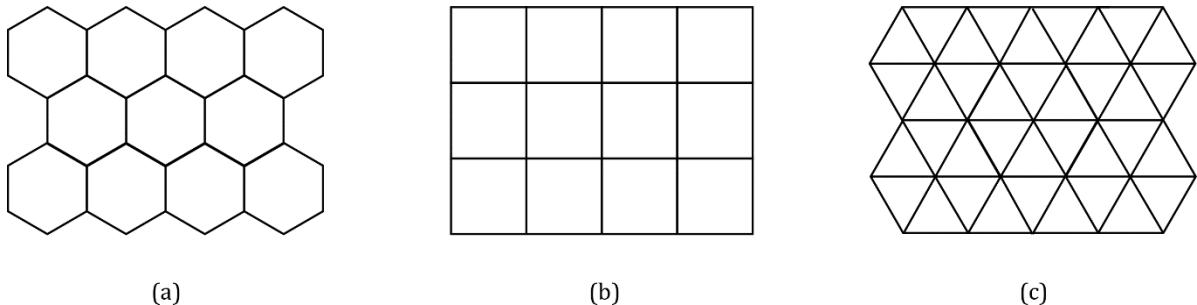
Kod 3-periodičnih mreža, jaki prstenovi formiraju zatvorene poliedre, takozvane pločice, koje se skupa sa načinima popločavanja prostora, izučavaju u okviru teorije periodičnog popločavanja. Ova teorija dala je taksonomsku osnovu za klasifikaciju mreža po regularnosti, time omogućivši identifikaciju onih mreža koje su od najvećeg značaja za retikularnu hemiju i dizajn kristala (O'Keeffe, 2009).

### 8.3.1. Periodično popločavanje

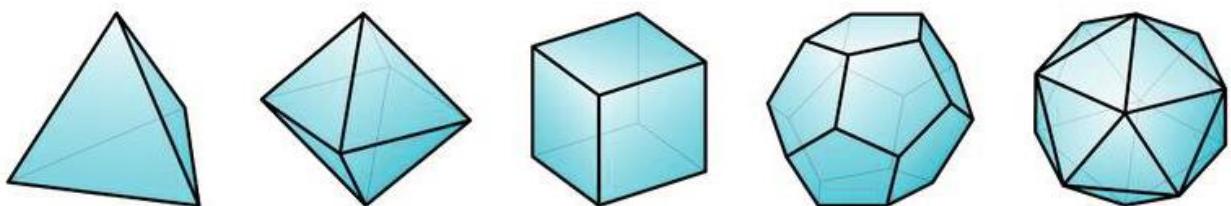
Pod periodičnim popoločavanjem ili teselacijom smatra se prekrivanje euklidskog prostora pločicama takvim da ne postoje praznine niti preklapanja (Kartono *et al.*, 2018). Ukoliko su sve pločice istog oblika, teselacija se naziva monoedarskom. Monoedarska teselacija pravilnim pločicama, odnosno onima koje imaju jednake sve ivice, stranice i sva temena, poznatija je kao pravilna teselacija (Brankovan, 2012).

#### Pravilno popločavanje

U dvodimenzionalnom euklidskom prostoru postoje tri različite vrste pločica koje omogućavaju pravilnu teselaciju — trouglovi, kvadrati i šestouglovi (slika 22). Ovde je jedna ivica zajednička tačno dvema susednim pločicama. Ukoliko se razmatra teselacija trodimenzionalnog euklidskog prostora, pravilne pločice koje su na raspolaganju su poznatije kao Platonova tela prikazana na slici 23. U ovom slučaju, jedina pravilna teselacija je prekrivanje prostora kockama. Analogno dvodimenzionalnom slučaju, kod prekrivanja trodimenzionalnog prostora jedna stranica zajednička je tačno dvema pločicama. Za pločice važi i Ojlerova jednačina  $F - E + V = 2$ , gde su  $F$ ,  $E$  i  $V$  broj stranica, ivica i temena, respektivno. Jezikom teorije grafova, pločice se mogu opisati pomoću straničnog simbola, u oznaci  $M^m \cdot N^n \cdot \dots$ , koji govori da pločica ima  $m$  stranica koje su  $M$ -prstenovi,  $n$  stranica koje su  $N$ -prstenovi i tako dalje (Delgado Friedrichs, O’Keeffe & Yaghi, 2003; Delgado-Friedrichs, O’Keeffe & Yaghi, 2007).



**Slika 22.** Pravilna 2D teselacija (a) šestouglovima (b) kvadratima i (c) trouglovima.



**Slika 23.** Platonova tela.

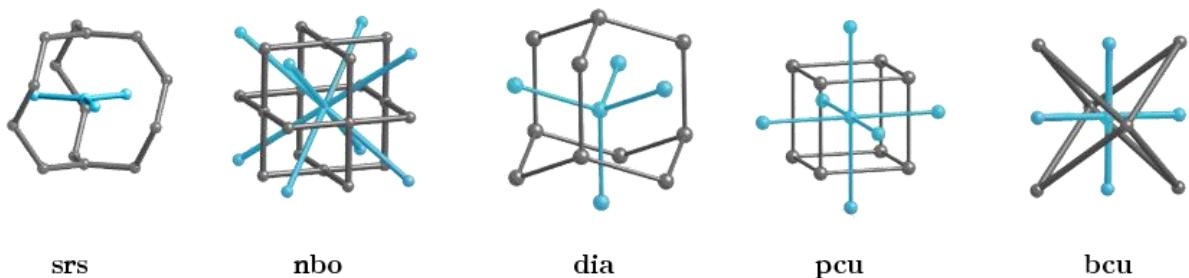
#### Prirodno popločavanje

Ukoliko se celokupnom problemu teselacije priđe iz ugla teorije grafova, može se razmatrati ne sama pločica, već mreža koju popločavanje nosi. Pod mrežom koju nosi popločavanje smatra se skup svih temena pločice koja predstavljaju čvorove i svih ivica pločice koje predstavljaju spojnice mreže. Svako popločavanje ima samo jednu mrežu koja je nosi, dok jedna te ista mreža može nositi više različitih popločavanja. Međutim, od tog mnoštva popločavanja, za svaku mrežu postoji jedno posebno koje ima najveću moguću simetriju i pločice kod kojih su sve stranice jaki prstenovi, a koje se naziva prirodnim popločavanjem (Delgado-Friedrichs, O’Keeffe & Yaghi, 2007).

## Regularne mreže

Ovakvo razmatranje omogućava definisanje pojma regularnog popločavanja. Da bi se mreža smatrala regularnom, mora imati samo jednu vrstu čvora i biti verna geometrijska realizacija grafa. Takozvana koordinaciona figura koju formiraju susedni čvorovi jednog čvora mora biti pravilan mnogougao ili pravilan poliedar. Sam čvor mora imati rotacionu simetriju koja je istovremeno rotaciona simetrija tog pravilnog mnogougla, odnosno poliedra. Iz navedenih simetrijskih zahteva sledi i da rezultujuća struktura mora odgovarati invarijantnom kompleksu rešetke. Budući da sve moguće simetrije položaja moraju biti kristalografske tačkaste grupe, zaključuje se da su kod regularnog popločavanja jedine moguće koordinacione figure jednakostranični trougao, kvadrat, šestougao, piramida, oktaedar i kocka (Delgado Friedrichs, O'Keeffe & Yaghi, 2003).

Prigodna mera regularnosti mreža je tranzitivnost — skup četiri broja  $pqrs$  koji označavaju broj različitih čvorova  $p$ , grana  $q$ , prstenova  $r$  i pločica  $s$ . Za regularne mreže, tranzitivnost je data sa 1111 (Yaghi *et al.*, 2003). Ovakav pristup iznenađava pet regularnih mreža (slika 24) čiji nazivi se po predloženoj nomenklaturi sastoje se od tri masno pisana slova i glase **srs**, **nbo**, **dia**, **pcu** i **bcu** (Blatov & Proserpio, 2011; Batten *et al.*, 2013). Nazivi svih do sada u kristalima okarakterisanih topoloških mreža mogu se pronaći u RCSR bazi podataka (O'Keeffe *et al.*, 2008). Iako je broj mogućih topologija osnovne mreže veoma velik, pretragom kristalografske CSD baze utvrđeno je da su za celu klasu 3-periodičnih koordinacionih polimera najčešće topologije **pcu** i **dia** (Alexandrov *et al.*, 2011).



**Slika 24.** Regularne mreže. Sivom bojom je data osnovna mreža, dok je plavom bojom predstavljena dvojna mreža osnovne mreže.

### 8.3.2. Zamršenost mreža

Kristalnu strukturu mogu predstavljati i zamršene mreže koje se, iako nisu međusobno hemijski povezane, fizički ne mogu razdvojiti. Ukoliko je dimenzionalnost dveju zamršenih mreža ista, one se nazivaju interpenetrirajućim mrežama (Blatov & Proserpio, 2011). Zbog pojave interpenetrirajućih mreža, korisno je uvesti pojam dvojnika popločavanja. Dvojnik popločavanja dobija se tako što se unutar svake pločice postavi novi čvor. Novopostavljeni čvorovi koji su u susednim pločicama spajaju se novim granama koje prolaze kroz zajedničku stranicu dveju pločica. Stranice dvojnika biraju se tako da dvojnik dvojnika daje originalno popločavanje. Ako postoje dve interpenetrirane mreže istih topologija, one se nazivaju dvojnim mrežama. Za mrežu tranzitivnosti  $pqrs$ , dvojna mreža ima tranzitivnost  $srqp$  (Öhrström, 2015). U slučaju da su u ispitivanoj kristalnoj strukturi prisutne interpenetrirajuće mreže, mora se opisati i topologija interpenetracije, odnosno način na koji su mreže isprepletene.

### Klase interpenetracije

Da bi se opisala interpenetracija mreža, polazi se od ukupnog broja 3D mreža  $Z$  koje učestvuju u interpenetraciji, a koji se definiše kao proizvod translacione  $Z_t$  i netranslacione  $Z_n$  interpenetracije. Sa FIV se označava potpuni vektor interpenetracije (*full interpenetration vector*) koji definiše pravac duž kog se sve interpenetrirajuće mreže superponiraju. Primena potpunog vektora interpenetracije  $Z = 1$  put na jednu mrežu generiše potpunu zamršenost. Sa druge strane, ukoliko su prisutne i translacione ( $Z_t > 1$ ) i netranslacione ( $Z_n > 1$ ) interpenetracije, definiše se

translacioni vektor interpenetracije TIV (*translation interpenetration vector*) koji povezuje sve translacione interpenetrirajuće mreže. Ukoliko ne postoji FIV ili TIV već više translacija, parcijalni vektori interpenetracije PIV (*partial interpenetration vectors*) povezuju podgrupe  $Z_p$  interpenetriranih mreža. Postoje dve vrste parcijalnih vektora interpenetracije —  $Z_{it}$  za intergalne i  $Z_{ct}$  za centrirajuće translacije. Ukoliko nikakve operacije translacije ne povezuju interpenetrirane mreže, ne postoje FIV, TIV ni PIV. Ako pak neki drugi element prostone grupe simetrije generiše svih  $Z$  ekvivalentnih interpenetriranih mreža, on se naziva potpuni element simetrije interpenetracije FISE (*full interpenetration symmetry element*). U ovom slučaju,  $Z$  može uzimati vrednosti 2, 3, 4 i 6. Kada je  $Z_t > 1$ , te postoji TIV, netranslatorni element simetrije interpenetracije NISE (*non-translating interpenetration symmetry element*) generiše sve netranslacione interpenetrirane mreže  $Z_n$ . Pod parcijalnim elementom simetrije interpenetracije PISE (*partial interpenetration symmetry element*) podrazumeva se bilo koji element prostorne grupe simetrije koji generiše  $Z_s \in \{2, Z_n\}$  ekvivalentnih interpenetriranih mreža. Ukoliko je  $Z_s = Z_n$ , PISE je ekvivalentan ili sa NISE ( $Z_t > 1$ ) ili sa FISE ( $Z_t = 1$ ). U tabeli 11 date su klase interpenetracije ekvivalentnih mreža (Baburin *et al.*, 2005).

**Tabela 11.** Klase interpenetracije ekvivalentnih mreža

Klasa	Simetrija	Vektor	Element simetrije	Podklasa	$Z_t^g$	$Z_n^j$	$Z_{min}^k$
I	translacije	FIV <sup>a</sup>	-	Ia	$\geq 2$	1	2
		PIV <sup>b</sup>	-	Ib	$\sum_i Z_{it}^h \times \sum_i Z_{ct}^i$	1	4
II	elementi prostorne grupe	-	FISE <sup>d</sup>	IIa	1	2, 3, 4, 6	2
		-	PISE <sup>e</sup>	IIb	1	4, 6, 8, 12, 16, 24, 48	4
III	translacije + elementi prostorne grupe	TIV <sup>c</sup>	NISE <sup>f</sup>	IIIa	$\geq 2$	2, 3, 4, 6	4
		PIV	NISE	IIIb	$\sum_i Z_{it} \times \sum_i Z_{ct}$	2, 3, 4, 6	8
		TIV	PISE	IIIc	$\geq 2$	4, 6, 8, 12, 16, 24, 48	8
		PIV	PISE	IIIId	$\sum_i Z_{it} \times \sum_i Z_{ct}$	4, 6, 8, 12, 16, 24, 48	16

<sup>a</sup> Potpuni vektor interpenetracije, <sup>b</sup> parcijalni vektori interpenetracije, <sup>c</sup> translacioni vektor interpenetracije, <sup>d</sup> potpuni element simetrije interpenetracije, <sup>e</sup> parcijalni element simetrije interpenetracije, <sup>f</sup> netranslatorni element simetrije interpenetracije, <sup>g</sup> broj interpenetriranih mreža povezanih translacijom, <sup>h</sup> broj interpenetriranih mreža povezanih integralnom translacijom, <sup>i</sup> broj interpenetriranih mreža povezanih centrirajućom translacijom, <sup>j</sup> broj interpenetriranih mreža povezanih netranslatornim simetrijskim operacijama, <sup>k</sup> minimalni broj interpenetriranih mreža. Samo u podklasi Ia se može naći prost broj interpenetriranih mreža (Baburin *et al.*, 2005).

#### 8.4. Topološki parametri

Pri ispitivanju kako kristalnih, tako i svih ostalih materijala, eksperimentalne i teorijske analize bave se utvrđivanjem vrednosti različitih parametara koji materijal opisuju. Osim što poznavanje vrednosti parametara omogućuje klasifikaciju materijala u srodne klase, ono daje i uvid u strukturno-funkcionalne veze datog materijala. Parametri kristalnih struktura mogu se podeliti u dve grupe — jednu koja se tiče strukture kristala i drugu koja se bavi njihovim fizičkim osobinama. Prva grupa sadrži parametre koji opisuju hemijski sastav, simetriju, geometriju i topologiju, a koji su svi u biti povezni jedni sa drugima. Grupa koja se odnosi na fizičke osobine materijala sadrži mnoštvo različitih parametara poput onih koji se bave termičkim, adsorpcionim i luminescentnim osobinama. Fokusirajući se na grupu parametara koji opisuju strukturu kristala, jasno je da su simetrijski i geometrijski sâmo ishodište kristalografske — položaji atoma u kristalu, parametri celije, njena zapremina ili pak prostorna grupa kristalnog uređenja. Utvrdjivanje topoloških parametara novija je tekovina i kada se govori o topologiji nekog jedinjenja, misli se na skup hemijskih veza i atoma koje iste povezuju. Ranije spomenuti topološki parametri koji se koriste da opišu kristalnu strukturu su brojnost elemenata mreže poput konture, prstena i jakog prstena (OKeeffe,

2009)(OKeffe 2009). Ukoliko se posmatraju **dia** i **qtz** mreža, uviđa se da je za obe najkraći prsten 6-prsten, te je nužno uvesti topološke parametre koji mogu pomoći u razlikovanju ovako sličnih mreža (Öhrström, 2015).

#### 8.4.1. Tačkasti simbol

Svakom  $n$ -koordinisanom čvoru trodimenzionalne mreže odgovara  $n(n - 1)/2$  uglova. Ukoliko se za svaki čvor prebroji koliko koliko kontura iz njega izvire i koja je njihova dužina, može se dati takozvani tačkasti simbol u oznaci  $A^a \cdot B^b \cdot C^c \dots$ , za koji važi  $A < B < C < \dots$  i  $a + b + c = n(n - 1)/2$ . Ovde  $A$ ,  $B$  i  $C$  označavaju dužinu, a  $a$ ,  $b$ , i  $c$  broj najkraćih kontura sadržanih u svakom uglu posmatranog čvora (Delgado-Friedrich 2005). Primera radi, tačkasti simboli **dia**, **qtz** i **sod** mreža su  $6^6$ ,  $6^4 \cdot 8^2$  i  $4^2 \cdot 6^4$ , respektivno, dok **srs** i **ths** imaju isti tačkasti simbol  $10^3$  (Öhrström, 2015).

#### 8.4.2. Čvorni simbol

Čvorni simbol  $A_a \cdot B_b \cdot C_c \dots$  daje informaciju o broju najkraćih prstenova ( $a, b, c, \dots$ ) i dužini tih prstenova ( $A < B < C, \dots$ ) za svaki ugao ponosa. Drugim rečima, ukoliko se razmatra 3-koordinisani čvor, u prvom uglu postoji  $a$  najkraćih prstenova koji su  $A$ -prstenovi, u drugom  $b$  najkraćih prstenova koji su  $B$ -prstenovi, a u trećem  $c$  najkraćih prstenova koji su  $C$ -prstenovi. Iako **srs** i **ths** mreže imaju isti tačkasti simbol, njihovi čvorni simboli se razlikuju, te su dati sa  $10_5 \cdot 10_5 \cdot 10_5$  i  $10_2 \cdot 10_4 \cdot 10_4$ , respektivno (Öhrström, 2015).

U slušaju 4-koordinisanih čvorova postoji šest uglova, te je predlog da se delovi čvornog simbola grupišu u tri para uglova koji su naspramni, te nemaju zajedničkih spojnica. Ukoliko u uglu nema ni jednog prstena, stavlja se asterisk, kao što je to učinjeno u slučaju **cds** mreže sa čvornim simbolom  $6.6.6.6_{2,*}$ . Čvorni simbol **sod** mreže je  $4.4.6.6.6.6$  i imajući na umu pomenuto grupisanje, može se zaključiti da se u dva naspramna ugla čvora ove mreže nalaze 4-prsteni (Blatov, OKeffe & Proserpio, 2010).

### 9. Koordinacioni polimeri sa srebrom

Zahvaljujući fleksibilnoj koordinacionoj sferi, Ag ion pokazuje obilje koordinacionih geometrija koje variraju od linearne do trigonalne, tetragonalne, kvadratne piramidalne i oktaedarske, što odgovara koordinacionim brojevima 2 do 6. Takva koordinaciona fleksibilnost u velikoj meri doprinosi strukturnoj raznolikosti koordinacionih polimera sa srebrom, te je do sada je konstruisan veliki broj ovih materijala sa različitim topologijama i dimenzionalnostima. Pored toga, fleksibilnost sfere koordinacije Ag pruža dobru priliku za proučavanje mehanizma procesa samoudruživanja. Pošto su Ag-ligand interakcije labilne, čak i mala promena uslova reakcije može drastično promeniti topologiju strukture. Uticaj mnogih faktora poput funkcionalnosti liganda, odnosa liganda i metala, pratećeg jona i rastvarača, ili pak nekovalentne interakcije su široko istražene u procesu samoudruživanja koordinacionih polimera sa srebrom. Dodatno, različiti organski ligandi koji se koriste u sintezi u velikoj meri obogaćuju funkcionalna svojstva nastalih koordinacionih polimera srebra. Na primer, organski ligandi sa radikalnim funkcionalnim grupama mogu se koristiti za sintezu koordinacionih polimera srebra sa zanimljivim magnetnim svojstvima, uprkos činjenici da je elementarno srebro dijamagnetično. S druge strane, interesovanje za koordinacione polimere srebra često je izazvano njihovim različitim potencijalnim fizičkim i hemijskim primenama kao što su isporuka lekova, skladištenje gasova, kataliza, luminiscencija, redoks-aktivni materijali za elektrode na bazi ugljenika ili uklanjanje zagađivača iz okoline (Su *et al.*, 2009).

Sinteza višedimenzionalnih koordinacionih polimera sa srebrom moguća je ukoliko se odabrani ligand može pravilno koordinirati sa jonima srebra. Međutim, različite supramolekularne interakcije koje se u ovim materijalima javljaju, poput  $\text{Ag} \cdots \text{ligand}$ ,  $\text{Ag} \cdots \pi$ ,  $\text{C}-\text{H} \cdots \pi$  i  $\pi-\pi$  stekkinga, otežavaju kristalno-inženjerski pristup i sinetezu sa unpared određenim osobinama. Ipak, kako Ag-ligand veza predstavlja osnovni način povezivanja, topološka analiza može pomoći pri klasifikaciji raznovrsnih koordinacionih polimera sa srebrom. U slučaju jednodimenzionalnih koordinacionih polimera sa srebrom, beskonačni 1D lanac je najjednostavnija i najčešća topologija. Dve tipične

topologije koje se uočavaju kod 2D polimera su kvadratna **sql** i heksagonalana **hcb** mreža. Kvadratna **sql** topologija može se dobiti kao rezultat dve različite strategije sinteze — kombinovanjem 4-koordinisanih atoma Ag sa *bis*-monodentantnim ligandima u odnosu 1 : 2 ili kombinovanjem 2-koordinisanih atoma Ag sa ligandima koji se ponašaju kao 4-koordinisani čvorovi u odnosu 2 : 1. U poređenju sa 1D i 2D struktrama, očekuje se da je 3D koordinacione polimere sa srebrom teže proizvesti na predvidljiv način. Naime, zbog fleksibilne koordinacione geometrije Ag jona može doći do formiranja više mogućih supramolekularnih izomera tokom procesa samoudruživanja. Stoga, 4-povezani Ag joni i *bis*-monodentatni ligandi u odnosu 1 : 2 mogu rezultovati sintezom jedinjenja čija je osnovna mreža dvodimenzionalna **sql** ili pak trodimenzionalna **dia**. U oba slučaja može doći i do pojave interpenetracije koja je posebno česta u strukturama sa **dia** osnovnom mrežom (Su *et al.*, 2009).

## OPIS EKSPERIMENTA I APARATURE

### 10. Sinteza koordinacionih polimera sa srebrom

Ristić *et al.* (2021) sintetisali su jedinjenja **1–4**. Svi upotrebljeni reagnesi i rastvarači bili su analitičkog stepena čistoće i koriščeni su bez daljeg prečišćavanja. Srebro-nitrat ( $\text{AgNO}_3$ , ≥99.0%) i bezvodni srebro-perhlorat ( $\text{AgClO}_4$ , 97%) proizvela je Sigma-Aldrich (Štajnhajm, Nemačka).

#### 10.1. Sinteza liganda tiomorfolin-4-karbonitrila (**L1**)

Ligand je sintetisan u skladu sa ranije objavljenom procedurom (Ristić *et al.*, 2020). Tiomorfolin (103 mg; 1 mmol), acetonitril (0.5 mol  $\text{dm}^{-3}$ ; 2 mL) i tetrametiletilentiamin (232 mg; 2 mmol) su pomešani u balonu sa okruglim dnom, nakon čega je dodat  $\text{CuCN}$  (179 mg; 2 mmol) i smeša je isprana kiseonikom. Reakcioni rastvor je zatim ostavljen da se meša pod jednom atmosferom  $\text{O}_2$  tokom 18 h. Posle kratkog procesa filtracije pomoću Celite® (Sigma-Aldrich, Štajnhajm, Nemačka) koji je tri puta ispran sa  $\text{AcOEt}$  ( $3 \times 3$  mL), sirova smeša je koncentrovana pod vakuumom i prečišćena fleš hromatografijom na koloni (pentan/ $\text{AcOEt}$ ,  $\text{SiO}_2$ ) dajući naslovni proizvod **L1**.

#### 10.2. Sinteza liganda piperazin-4-dikarbonitrila (**L2**)

Rastvor natrijum vodonik karbonata (3,9 g; 46,44 mmol) u  $\text{H}_2\text{O}$  (10 mL) je polako dodat u mešani rastvor piperazina (1 g; 11,6 mmol) u dihlorometanu (25 mL) na 0 °C. Rastvor cijanogen-bromida (2,58 g; 24,38 mmol) u dihlorometanu (10 mL) je zatim dodat u reakcionu smešu na 0 °C. Smeša je mešana na 0 °C tokom 30 minuta, a zatim je ostavljena da se podigne na temperaturu okoline i mešana još 2 sata. Konačno, slojevi su razdvojeni, a dihlorometanska faza je isprana zasićenim vodenim rastvorom  $\text{NaHCO}_3$  (25 ml) i rastvorom soli (25 ml), osušena preko  $\text{MgSO}_4$  i uparena u vakuumu da bi se nakon rekristalizacije iz  $\text{EtOH}$  dobila beličasta čvrsta supstanca jedinjenja **L2**.

#### 10.3. Sinteza koordinacionih polimera $\{\text{Ag}(\text{L1})_2\}\text{NO}_3\infty$ (**1**) i $\{\text{Ag}(\text{L1})_2\}\text{ClO}_4\infty$ (**2**)

U vodenim rastvorima (5 mL) liganda **L1** (0,050 g;  $3,9 \times 10^{-4}$  mol) dodat je  $\text{AgNO}_3$  (0,033 g;  $1,95 \times 10^{-4}$  mol). Reakcionalna smeša je refluksovana 1 h u balonu od tamnog stakla. Bezbojni rastvor je zaštićen od svetlosti i nakon 5 dana su kristalisali beli kristali jedinjenja **1** koji su odvojeni filtriranjem i osušeni u eksikatoru. Jedinjenje **2** sintetisano je na sličan način, samo što je umesto srebro-nitrata koriščen srebro-perhlorat  $\text{AgClO}_4$  (0,044 g;  $1,95 \times 10^{-4}$  mol).

#### 10.4. Sinteza koordinacionih polimera $\{\text{Ag}(\text{L2})_2\}\text{NO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}\infty$ (**3**) i $\{\text{Ag}(\text{L2})_2\}\text{ClO}_4\infty$ (**4**)

U etanolski rastvor (10 mL) liganda **L2** (0,020 g;  $1,46 \times 10^{-4}$  mol) dodat je čvrst  $\text{AgNO}_3$  (0,012 g;  $7,34 \times 10^{-5}$  mol). Reakcionalna smeša je refluksovana 1 h u balonu od tamnog stakla. Bezbojni rastvor je zaštićen od svetlosti i nakon 3 dana, sporim isparavanjem dobijeni su bezbojni monokristali jedinjenja **3** pogodni za rendgensku difrakcionu analizu koji su potom odvojeni filtriranjem i osušeni u eksikatoru.

U vodenim rastvorima (10 mL) liganda **L2** (0,020 g;  $1,46 \times 10^{-4}$  mol) dodat je čvrst  $\text{AgClO}_4$  (0,025 g;  $1,21 \times 10^{-4}$  mol). Reakcionalna smeša je refluksovana 90 minuta u balonu od tamnog stakla. Bezbojni rastvor je zaštićen od svetlosti i nakon 5 dana su kristalisali bezbojni kristali jedinjenja **4** koji su odvojeni filtriranjem i osušeni u eksikatoru.

## 11. Rendgenska struktturna analiza monokristala

Kristali **1–4** analizirani su metodom rendgenske difrakcije na monokristalu. Eksperimentalni podaci prikupljeni su na sobnoj temperaturi *Gemini S* difraktometrom (Rigaku Oxford Diffraction) oprskrbljenim *Spahire3* CCD kamerom pomoću *CrysAlis PRO* programskog paketa (Agilent, 2014). Korišćeno zračenje ( $\text{Mo K}\alpha$ ,  $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ;  $\text{Cu K}\alpha$ ,  $\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$ ) je monohromatizovano grafitnim filterom. Podaci su obrađeni *CrysAlis RED* programom (Oxford Diffraction, 2008). Određivanje prostornih grupa zasnivalo se na analizi Laueovih klasa i sistematskom odsustvu

refleksa. Prikupljeni podaci za jedinjenja **1** i **3** korigovani su na apsorpciju analitičkom metodom, dok je za jedinjenja **2** i **4** to učinjeno numeričkom metodom zasnovanom na Gausovoj integraciji po modelu višestrukih kristala (Coppens, 1970; Clark & Reid, 1995). Eksperimentalni podaci sumirani su u tabeli 12.

**Tabela 12.** Kristalografski podaci za monokristale **1–4**.

Jedinjenje	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
Molekulska formula	$2(\text{C}_5\text{H}_8\text{Ag}_{0,50}\text{N}_2\text{S}) \cdot \text{NO}_3$	$2(\text{C}_5\text{H}_8\text{Ag}_{0,50}\text{N}_2\text{S}) \cdot \text{ClO}_4$	$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{AgN}_9\text{O}_4$	$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{AgClN}_8\text{O}_4$
$M_r$	426,27	463,71	460,22	479,65
Kristalni sistem	tetragonalni	tetragonalni	triklinični	ortorombični
Tip prostorne grupe	$P\bar{4}2_1m$	$P\bar{4}2_1m$	$P\bar{1}$	$Pnn$
$a / \text{\AA}$	13,1512(5)	13,1198(3)	6,6706(4)	12,6128(3)
$b / \text{\AA}$	13,1512(5)	13,1198(3)	10,5894(9)	13,1579(3)
$c / \text{\AA}$	4,3773(3)	4,6860(2)	13,5484(11)	16,1737(3)
$\alpha / {}^\circ$	90	90	91,104(7)	90
$\beta / {}^\circ$	90	90	99,965(5)	90
$\gamma / {}^\circ$	90	90	103,416(6)	90
$V / \text{\AA}^3$	757,07(8)	806,60(5)	915,10(12)	2684,15(10)
$Z$	2	2	2	6
$D_x / \text{Mg m}^{-3}$	1,87	1,909	1,67	1,78
Vrsta zračenja	$\text{Mo K}\alpha$	$\text{Cu K}\alpha$	$\text{Mo K}\alpha$	$\text{Cu K}\alpha$
$\mu / \text{mm}^{-1}$	1,62	14,18	1,14	10,76
Dimenziije uzorka / $\text{mm}^3$	$0,72 \times 0,14 \times 0,10$	$0,29 \times 0,08 \times 0,07$	$0,52 \times 0,13 \times 0,06$	$0,70 \times 0,38 \times 0,27$
Korekcija apsorpcije	analitička	gausovska	analitička	gausovska
$T_{\max}$	0,858	0,161	0,765	0,036
$T_{\min}$	0,963	0,462	0,940	0,200
Izmerene refleksije	1705	1211	6839	16023
Nezavisne refleksije	837	711	6839	2641
Posmatrane refleksije	730	654	5792	2088
$R_{\text{int}}$	0,022	0,025	0,02	0,028
$\theta_{\max} / {}^\circ$	29,0	71,7	29,1	72,0
$\theta_{\min} / {}^\circ$	3,5	4,8	3,1	4,3

Strukture jedinjenja **1–4** rešene su direktnim metodama upotrebom programa *SHELXT*, a utaćnjene pomoću *SHELXL-2018/3* (Sheldrick, 2015). Radno okruženje činio je programski paket *WinGX* (Farrugia, 2012), dok su grafički prikazi strukture napravljeni pomoću *Mercury* programa (Macrae *et al.*, 2006). Svi nevodonični atomi u **1–4** utaćnjavani su anizotropno. Za kristal jedinjenja **3** utaćnjavanje je bilo nemeroedralno sa udelom blizanačke komponente datim vrednošću BASF faktora od 0,12. Atomi vodonika u **1** i **2** utaćnjavani su izotropno sa ograničenjima, dok se za **4** utaćnjavanje vršilo izotropno sa i bez ograničenja. Položaji vodonika u **3** određeni su iz diferentne mape i utaćnjavani su izotropno. Parametri utaćnjavanja dati su u tabeli 13.

**Tabela 13.** Parametri utačnjavanja za monokristale **1–4**.

Jedinjenje	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
$R[F2 > 2\sigma(F2)]$	0,0284	0,0250	0,0425	0,0301
$wR(F2)$	0,0532	0,0617	0,0978	0,0873
$S$	1,043	1,057	1,096	1,052
Broj parametara	77	60	308	196
Broj ograničenja	25	0	2	0
$\Delta\rho_{\max} / \text{e Å}^{-3}$	0,30	0,23,	0,56,	0,65
$\Delta\rho_{\min} / \text{e Å}^{-3}$	-0,53	-0,49	-0,51	-0,49
CCDC broj	2068533	2068534	2068535	2068536

## 12. Topološka analiza u *ToposPro* programskom paketu

Da bi se mogla izvršiti topološka analiza pomoću programskega paketa *ToposPro*, potrebno je na osnovu kristalografskog informacionog fajla formirati bazu podataka za dati kristal. Naredbom *Database/Import*, te odabriom odgovarajućeg .CIF dokumenta formira se baza podataka uz obaveštenje o tome koliko je različitih jedinjenja učitano. Pokretanjem modula *AutoCN* pravi se matrica povezanosti za sve atome u učitanom jedinjenju i dobija se informacija o mogućem postojanju vodoničnih veza. Nakon toga, svi kristalografski podaci poput prostorne grupe, zapremine celije, položaja atoma ili faktor pouzdanosti  $R$  mogu se pregledati pomoću *Crystal Data* okruženja (Blatov & Proserpio, 2020).

Vizuelni prikaz posmatranog jedinjenja dobija se pomoću *IsoCryst* modula koji omogućava i vršenje geometrijskih proračuna kao i analizu kristalnog pakovanja. Sama topološka analiza podrazumeva odabir atoma i molekula koji čine čvorove i spojnice mreže pomoću *ADS* modula. Neophodno je podesiti metod pojednostavljivanja odabriom opcije *Standard Method*, te označiti da je potrebno sačuvati pojednostavljenu mežu (*Save Simplified Net*). Zatim se vrši odabir centralnih atoma koji će biti invariјanti na operacije pojednostavljivanja. Za razliku od njih, svi ostali atomi se smatraju delovima liganada i bivaju predstavljeni svojim centrima masa, odnosno pseudoatomima. U slučaju metalnih kompleksa, atomi metala se označavaju kao centralni, te je za koordinacione polimere **1–4** za centralni atom odabранo srebro. Da bi se odredila topologija osnovne mreže, potrebno je obrisati sve 0-koordinisane i 1-koordinisane čvorove, te transformisati 2-koordinisane čvorove u spojnice. Brisanje i transformacija čvorova vrši se pomoću naredbe *Compounds/Auto Determine/Simplify Adjacency Matrix*. Na samom kraju procedure, pomoću *ADS* modula i naredbe *Options/Topology/Classification* pristupa se klasifikaciji osnovne mreže posmatranog jedinjenja (*ToposPro. The standard simplification method*, 2018).

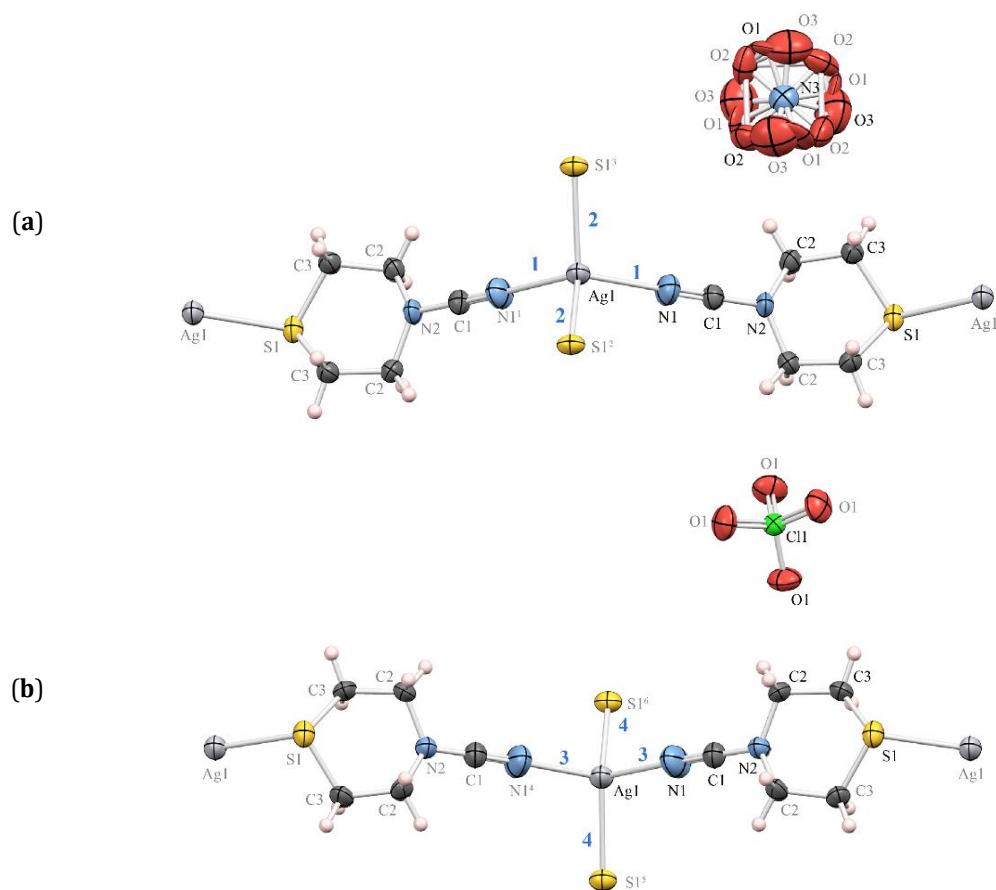
## REZULTATI I DISKUSIJA

### 12. Kristalna struktura ispitivanih koordinacionih polimera sa srebrom

#### 12.1. Kristalne i molekulske strukture koordinacionih polimera **1** i **2**

Koordinaciona jedinjenja **1** i **2** kristališu u tetragonalnoj prostornoj grupi  $P\bar{4}2_1m$ . Kompleksni katjoni se sastoje od Ag atoma i **L1** liganada dok su anjoni nitrat i perhlorat u **1** i **2**, respektivno. U asimetričnim jedinicama **1** i **2**, Ag(I) joni se nalaze na osi rotacije drugog reda duž koje se sekut dve ogledalske ravni. Ligand **L1** leži u ogledalskoj ravni (110), izuzev atoma C2 i C3 koji su u opštim položajima. Asimetrična jedinica **1** sadrži po četvrtinu Ag atoma i nitrantnog jona, kao i polovinu **L1** liganda. Sa druge strane, asimetričnu jedinicu **2** takođe čine četvrtina atoma Ag(I) i polovina liganda **L1**, kao i perhloratni anjon. Atomi kiseonika perhloratnog anjona su u opštem položaju, dok četvrtina Cl atoma zauzima specijalni položaj.

Iz molekularnih struktura **1** i **2** (slika 25) uočava se da ligandi **L1** formiraju distorgovanu tetraedralnu geometriju oko atoma Ag(I). Četiri-koordinisani geometrijski indeks  $\tau_4$  iznosi 0,87 u **1**, odnosno 0,85 u **2**. Svaki od Ag(I) atoma u **1** i **2** je koordinisan na po dva atoma azota i sumpora koji potiču od četiri različita **L1** liganda. Odabrane dužine veza date su u tabeli 14. U **1** i **2**, molekuli **L1** se ponašaju kao mostni ligandi sa *bis*-monodentantnom koordinacijom povezujući atome Ag(I) u dvodimenzinalne koordinacione mreže (slika 26).

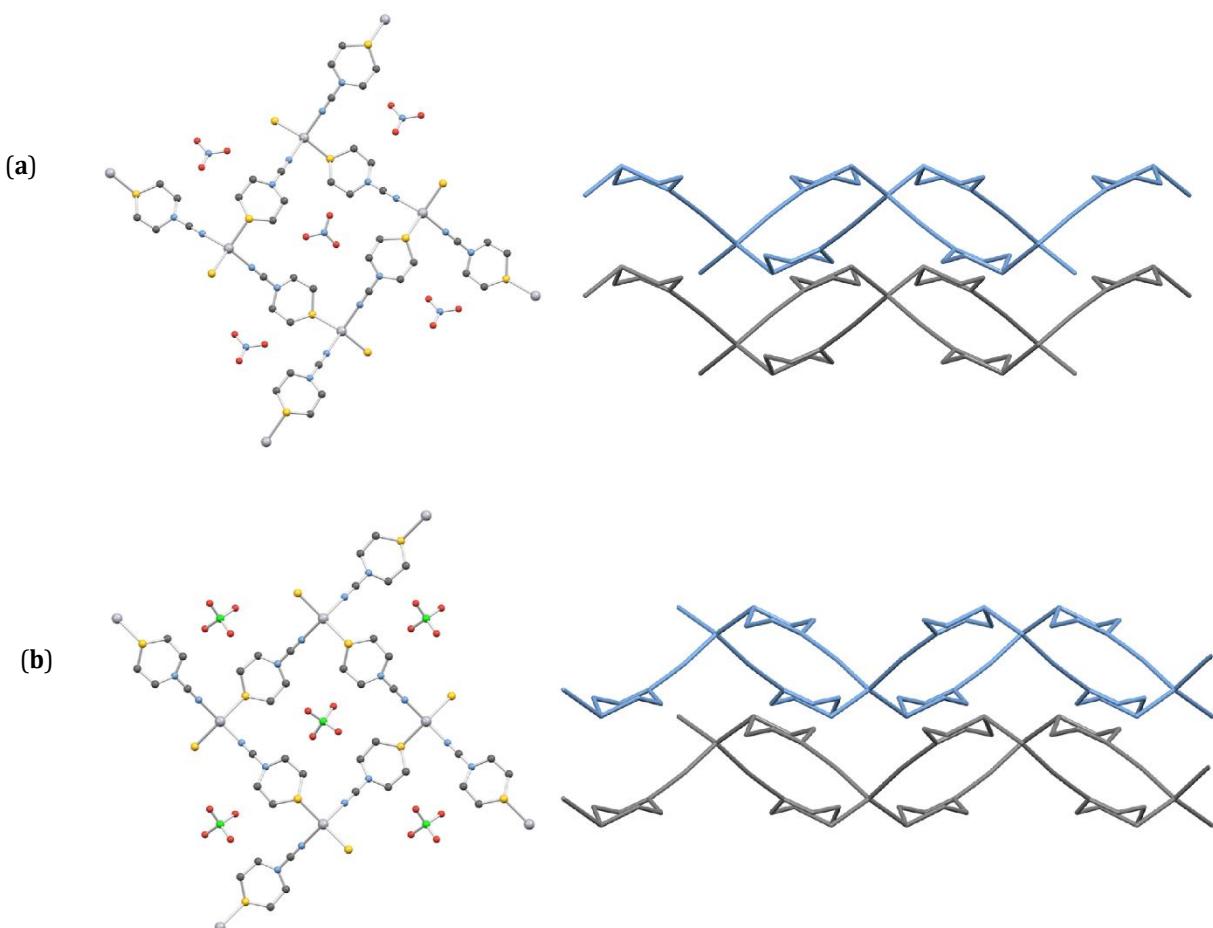


**Slika 25.** Mercury prikaz molekulske strukture jedinjenja (a) **1** i (b) **2** sa označenim nevodoničnim atomima. Atomi asimetrične jedinice označeni su crnom bojom. Nivo verovatnoće termalnih elipsoida je 50%, dok su H atomi nacrtani kao sfere. Dužine veza **1-4** date su u tabeli 14. Simetrijski preobražaji: <sup>1</sup>  $-x, 1 - y, z$ ; <sup>2</sup>  $1 - y, x, 1 - z$ ; <sup>3</sup>  $-1 + y, 1 - x, 1 - z$ ; <sup>4</sup>  $2 - x, 1 - y, z$ ; <sup>5</sup>  $1 + y, 1 - x, 2 - z$ ; <sup>6</sup>  $1 - y, x, 2 - z$ ;

**Tabela 14.** Odabrane dužine veza u koordinacionim polimerima **1–4**.

Jedinjenje	Oznaka	Veza	Dužina veze / Å
<b>1</b>	<b>1</b>	Ag1-N1, Ag1-N1 <sup>1</sup>	2,324(6)
	<b>2</b>	Ag1-S1 <sup>2</sup> , Ag1-S1 <sup>3</sup>	2,5537(15)
<b>2</b>	<b>3</b>	Ag1-N1, Ag1-N1 <sup>4</sup>	2,317(7)
	<b>4</b>	Ag1-S1 <sup>5</sup> , Ag1-S1 <sup>6</sup>	2,5528(16)
<b>3</b>	<b>5</b>	Ag1-N1	2,269(4)
	<b>6</b>	Ag1-N2	2,257(5)
	<b>7</b>	Ag1-N3	2,256(4)
	<b>8</b>	Ag1-N4	2,248(5)
<b>4</b>	<b>9</b>	Ag1-N1, Ag2-N2	2,269(2)
	<b>10</b>	Ag2 <sup>7</sup> -N8	2,283(2)

Simetrijski preobražaji: <sup>1</sup>  $-x, 1 - y, z; ^2 1 - y, x, 1 - z; ^3 -1 + y, 1 - x, 1 - z; ^4 2 - x, 1 - y, z; ^5 1 + y, 1 - x, 2 - z; ^6 1 - y, x, 2 - z; ^7 -1/2 + x, 1 - y, 1/2 + z.$

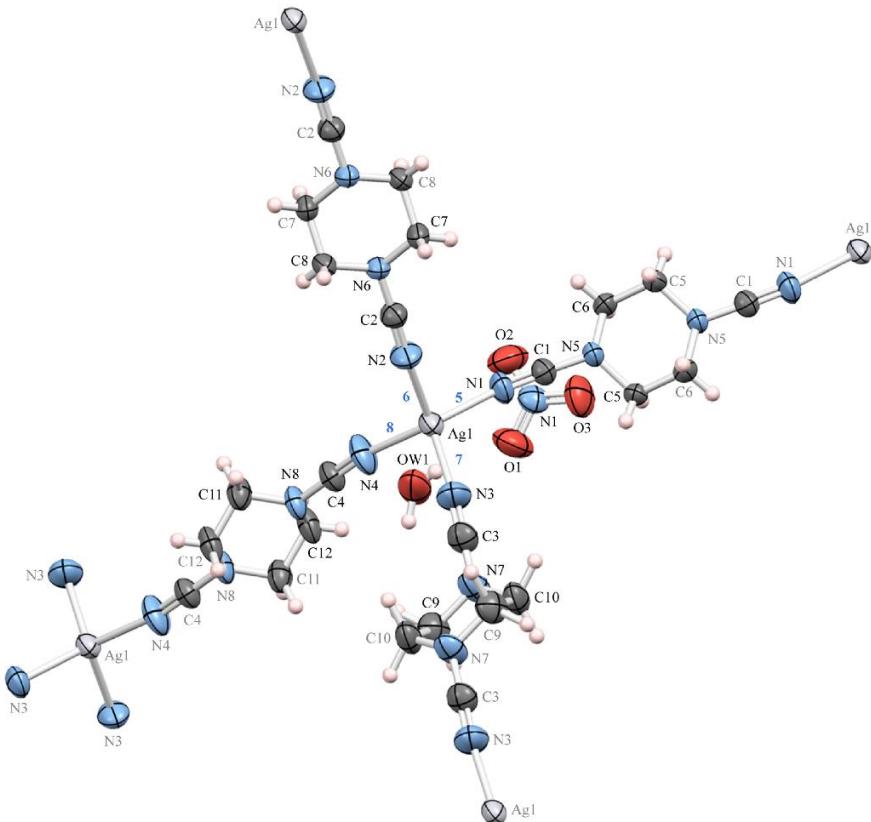


**Slika 26.** Mercury prikaz kristalnog pakovanja posmatrano duž *c*-ose (levo) i slojevi koordinacionih polimera posmatrani duž *b*-ose (desno) za jedinjenja (a) **1** i (b) **2**. Atomi vodonika i neuređenost nitratnog jona nisu prikazani radi jasnijeg pregleda.

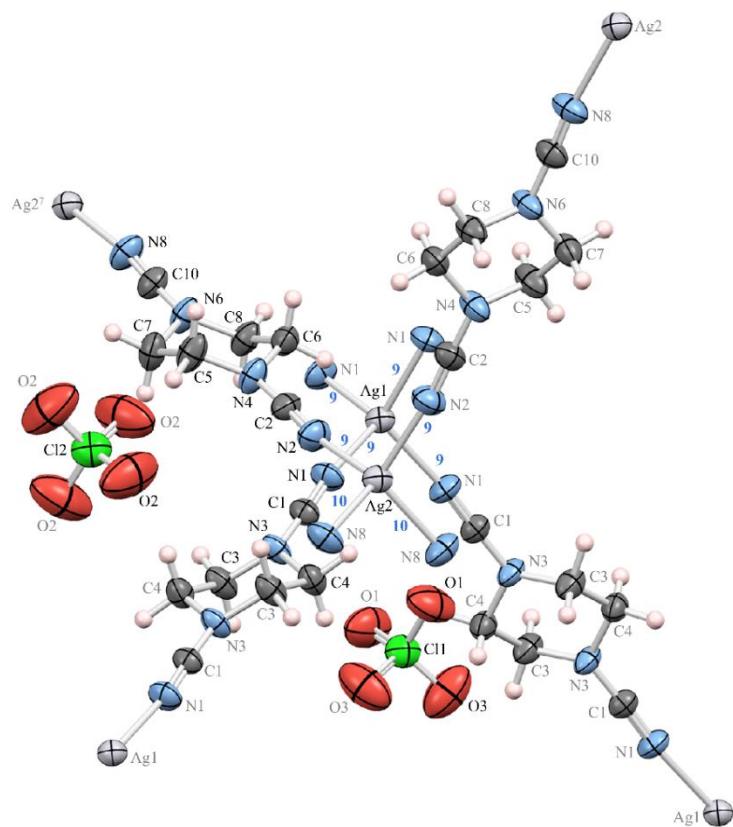
## 12.2. Kristalne i molekulske strukture koordinacionih polimera 3 i 4

Koordinaciono jedinjenje **3** kristališe u trikliničnoj prostornoj grupi  $P\bar{1}$ , dok jedinjenje **4** kristališe u ortorombičnoj prostornoj grupi  $Pnnn$ . Kompleksni katjoni se u ova dva jedinjena sastoje od  $\text{Ag(I)}$  atoma i **L2** liganada, dok su anjoni nitrat i perhlorat u **3** i **4**, respektivno. Asimetrična jedinica **3** sadrži jedan  $\text{Ag(I)}$  atom i četiri polovine **L2** liganda, kao i gostujući molekul vode i nitratni anjon. Nasuprot tome, u asimetričnoj jedinici **4** nalaze se dva kristalografski različita atoma  $\text{Ag(I)}$ , jedan i po **L2** ligand, kao i dva nezavisna perhloratna anjona. Jon  $\text{Ag1}$  nalazi se na položaju 222-simetrije (Vikof *a*) sa zastupljenostiću od jedne polovine, dok  $\text{Ag2}$  leži duž ose rotacije drugog reda (Vikof *l*). Prvi perhloratni anjon leži duž ose rotacije drugog reda sa  $\text{Cl1}$  na Vikofovom položaju *4k*, dok se  $\text{Cl2}$  atom sa drugog perhlorantnog anjona nalazi na položaju 222-simetrije (Vikof *b*) sa zastupljenostiću od jedne polovine. Polovina liganda **L2** koordinisanog na  $\text{Ag1}$  preko  $\text{N}1$  leži na osi koja sadrži i  $\text{Cl1}$ , dok ligand **L2** koordinisan na  $\text{Ag2}$  preko  $\text{N}2$  atoma leži na istoj osi kao i  $\text{Ag2}$  jon.

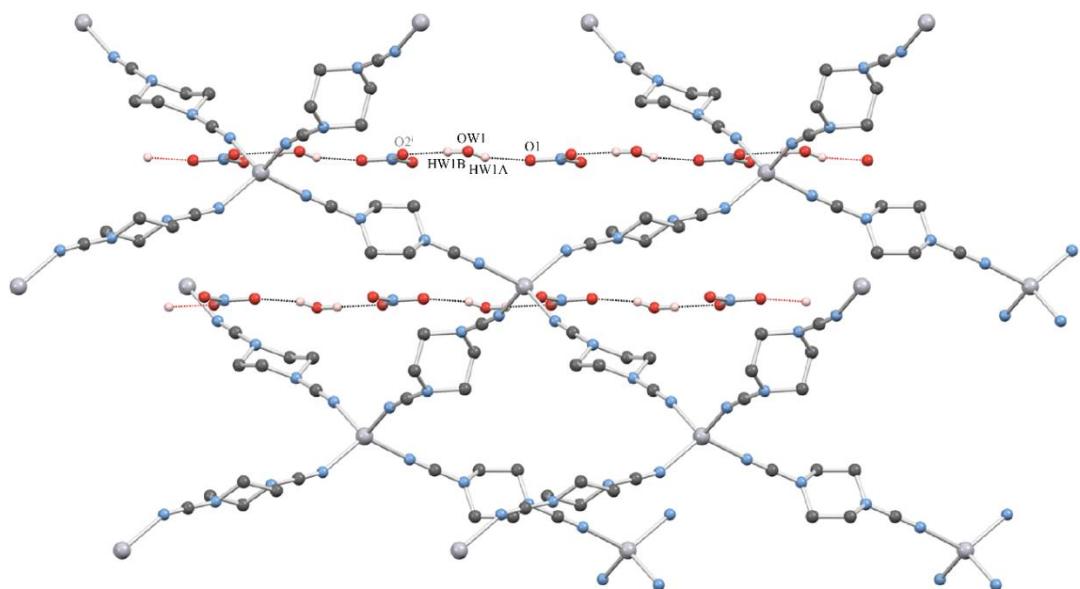
Molekularne strukture **3** i **4** (slike 27,28) pokazuju da ligandi **L2** formiraju distorgovanu tetraedralnu geometriju oko atoma  $\text{Ag(I)}$ . Četiri-koordinisani geometrijski indeks  $\tau_4$  iznosi 0,92 u **3**. U **4**, geometrijski indeksi su 0,93 i 0,96 za  $\text{Ag1}$  i  $\text{Ag2}$  okolinu, respektivno. Svaki od  $\text{Ag(I)}$  atoma u **3** i **4** koordinisan je na četiri atoma azota sa četiri različita **L2** liganda. Odabранe dužine veza date su u tabeli 14. U **3** i **4**, molekuli **L2** se ponašaju kao mostni ligandi sa *bis*-monodentantnom koordinacijom povezujući atome  $\text{Ag(I)}$  u trodimenzinalne koordinacione mreže. U koordinacionom jedinjenju **3**,  $\text{Ag(I)} \cdots \text{Ag(I)}$  udaljenosti iznose 12,0168(12); 11,5727(11); 11,8866(12) i 12,1108(12) Å (slika 29). Sa druge strane,  $\text{Ag(I)} \cdots \text{Ag(I)}$  udaljenosti u **4** su 12,1840(3) Å u slučaju  $\text{Ag1}$  atoma, odnosno 12,1840(4) Å za  $\text{Ag2}$  atome (slika 30).



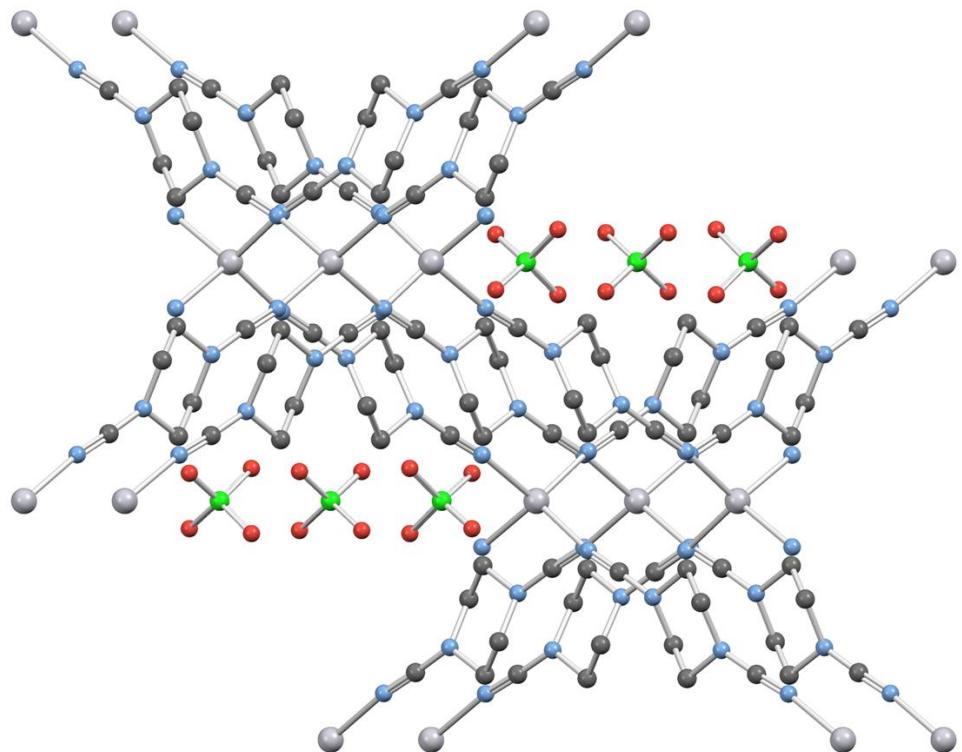
**Slika 27.** Mercury prikaz molekulske strukture jedinjenja **3** sa označenim nevodoničnim atomima. Atomi asimetrične jedinice označeni su crnom bojom. Nivo verovatnoće termalnih elipsoida je 50%, dok su H atomi nacrtani kao sfere. Dužine veza **5-8** date su u tabeli 14.



**Slika 28.** Mercury prikaz molekulske strukture jedinjenja **4** sa označenim nevodoničnim atomima. Atomi asimetrične jedinice označeni su crnom bojom. Nivo verovatnoće termalnih elipsoida je 50%, dok su H atomi nacrtani kao sfere. Dužine veza **9–10** date su u tabeli 14. Simetrijski preobražaj:  $^7 -1/2 + x, 1 - y, 1/2 + z$ .



**Slika 29.** Kristalno pakovanje **3** duž *a*-ose. Odabrane vodonične veze prikazane su isprekidanim linijama. Atomi vodonika koji ne učestvuju u vodoničnim vezama nisu prikazani radi jasnijeg pregleda. Simetrijski preobražaj:  $^i x - 1, y, z$ .

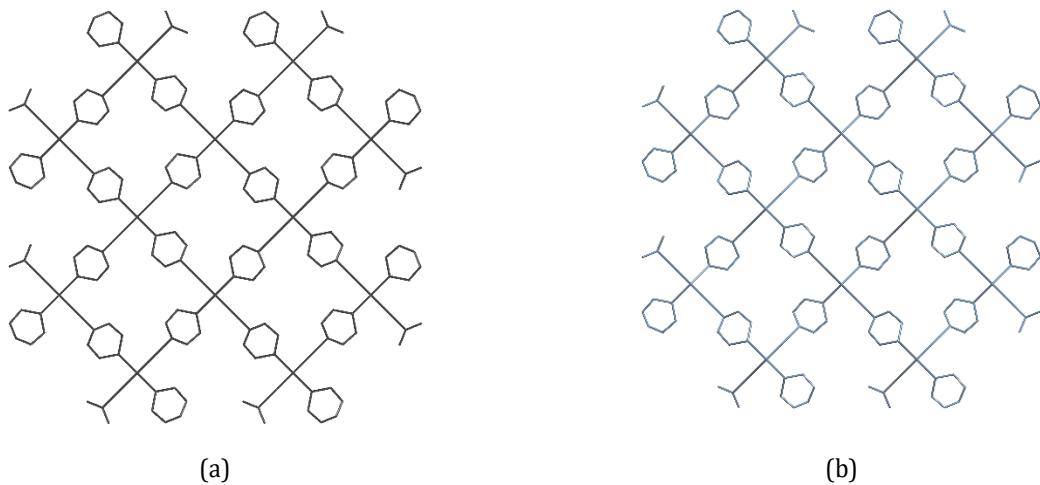


**Slika 30.** Kristalno pakovanje **4** duž *b*-ose. Atomi vodonika nisu prikazani radi jasnijeg pregleda.

### 13. Topološka analiza ispitivanih koordinacionih polimera sa srebrom

#### 13.1. Topološka analiza koordinacionih polimera **1** i **2**

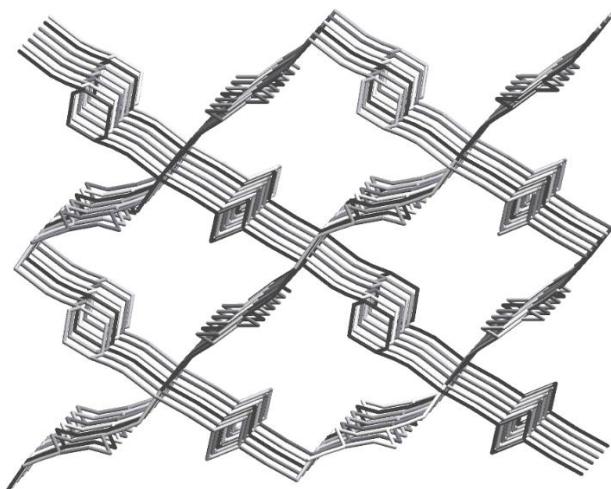
Topološka analiza u standardnoj reprezentaciji pokazuje da se svaki Ag(I) atom u koordinacionim jedinjenjima **1** i **2** ponaša kao 4-koordinisani čvor, dok **L1** čini spojnicu, te da je u oba slučaja osnovna mreža **sql**. Strukture **1** i **2** sastoje se od slojeva naslaganih duž *c*-osu debljine 4,53 Å u **1** i 4,79 Å u **2** (slika 31).



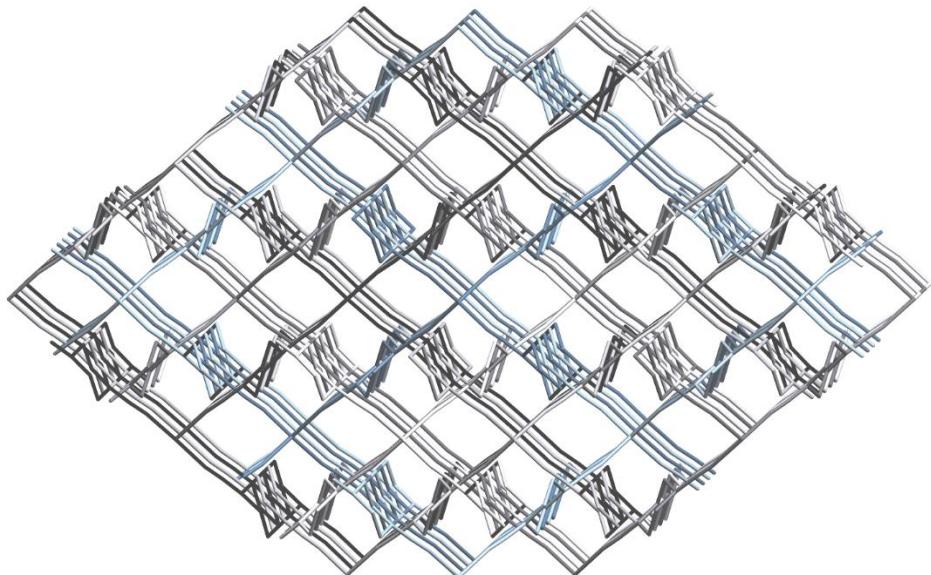
**Slika 31.** Šematski prikaz osnovne **sql** mreže koordinacionih polimera (a) **1** i (b) **2**.

### 13.2. Topološka analiza koordinacionih polimera 3 i 4

Standardnim operacijama pojednostavljivanja utvrđeno je da se svaki Ag(I) atom u **3** i **4** ponaša kao 4-koordinisani čvor sa spojnicama **L2**, dok je osnovna mreža za oba koordinaciona jedinjenja **dia**. U mofu **3** je došlo do pojave petostrukе interpenetracije mreža (slika 32) koje su povezane translacijama od 6,67 Å duž [100] pravca, što ih svrstava u klasu interpenetracije Ia. Pore, odnosno kanali, ispunjeni su vodonično vezanim lancima nitratnih jona i molekulima vode. Sa druge strane, mof **4** sačinjava šest interpenetriranih mreža od kojih dve sadrže Ag1 čvorove povezane translacijama od 12,61 Å duž [100] pravca (klasa interpenetracije Ia). Preostale četiri mreže sa Ag2 čvorovima povezane su i translacijama od 12,61 Å duž [100] pravca i centrom inverzije, te se svrstavaju u klasu interpenetracije IIIa (slika 33).



**Slika 32.** Šematski prikaz petostrukе interpenetracije u koordinacionom polimeru **3**.



**Slika 33.** Šematski prikaz šest interpenetriranih mreža u koordinacionom polimeru **4**. Dve Ag1 mreže su prikazane plavim bojama, dok su četiri Ag2 mreže date u crno-belom gradijentu.

## ZAKLJUČAK

Okosnicu ovog rada čine određivanje kristalne stukture i topološka analiza četiri koordinaciona polimera sa srebrom. Ispitivana jedinjenja sintetisana su solvotermalnim metodama korišćenjem srebro-nitrata i srebro-perhlorata, kao i tiomorfolin-4-karbonitril i piperazin-4-dikarbonitril liganada. Rendgenskom strukturnom analizom utvrđeno je da uzorci jedinjenja **1** i **2** pripadaju  $P\bar{4}2_1m$  tipu prostorne grupe, dok se **3** i **4** mogu svrstati u  $P\bar{1}$  i  $Pnnn$ , respektivno. Kristalografski podaci su potom iskorišćeni da bi se pomoću programskog paketra *ToposPro* izvršila topološka analiza ispitivanih koordinacionih polimera sa srebrom.

Tokom topološke analize, jedinjenja **1–4** razmatrana su u standarnoj topološkoj reprezentaciji u kojoj se za ligandi zamenjuju svojim centrima masa i bivaju predstavljeni pseudoatomima, dok su atomi metala invarijantni na ovu operaciju. Nakon što su formirane ovakve uprošćene mreže, iste su pojednostavljene brisanjem 0-koordinisanih i 1-koordinisanih čvorova, te transformisanjem 2-koordinisanih čvorova u spojnice. Utvrđeno je da osnovna mreža jedinjenja **1** i **2** ima **sql** topologiju. Kod jedinjenja **3** i **4** uočena je **dia** topologija uz prisustvo interpenetracije mreža. Kako je u slučaju jedinjenja **3** došlo do pojave petostrukе interpenetracije mreža koje su povezane translacijama duž [100] pravca, utvrđena je klasa interpenetracije Ia. Nasuprot tome, jedinjenje **4** sadrži šest interpenetriranih mreža koje potiču od dva kristalografski različita atoma srebra. Kako su dve mreže koje sadrže Ag1 čvorove povezane translacijama duž [100] pravca, svrstavaju se u klasu interpenetracije Ia. Preostale četiri mreže sa Ag2 čvorovima povezane su i translacijama duž [100] pravca i centrom inverzije, te je određena klasa interpenetracije IIIa.

## LITERATURA

- Agilent (2014) *CrysAlis PRO*. Yarnton: Agilent Technologies Ltd.
- Alexandrov, E.V., Blatov, V.A., Kochetkov, A.V. and Proserpio, D.M. (2011) Underlying nets in three-periodic coordination polymers: topology, taxonomy and prediction from a computer-aided analysis of the Cambridge Structural Database, *CrystEngComm*, **13**(12): 3947. doi:10.1039/c0ce00636j.
- André, V., Quaresma, S., da Silva, J.L.F. and Duarte, M.T. (2017) Exploring mechanochemistry to turn organic bio-relevant molecules into metal-organic frameworks: a short review, *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, **13**: 2416–2427. doi:10.3762/bjoc.13.239.
- Authier, A. and Chapuis, G. (eds) (2014) A Little Dictionary of Crystallography. Chester, UK: International Union of Crystallography.
- Baburin, I.A., Blatov, V.A., Carlucci, L., Ciani, G. and Proserpio, D.M. (2005) Interpenetrating metal-organic and inorganic 3D networks: a computer-aided systematic investigation. Part II [1]. Analysis of the Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), *Journal of Solid State Chemistry*, **178**(8): 2452–2474. doi:10.1016/j.jssc.2005.05.029.
- Baláž: (2008) *Mechanochemistry in nanoscience and minerals engineering*. Berlin: Springer.
- Baláž, Achimovičová, M., Baláž, M., Billik:, Cherkezova-Zheleva, Z., Criado, J.M., Delogu, F., Dutková, E., Gaffet, E., Gotor, F.J., Kumar, R., Mitov, I., Rojac, T., Senna, M., Streletsckii, A. and Wieczorek-Ciurowa, K. (2013) Hallmarks of mechanochemistry: from nanoparticles to technology, *Chemical Society Reviews*, **42**(18): 7571. doi:10.1039/c3cs35468g.
- Balzani, V. and Campagna, S. (eds) (2007) *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds I*. Berlin: Springer (Topics in Current Chemistry). doi:10.1007/978-3-540-73347-8.
- Batten, S.R., Champness, N.R., Chen, X.-M., Garcia-Martinez, J., Kitagawa, S., Öhrström, L., O'Keeffe, M., Paik Suh, M. and Reedijk, J. (2013) Terminology of metal-organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013), *Pure and Applied Chemistry*, **85**(8): 1715–1724. doi:10.1351/PAC-REC-12-11-20.
- Beyer, M.K. and Clausen-Schaumann, H. (2005) Mechanochemistry: The Mechanical Activation of Covalent Bonds, *Chemical Reviews*, **105**(8): 2921–2948. doi:10.1021/cr030697h.
- Blatov, V.A. (2006) A method for hierarchical comparative analysis of crystal structures, *Acta Crystallographica*, **A62**(5): 356–364. doi:10.1107/S0108767306025591.
- Blatov, V.A., O'Keeffe, M. and Proserpio, D.M. (2010) Vertex-, face-, point-, Schläfli-, and Delaney-symbols in nets, polyhedra and tilings: recommended terminology, *CrystEngComm*, **12**(1): 44–48. doi:10.1039/B910671E.
- Blatov, V.A. and Proserpio, D.M. (2011) Periodic-Graph Approaches in Crystal Structure Prediction, in Oganov, A.R. (ed.) *Modern methods of crystal structure prediction*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH.
- Blatov, V.A. and Proserpio, D.M. (2020) *ToposPro Version 5.0 — Practical Manual*. Samara, Russia: Samara State Technical University. Available at: <https://topospro.com/software/topospro/manual/>.
- Blatov, V.A., Shevchenko, A.P. and Proserpio, D.M. (2014) Applied Topological Analysis of Crystal Structures with the Program Package ToposPro, *Crystal Growth & Design*, **14**(7): 3576–3586. doi:10.1021/cg500498k.
- Boldyrev, V.V. and Tkáčová, K. (2000) Mechanochemistry of Solids: Past, Present, and Prospects, *Journal of Materials Synthesis and Processing*, **8**: 121–132. doi:10.1023/A:1011347706721.
- Bonneau, C., O'Keeffe, M., Proserpio, D.M., Blatov, V.A., Batten, S.R., Bourne, S.A., Lah, M.S., Eon, J.-G., Hyde, S.T., Wiggins, S.B. and Öhrström, L. (2018) Deconstruction of Crystalline Networks into Underlying Nets: Relevance for Terminology Guidelines and Crystallographic Databases, *Crystal Growth & Design*, **18**(6): 3411–3418. doi:10.1021/acs.cgd.8b00126.
- Braga, D. (2000) Inorganic crystal engineering: a personal perspective, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, **2000**(21): 3705–3713. doi:10.1039/b007602n.
- Brammer, L. (2003) Hydrogen bonds in inorganic chemistry: Application to crystal design, in Desiraju, G.R. (ed.) *Crystal design: structure and function*. Chichester, UK: Wiley.

- Brankovan, T. (2012) *k-Uniformne teselacije euklidske ravni*. master rad. Univerzitet u Beogradu.
- Burzlaff, H. and Zimmermann, H. (2006) Bases, lattices, Bravais lattices and other classifications, in Hahn, Th. (ed.) *International Tables for Crystallography*. 1st edn. Chester, England: International Union of Crystallography (International Tables for Crystallography), 742–749. doi:10.1107/97809553602060000517.
- Bykov, G.V. (1962) On the origin of the theory of chemical structure, *Journal of Chemical Education*, **39**(5): 220–224.
- Clark, R.C. and Reid, J.S. (1995) The analytical calculation of absorption in multifaceted crystals, *Acta Crystallographica*, **A51**(6): 887–897. doi:10.1107/S0108767395007367.
- Coppens: (1970) in Ahmed, F.R., Hall, S.R., and Huber, C.P. (eds) *Crystallographic computing: proceedings of an International Summer School organized by The Commission on Crystallographic Computing of the International Union of Crystallography and held in Ottawa, 4-11 August 1969. International Summer School on Crystallographic Computing*, Copenhagen: Munksgaard (Scandinavian university books), 255–270.
- Damjanović, M. (2000) *O simetriji u kvantnoj nerelativističkoj fizici*. Beograd, Srbija: Fizički fakultet.
- Damjanović, M. (2016) *Grupe i Hilbertovi prostori*. Beograd, Srbija: Fizički fakultet.
- Decurtins, S., Schmalle, H.W., Schneuwly: and Oswald, H.R. (1993) Photochemical synthesis and structure of a 3-dimensional anionic polymeric network of an iron(II) oxalato complex with tris(2,2-bipyridine)iron(II) cations, *Inorganic Chemistry*, **32**(10): 1888–1892. doi:10.1021/ic00062a004.
- Delgado Friedrichs, O., O'Keeffe, M. and Yaghi, O.M. (2003) Three-periodic nets and tilings: regular and quasiregular nets, *Acta Crystallographica*, **A59**(1): 22–27. doi:10.1107/S0108767302018494.
- Delgado-Friedrichs, O. and O'Keeffe, M. (2005) Crystal nets as graphs: Terminology and definitions, *Journal of Solid State Chemistry*, **178**(8): 2480–2485. doi:10.1016/j.jssc.2005.06.011.
- Delgado-Friedrichs, O., O'Keeffe, M. and Yaghi, O.M. (2007) Taxonomy of periodic nets and the design of materials, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **9**(9): 1035–1043. doi:10.1039/B615006C.
- Demazeau, G. (2008) Solvothermal reactions: an original route for the synthesis of novel materials, *Journal of Materials Science*, **43**(7): 2104–2114. doi:10.1007/s10853-007-2024-9.
- Dong, Y.-B., Jiang, Y.-Y., Li, J., Ma, J.-P., Liu, F.-L., Tang, B., Huang, R.-Q. and Batten, S.R. (2007) Temperature-Dependent Synthesis of Metal-Organic Frameworks Based on a Flexible Tetradeятate Ligand with Bidirectional Coordination Donors, *Journal of the American Chemical Society*, **129**(15): 4520–4521. doi:10.1021/ja0701917.
- Eon, J.-G. (2016) Topological features in crystal structures: a quotient graph assisted analysis of underlying nets and their embeddings, *Acta Crystallographica*, **A72**(3): 268–293. doi:10.1107/S2053273315022950.
- Farha, O.K., Eryazici, I., Jeong, N.C., Hauser, B.G., Wilmer, C.E., Sarjeant, A.A., Snurr, R.Q., Nguyen, S.T., Yazaydin, A.Ö. and Hupp, J.T. (2012) Metal-Organic Framework Materials with Ultrahigh Surface Areas: Is the Sky the Limit?, *Journal of the American Chemical Society*, **134**(36): 15016–15021. doi:10.1021/ja3055639.
- Farrugia, L.J. (2012) *WinGX and ORTEP for Windows : an update*, *Journal of Applied Crystallography*, **45**(4): 849–854. doi:10.1107/S0021889812029111.
- Fisher, W., Burzlaff, H., Hellner, E. and Donnay, J.D.H. (1973) *Space Groups and Lattice Complexes*. Washington, D.C., USA: U.S. Department of Commerce National Bureau of Standards.
- Friščić, T. (2010) Toward mechanochemical synthesis of metal-organic frameworks: From coordination polymers and lattice inclusion compounds to porous materials, in MacGillivray, L. (ed.) *Metal-organic frameworks: design and application*. Hoboken, N.J, USA: Wiley.
- Fromm, K.M., Doimeadios, J.L.S. and Robin, A.Y. (2005) Concomitant crystallization of two polymorphs—a ring and a helix: concentration effect on supramolecular isomerism, *Chemical Communications*, **2005**(36): 4548. doi:10.1039/b506389b.
- Glazer, A.M., Aroyo, M.I. and Authier, A. (2014) Seitz symbols for crystallographic symmetry operations, *Acta Crystallographica*, **A70**(3): 300–302. doi:10.1107/S2053273314004495.

- Go, Y.B., Wang, X., Anokhina, E.V. and Jacobson, A.J. (2005) Influence of the Reaction Temperature and pH on the Coordination Modes of the 1,4-Benzenedicarboxylate (BDC) Ligand: A Case Study of the Ni II(BDC)/2,2-Bipyridine System, *Inorganic Chemistry*, **44**(23): 8265–8271. doi:10.1021/ic050644d.
- Gutman, I. (2003) *Uvod u hemijsku teoriju grafova*. Kragujevac, Srbija: Prirodno-matematički fakultet.
- Hahn, Th. and Klapper, H. (2006) Crystallographic and noncrystallographic point groups, in Hahn, Th. (ed.) *International Tables for Crystallography*. 1st edn. Chester, England: International Union of Crystallography (International Tables for Crystallography), 762–803. doi:10.1107/97809553602060000520.
- Hahn, Th. and Looijenga-Vos, A. (2006) Classification and coordinate systems of space groups, in Hahn, Th. (ed.) *International Tables for Crystallography*. 1st edn. Chester, England: International Union of Crystallography (International Tables for Crystallography), 14–16. doi:10.1107/97809553602060000504.
- Holmer, D.A. (1961) *A study of the mechanism of interfacial polyamidation and polyesterification*. doctoral thesis. Oklahoma State University.
- Hoskins, B.F. and Robson, R. (1990) Design and construction of a new class of scaffolding-like materials comprising infinite polymeric frameworks of 3D-linked molecular rods. A reappraisal of the zinc cyanide and cadmium cyanide structures and the synthesis and structure of the diamond-related frameworks  $[N(CH_3)_4][CuI ZnII(CN)_4]$  and  $CuI[4,4,4,4\text{-tetracyanotetraphenylmethane}]BF_4 \cdot C_6H_5NO_2$ , *Journal of the American Chemical Society*, **112**(4): 1546–1554. doi:10.1021/ja00160a038.
- Howard, J.L., Cao, Q. and Browne, D.L. (2018) Mechanochemistry as an emerging tool for molecular synthesis: what can it offer?, *Chemical Science*, **9**(12): 3080–3094. doi:10.1039/C7SC05371A.
- Kartono, Sulistyo Utomo, R.H., Priyo, S.S. and Titi Ujiani, S. (2018) Crystallographic tile, *Journal of Physics: Conference Series*, **1025**: 012087. doi:10.1088/1742-6596/1025/1/012087.
- Katić, M. and Novakov: (2018) Prevođenje naučno-tehničke terminologije sa engleskog na srpski uz pomoć odgovarajućih prevodnih postupaka, in. *XXIV skup Trendovi razvoja – digitalizacija visokog obrazovanja*, Kopaonik.
- Kitagawa, S., Kitaura, R. and Noro, S. (2004) Functional Porous Coordination Polymers, *Angewandte Chemie International Edition*, **43**(18): 2334–2375. doi:10.1002/anie.200300610.
- Lawrance, G.A. (2013) *Introduction to coordination chemistry*. Hoboken, N.J.: Wiley.
- Macrae, C.F., Edgington, R., McCabe, P., Pidcock, E., Shields, G.P., Taylor, R., Towler, M. and van de Streek, J. (2006) Mercury: Visualization and analysis of crystal structures, *Journal of Applied Crystallography*, **39**(3): 453–457. doi:10.1107/S002188980600731X.
- Marković, V. (1989) Radiation chemistry: Little known branch of science, *International Atomic Energy Agency Bulletin*, **31**(1): 20–23.
- McNaught, A.D. and Wilkinson, A. (eds) (1997) *Compendium of chemical terminology: IUPAC recommendations*. Malden, MA, USA: Blackwell Science.
- Michalchuk, A.A.L., Boldyreva, E.V., Belenguer, A.M., Emmerling, F. and Boldyrev, V.V. (2021) Tribochemistry, Mechanical Alloying, Mechanochemistry: What is in a Name?, *Frontiers in Chemistry*, **9**: 685789. doi:10.3389/fchem.2021.685789.
- Miessler, G.L., Fischer, J. and Tarr, D.A. (2014) *Inorganic chemistry*. 5<sup>th</sup> ed. Boston: Pearson.
- Milićić, M. (2017) Vektorsko definisanje raznih geometrijskih protora, *Matematički kolokvij*, **XXIII**(1): 9–19.
- Müller, U. (2013) *Symmetry relationships between crystal structures: applications of crystallographic group theory in crystal chemistry*. 1st ed. Oxford: Oxford University Press.
- Nespolo, M. (2008) Does mathematical crystallography still have a role in the XXI century?, *Acta Crystallographica*, **A64**(1): 96–111. doi:10.1107/S0108767307044625.
- Nespolo, M. (2020) Not so elementary, my dear Wyckoff, *IUCr Newsletter*, 13.
- Nespolo, M., Aroyo, M.I. and Souvignier, B. (2018) Crystallographic shelves: space-group hierarchy explained, *Journal of Applied Crystallography*, **51**(5): 1481–1491. doi:10.1107/S1600576718012724.

Nespolo, M. and Souvignier, B. (2009) Point groups in crystallography, *Zeitschrift für Kristallographie*, **224**(3). doi:10.1524/zkri.2009.1107.

Ohi, H., Tachi, Y. and Itoh, S. (2004) Supramolecular and Coordination Polymer Complexes Supported by a Tripodal Tripyridine Ligand Containing a 1,3,5-Triethylbenzene Spacer, *Inorganic Chemistry*, **43**(15): 4561–4563. doi:10.1021/ic049468j.

Öhrström, L. (2015) Lets Talk about MOFs—Topology and Terminology of Metal-Organic Frameworks and Why We Need Them, *Crystals*, **5**(1): 154–162. doi:10.3390/crust5010154.

Øien-Ødegaard, S., Shearer, G.C., Wragg, D.S. and Lillerud, K.P. (2017) Pitfalls in metal-organic framework crystallography: towards more accurate crystal structures, *Chemical Society Reviews*, **46**(16): 4867–4876. doi:10.1039/C6CS00533K.

OKeeffe, M. (2009) Design of MOFs and intellectual content in reticular chemistry: a personal view, *Chemical Society Reviews*, **38**(5): 1215. doi:10.1039/b802802h.

OKeeffe, M., Peskov, M.A., Ramsden, S.J. and Yaghi, O.M. (2008) The Reticular Chemistry Structure Resource (RCSR) Database of, and Symbols for, Crystal Nets, *Accounts of Chemical Research*, **41**(12): 1782–1789. doi:10.1021/ar800124u.

OKeeffe, M. and Yaghi, O.M. (2012) Deconstructing the Crystal Structures of Metal-Organic Frameworks and Related Materials into Their Underlying Nets, *Chemical Reviews*, **112**(2): 675–702. doi:10.1021/cr200205j.

Oxford Diffraction (2008) *CrysAlis CCD and CrysAlis RED*. Abingdon: Oxford Diffraction.

Pešikan, M., Jerković, J. and Pižurica, M. (2008) *Pravopis srpskog jezika*. Novi Sad; Beograd: Matica srpska.

Petrović, D.M. and Lukić, S.R. (2000) *Eksperimentalna fizika kondenzovane materije*. Novi Sad, Srbija: Prirodno-matematički fakultet.

Petrović, V. (1998) *Teorija grafova*. Novi Sad, Srbija: Prirodno-matematički fakultet.

Polonijo, M., Crnković, D., Ban Kirigin, T., Bombardelli, M., Franušić, Z. and Sušanj, R. (2008) *Euklidski prostori*. Zagreb, Hrvatska: Prirodno-matematički fakultet.

Radovanović, L.D. (2018) *Kompleksi elemenata d-bloka sa aromatičnim O,O- i N,N-donorskim ligandima: sinteza, struktura, svojstva i primena*. doktorska disertacija. Univerzitet u Beogradu.

Rakić, Z. (2016) *Geometrija 3*. Beograd, Srbija: Matematički fakultet.

Rancan, M., Carlotto, A., Bottaro, G. and Armelao, L. (2019) Effect of Coordinating Solvents on the Structure of Cu(II)-4,4'-bipyridine Coordination Polymers, *Inorganics*, **7**(8): 103. doi:10.3390/inorganics7080103.

Ristić, Filipović, N., Blagojević, V., Ćirković, J., Holló, B.B., Đokić, V.R., Donnard, M., Gulea, M., Marjanović, I., Klisurić, O.R. and Todorović, T.R. (2021) 2D and 3D silver-based coordination polymers with thiomorpholine-4-carbonitrile and piperazine-1,4-dicarbonitrile: structure, intermolecular interactions, photocatalysis, and thermal behavior, *CrystEngComm*, **23**(27): 4799–4815. doi:10.1039/D1CE00394A.

Ristić, Todorović, T.R., Blagojević, V., Klisurić, O.R., Ivana Marjanović, Holló, B.B., Vulić, Gulea, M., Donnard, M., Monge, M., Rodríguez-Castillo, M., López-de-Luzuriaga, J.M. and Filipović, N.R. (2020) 1D and 2D silver-based coordination polymers with thiomorpholine-4-carbonitrile and aromatic polyoxoacids as coligands: Structure, photocatalysis, photoluminescence, and TD-DFT study, *Crystal Growth & Design*, **20**(7): 4461–4478. doi:10.1021/acs.cgd.0c00287.

Rouvray, D.H. (1991) The origins of chemical graph theory, in Bonchev, D. and Rouvray, D.H. (eds) *Chemical Graph Theory: Introduction and fundamentals*. Singapore: Abacus Press.

Rowell, J.L.C. and Yaghi, O.M. (2004) Metal-organic frameworks: a new class of porous materials, *Microporous and Mesoporous Materials*, **73**: 3–14. doi:10.1016/j.micromeso.2004.03.034.

Salopek, B. and Bedeković, G. (2000) Sitnjenje: prvi supanj u oplemenjivanju mineralnih sirovina, *Rudarsko-geološki naftni zbornik*, **12**: 83–88.

Sheldrick, G.M. (2015) Crystal structure refinement with SHELXL, *Acta Crystallographica*, **C71**(1): 3–8. doi:10.1107/S2053229614024218.

Solomons, T.W.G., Fryhle, C.B. and Snyder, S.A. (2016) *Organic chemistry*. 12th edn. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc.

Souvignier, B., Wondratschek, H., Aroyo, M.I., Chapuis, G. and Glazer, A.M. (2016) Space groups and their descriptions, in Hahn, Th. (ed.) *International Tables for Crystallography*. 1st edn. Chester, England: International Union of Crystallography (International Tables for Crystallography), 42–74. doi:10.1107/97809553602060000922.

Steed, J.W., Turner, D.R. and Wallace, K.J. (2007) *Core concepts in supramolecular chemistry and nanochemistry*. Chichester, UK: John Wiley.

Stock, N. and Biswas, S. (2012) Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites, *Chemical Reviews*, **112**(2): 933–969. doi:10.1021/cr200304e.

Su, C.-Y., Chen, C.-L., Zhang, J.-Y. and Kang, B.-S. (2009) Silver(I) Coordination Polymers, in Hong, M.-C. and Chen, L. (eds) *Design and Construction of Coordination Polymers*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc. 111–144. doi:10.1002/9780470467336.ch5.

Sunada, T. (2012) Lecture on topological crystallography, *Japanese Journal of Mathematics*, **7**(1): 1–39. doi:10.1007/s11537-012-1144-4.

Suslick, K.S. (2014) Mechanochemistry and sonochemistry: Concluding remarks, *Faraday Discuss.*, **170**: 411–422. doi:10.1039/C4FD00148F.

Takacs, L. (2012) Mechanochemistry and the Other Branches of Chemistry: Similarities and Differences, *Acta Physica Polonica A*, **121**(3): 711–714. doi:10.12693/APhysPolA.121.711.

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

Tole, I., Habermehl-Cwirzen, K. and Cwirzen, A. (2019) Mechanochemical activation of natural clay minerals: an alternative to produce sustainable cementitious binders – review, *Mineralogy and Petrology*, **113**(4): 449–462. doi:10.1007/s00710-019-00666-y.

*ToposPro. The standard simplification method* (2018). Available at: <https://youtu.be/ZMowxcqOIyc> (Accessed: 12 April 2019).

Tran, M., Kline, K., Qin, Y., Shen, Y., Green, M.D. and Tongay, S. (2019) 2D coordination polymers: Design guidelines and materials perspective, *Applied Physics Reviews*, **6**(4): 041311. doi:10.1063/1.5110895.

Tranchemontagne, D.J., Mendoza-Cortés, J.L., O'Keeffe, M. and Yaghi, O.M. (2009) Secondary building units, nets and bonding in the chemistry of metal-organic frameworks, *Chemical Society Reviews*, **38**(5): 1257. doi:10.1039/b81773j.

Valach, F., Ondráček, J. and Melník, M. (1988) *Crystallographic statistics in chemical physics: an approach to statistical evaluation of internuclear distances in transition element compounds*. Berlin: Springer-Verlag. Available at: <http://books.google.com/books?id=HzhOAQAAIAAJ> (Accessed: 2 November 2021).

Wang, X.-T., Wang, X.-H., Wang, Z.-M. and Gao, S. (2009) Diversity of Azido Magnetic Chains Constructed with Flexible Ligand 2,2'-Dipyridylamine, *Inorganic Chemistry*, **48**(4): 1301–1308. doi:10.1021/ic801505a.

Withersby, M.A., Blake, A.J., Champness, N.R., Cooke, A., Hubberstey, Li, W.-S. and Schröder, M. (1999) Solvent Control in the Synthesis of 3,6-Bis(pyridin-3-yl)-1,2,4,5-tetrazine-Bridged Cadmium(II) and Zinc(II) Coordination Polymers, *Inorganic Chemistry*, **38**(10): 2259–2266. doi:10.1021/ic980898h.

Wondratschek, H. (2002) *Matrices, Mappings and Crystallographic Symmetry*. Chester: International Union of Crystallography.

Wondratschek, H. (2006) Basic concepts, in Hahn, Th. (ed.) *International Tables for Crystallography*. 1st edn. Chester, England: International Union of Crystallography (International Tables for Crystallography), 720–725. doi:10.1107/97809553602060000514.

Yaghi, O.M., O'Keeffe, M., Ockwig, N.W., Chae, H.K., Eddaoudi, M. and Kim, J. (2003) Reticular synthesis and the design of new materials, *Nature*, **423**(6941): 705–714. doi:10.1038/nature01650.

Zdujić, M. (1995) *Strukturne i termijske karakteristike mehanohemijski tretiranih metalnih prahova*. doktorska disertacija. Univerzitet u Beogradu.

- Zdujić, M. (2001) Mehanohemski tretman neorganskih materijala, *Hemiska industrija*, **55**(5): 191–206.
- Zhao, Y., Li, K. and Li, J. (2010) Solvothermal Synthesis of Multifunctional Coordination Polymers, *Zeitschrift für Naturforschung B*, **65**(8): 976–998. doi:10.1515/znb-2010-0804.
- Zheng, S.-L., Tong, M.-L., Yu, X.-L. and Chen, X.-M. (2001) Syntheses and structures of six chain-, ladder- and grid-like co-ordination polymers constructed from  $\mu$ -hexamethylenetetramine and silver salts, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, **2001**(5): 586–592. doi:10.1039/b009068i.

## BIOGRAFIJA

Ivana Marjanović je studije fizike na Prirodno-matematičkom fakultetu Univerziteta u Novom Sadu upisala 2006. godine kao svršeni maturant gimnazije "Jovan Jovanović Zmaj". Zainteresovavši se za kristalografsku, master studije je nastavila na Katedri za eksperimentalnu fiziku kondenzovane materije Departmana za fiziku. Autor je dva rada u vrhunskim međunarodnim časopisima kategorije M21, kao i četiri saopštenja.

Na XXV Konferenciji Srpskog kristalografskog društva održanoj u Bajinoj Bašti osvojila je nagradu Međunarodne unije za kristalografsku (IUCr) u kategoriji najbolja poster-prezentacija iz oblasti strukturne hemije. Zahvaljujući IUCr nagradi za mlađe istraživače osvojenoj za konferencijski rad *Crystal structures and topological analysis of AgI complexes with 1,4-heterodisubstituted cyclohexanes*, učestvovala je u XXXII Evropskom kristalografskom sastanku održanom tokom avgusta 2019. godine u Beču.

Nakon tri godine predavanja fizike u osnovnoj školi u rodnom Čelarevu, 2020. godine se zaposlila kao asistent urednik u časopisu *Polymers* — naučni časopis kategorije M21 u oblasti polimernih nauka sa impakt-faktorom 4,329.

Učestvujući u radu Petničke meteorske grupe, četrnaest godina se okušavala u bivanju astronomom amaterom. Kad god rečenična konstrukcija to dozvoli, bira infinitiv umesto dakanja.

UNIVERZITET U NOVOM SADU  
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

*Redni broj:*

**RBR**

*Identifikacioni broj:*

**IBR**

*Tip dokumentacije:*

**TD**

Monografska dokumentacija

*Tip zapisa:*

**TZ**

Elektronska publikacija

*Vrsta rada:*

**VR**

Master rad

*Autor:*

**AU**

Ivana Marjanović

*Mentor:*

**MN**

Prof. dr Olivera Klisurić

*Naslov rada:*

**NR**

Kristalne strukture i topološka analiza koordinacionih polimera sa srebrom

*Jezik publikacije:*

**JP**

Srpski (latinica)

*Jezik izvoda:*

**JL**

Srpski/engleski

*Zemlja publikovanja:*

**ZP**

Srbija

*Uže geografsko područje:*

**UGP**

Vojvodina

*Godina:*

**GO**

2021.

*Izdavač:*

**IZ**

Autorski reprint

*Mesto i adresa:*

**MA**

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

*Fizički opis rada:*

**FO**

Poglavlja 5; strana 59; literaturnih odrednica 104; slika 33; tabela 14

*Naučna oblast:*

**NO**

Fizika

*Naučna disciplina:*

**ND**

Kristalografija

*Predmetna odrednica/ ključne reči:*

**PO**

rendgenska strukturalna analiza; kristalna struktura; tip prostorne grupe; topologija; osnovna mreža; koordinacioni polimeri sa srebrom; metaloorganske mreže; mofovi; interpenetracija.

*UDK*

*Čuva se:*

**ČU**

Biblioteka Departmana za fiziku, PMF, Novi Sad

*Važna napomena:*

**VN**

Nema

*Izvod:*

**IZ**

Srebro-nitrat i srebro-perhlorat kombinovani su sa tiomorfolin-4-karbonitrilom (**L1**) i piperazin-4-dikarbonitrilom (**L2**) u cilju utvrđivanja uticaja malih strukturalnih pomena u korišćenim ligandima na strukturu sintetisanih jedinjenja. Reakcije sa **L1** ligandom daju  $\{[Ag(L1)_2](NO_3)_n\}$  (**1**) i  $\{[Ag(L1)_2](ClO_4)_n\}$  (**2**), dok se kao rezultat reakcija sa **L2** dobijaju  $\{[Ag(L2)_2](NO_3)_n \times H_2O\}$  (**3**) i  $\{[Ag(L2)_2](ClO_4)_n\}$  (**4**). Za određivanje strukture ispitivanih jedinjenja korišćena je difrakcija rendgenskih zraka na monokristalu, a kristalni podaci su pokazali da **1** i **2** kristališu u  $P\bar{4}2_1m$  prostornoj grupi, dok su tipovi prostornih grupa **3** i **4**  $P\bar{1}$  and  $Pnnm$ , respektivno. Topološka analiza sugerira da su **1** i **2** dvodimenzionalne strukture sa **sqI** topologijom, dok su **3** i **4** trodimenzionalne metaloorganske mreže sa **dia** topologijom. U **3**, može se sastojiti od pet interpenetriranih mreža međusobno povezanih translacijom od  $6,67 \text{ \AA}$  duž [100] pravca (klasa interpenetracije Ia). U **4** postoje postoje dva kristalografski različita  $Ag(I)$  jona. Prvi gradi dve interpenetrirane mreže koje su povezane translacijama od  $12,61 \text{ \AA}$  duž

[100] pravca (klasa interpenetracije Ia). Drugi Ag(I) ion daje četiri interpenetrirane mreže povezane i translacijama od 12,61 Å duž [100] pravca i centrom inverzije (klasa interpenetracije IIIa).

*Datum prihvatanja teme od NN veća:*

**DP**

25.10.2021.

*Datum odbrane:*

**DO**

19.11.2021.

*Članovi komisije:*

**KO**

*Predsednik:*

Prof. dr Svetlana Lukić-Petrović

*član:*

Prof. dr Maja Stojanović

*član:*

Prof. dr Olivera Klisurić

KEY WORDS DOCUMENTATION

*Accession number:*

**ANO**

*Identification number:*

**INO**

*Document type:*

**DT**

Monograph publication

**TR**

Electronic publication

*Content code:*

**CC**

Master thesis

*Author:*

**AU**

Ivana Marjanović

*Mentor/comentor:*

**MN**

Prof. Dr. Olivera Klisurić

*Title:*

**TI**

Crystal structures and topological analysis of silver-based coordination polymers

*Language of text:*

**LT**

Serbian (Latin)

*Language of abstract:*

**LA**

Serbian/English

*Country of publication:*

**CP**

Serbia

*Locality of publication:*

**LP**

Vojvodina

*Publication year:*

**PY**

2021

*Publisher:*

**PU**

Author's reprint

*Publication place:*

**PP**

Faculty of Sciences, Trg Dositeja Obradovića 4, Novi Sad

*Physical description:*

**PD**

Chapters 5; pages 59; references 104; figures 33; tables 14

*Scientific field:*

**SF**

Physics

*Scientific discipline:*

**SD**

Crystallography

*Subject/Keywords:*

**SKW**

single-crystal X-ray diffraction; crystal structure; space group type; topology; underlying net; silver-based coordination polymers; metal-organic frameworks; MOF; interpenetration.

**UC**

Library of the Department of Physics, Faculty of Sciences, Trg Dositeja Obradovića 4

*Holding data:*

**HD**

None

*Note:*

**N**

*Abstract:*

**AB**

Silver nitrate and silver perchlorate were combined with thiomorpholine-4-carbonitrile (**L1**) and piperazine-1,4-dicarbonitrile (**L2**) to observe the effect of small structural changes in used ligands on the final structures. Reactions with **L1** yield  $\{[Ag(L1)_2](NO_3)_n\}$  (**1**) and  $\{[Ag(L1)_2](ClO_4)_n\}$  (**2**), while **L2** reactions produce  $\{[Ag(L2)_2](NO_3)\times H_2O\}_n$  (**3**) and  $\{[Ag(L2)_2](ClO_4)_n\}$  (**4**). Single-crystal X-ray diffraction was used to determine the structures of the investigated compounds, and crystal data showed that **1-2** crystallize in  $P\bar{4}2_1m$  space group, while the space group types of **3** and **4** are  $P\bar{1}$  and  $Pnnm$ , respectively. Topological analysis suggests that **1** and **2** are two-dimensional structures that have a **sql** underlying topology, while **3** and **4** are three-dimensional metal-organic frameworks with **dia** underlying nets. In **3**, the MOF comprises five interpenetrating networks related by 6.67 Å translations along the [100] direction (interpenetration class Ia). In **4**, there are two crystallographically different Ag(I) ions. The first one builds two interpenetrating networks related by 12.61 Å

translations along the [100] direction (interpenetration class Ia) [1]. The second Ag(I) ion gives four interpenetrating networks related both by 12.61 Å translations along the [100] direction and by an inversion centre (interpenetration class IIIa).

*Accepted by the Scientific Board:* 25.10.2021.

**ASB**

*Defended on:* 19.11.2021.

**DE**

*Thesis defend board:*

**DB**

*President:* Prof. Dr. Svetlana Lukić-Petrović

*Member:* Prof. Dr. Maja Stojanović

*Member:* Prof. Dr. Olivera Klisurić