

UNIVERZITET U NOVOM SADU
Prirodno-matematički fakultet
Institut za fiziku

STUDENT: Brankica Rusov

MENTOR: Dr Agneš Kapor

D I P L O M S K I R A D
IZRAČUNAVANJE KOEFICIJENTA GUSTOG PAKOVANJA MOLEKULSKIH
KRISTALA

NOVI SAD, 1991. godine

S A D R Ž A J

U V O D

1. Kako se izgradjuje kristalna rešetka	1
2. Tipovi hemijskih veza u kristalim	2
3. Izgradnja molekulskih orbitala	11
4. Hemijske veze medju molekulima u molekulskim kristalima	14
- Van-der-Valsova veza	
- Vodonična veza	
5. Koordinacioni broj i koordinacioni poliedar	17
6. Broj atoma u ćeliji. Definicija stehiometrijske formule materije	20
7. Princip gustog pakovanja	22
7.1. Geometrijski model molekuskog kristala	22
7.2. Koeficijent pakovanja	27
7.3. Gusto pakovanje i simetrija kristala	32
7.4. Najgušće ravanske grupe simetrije	33
7.5. Prostorne grupe, pogodne za gusto pakovanje molekul.	36
7.6. Uslovi stabilnosti strukture organskog kristala i princip gustog pakovanja	38
8. Eksperimentalni rad	41
8.1. Kristalografski podaci za HIDU 1 i HIDU 2	41
8.2. Izračunavanje zapremine molekula računskim programom MVOL i odredjivanje koeficijenta gustog pakovanja ..	44
8.3. Analiza medjumolekulskih kontakata	53
8.4. Pakovanje molekula u elementarnoj ćeliji kristala .	58
Z A K L J U Č A K	64
LITERATURA	

IZRAČUNAVANJE KOEFICIJENTA GUSTOG

PAKOVANJA MOLEKULSKIH KRISTALA

U V O D

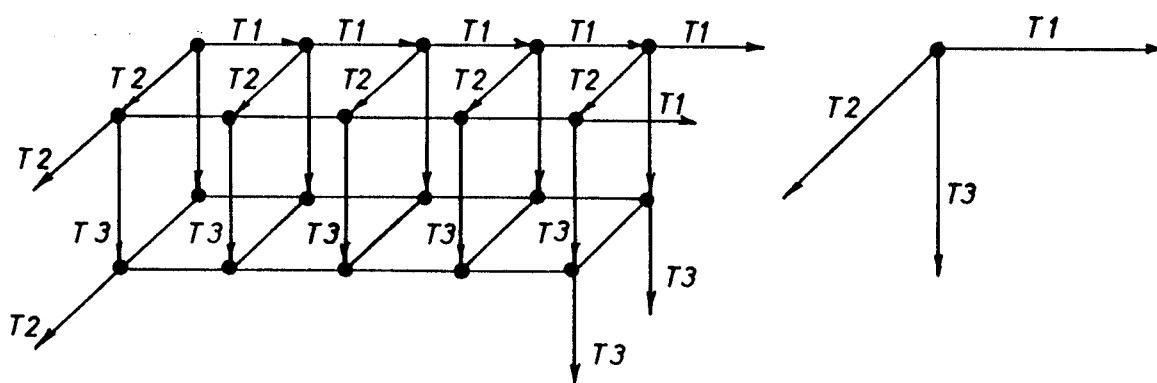
1. Kako se izgradjuje kristalna rešetka

Da bi neki sistem, kristal okarakterisali nekim specifičnim osobinama koje ga razlikuju od drugih sistema, potrebno je ustanoviti koordinatni sistem u odnosu na koji postavljamo elemente simetrije, a to su linije, tačke i ravni u odnosu na koje se izvode simetrijski preobražaji (operacije simetrije: rotacija, refleksija i inverzija). Ako kod jednog kristala izaberemo 3 ivice za koordinatne ose, onda možemo predstavljati položaj ravni u odnosu na te ose parametarskom jednačinom ravni. Osnovno u ovom postupku je izabrati takve tri ose, koje su najpogodnije rasporedjene u odnosu na pljosni. Najveći značaj u ovome ima Abe Rene Žiat Haui (1784) koji je izložio teoriju da su spoljni pravilni oblici kristala posledica pravilne unutrašnje strukture. Smatra se da se kristal sastoji od malih kockica ili poliedara (integralnih molekula) čijim se pravilnim slaganjem dobijaju kristalni oblici. Pljosni kristala, po njemu ne mogu zauzimati bilo koji ugao i u koordinatnom sistemu ne mogu imati bilo koje odsečke na osama, već moraju biti odraz gradje ovih malih poliedara.

Volaston (1813.) predlaže da se poliedarski molekuli zame-
ne malim sferama, odnosno tačkama i posmatra njihov raspored u pros-
toru u odnosu na geometriju kristala. Znači, osnovu morfološkog obli-
ka kristala čini ne geometrija elementa gradje, već geometrija medju-
sobnog rasporeda elemenata gradje (male sfere).

Zebes i Delafos (1824. i 1843.) predlažu da se te elemen-

tarne sfere zamene tačkama. Ovim je definisan novi pojam - kristalna rešetka. Ovaj skup tačaka koji reprezentuje unutrašnju gradju kristala mora biti uredjen, što znači da postoji neka zavisnost izmedju njih. Translacijom tačke duž jednog pravca dobijamo niz, translacijom niza u drugom pravcu dobijamo mrežu, a translacijom mreže u trećem pravcu - kristalnu rešetku.



$$\vec{T}_t = n_1 \vec{T}_1 + n_2 \vec{T}_2 + n_3 \vec{T}_3 \quad \text{ili}$$

$$\vec{T} = n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} + n_3 \vec{c}$$

Bilo koju tačku kristala možemo preslikati u njoj ekvivalentnu jednom kompletnom operacijom translacije koja je jednaka vektorskom zbiru pojedinačnih translacija.

Znači, translacijom \vec{T}_1 niz, translacijom (nekolinearnom sa \vec{T}_1) \vec{T}_2 - mrežu, a translacijom \vec{T}_3 duž nekomplanarnog pravca - rešetku. Niz, mreža i rešetka su uredjeni skupovi tačaka duž nekog pravca, u nekoj ravni ili prostoru i sve se ponašaju kao naročite tačke (oko njih se mogu vršiti simetrijske operacije i kroz njih prolaze elementi simetrije).

Kristalna rešetka se, prema tome, konstruiše tako da u pro-

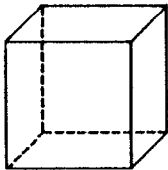
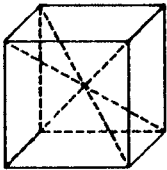
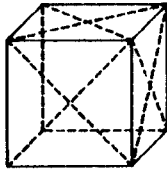
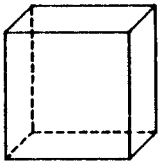
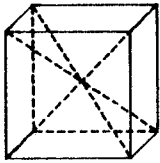
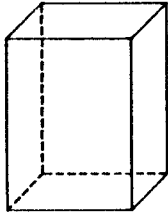
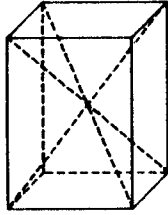
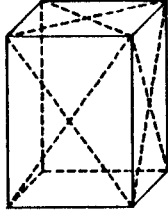
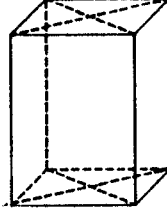
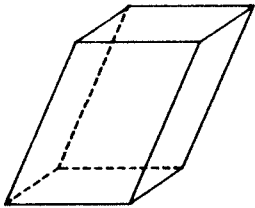
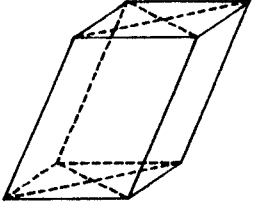
storu odredimo 4 tačke i to tako da na jednoj pravoj ne bude više od dve tačke, a u jednoj ravni ne više od tri tačke. Ostale tačke ili čvorove rešetke, dobijamo translacijom duž 3, medjusobno nezavisna pravca, duž koordinatnih osa izabranog sistema. Skup čvorova na jednoj pravoj je niz, a rastojanje izmedju njih - parametar niza. Ravni dobijene translacijom u dva pravca su mreže. Paralelopipedi čije rog-ljeve zauzimaju čvorovi rešetke nazivaju se ćelije. Primitivna ćelija je ona kod koje su čvorovi rasporedjeni samo u rogljeve. Složena (ne-primitivna)ćelija je ona kod koje se čvorovi nalaze i izvan rogljeva. Znači, elementarna ćelija je najmanji elementarni blok koji se ponavlja u prostoru. Geometrijska definicija elementarne ćelije: Elementarna ćelija je deo prostora koji se sukcesivno ponavlja, a koji je određen konstrukcijom poliedra nad 3 elementarna vektora translacije.

Ako izaberemo ose translacije čvorova rešetke tako da se poklapaju sa pravcima kristalnih osa, svi elementi simetrije i simetrijski preobražaji kristalnog poliedra će se moći primenjivati i na celu kristalnu rešetku. Razlika je u tome da se svaki element simetrije kristalnog poliedra (na primer pljosan) reprodukuje beskonačno puta u kristalnoj rešetci. Znači, osobina rešetke je da se operacija translacije može ponavljati neograničeno puta, a da se ništa ne menja ako dodamo još jednu tačku u rešetku. U strukturnoj gradnji postoji, dakle, i četvrti simetrijski operator - translacija.

Svi čvorovi prostorne kristalne rešetke imaju istu tačkastu simetriju, koja je okarakterisana zbirom ili "proizvodom" elementarna simetrije, koji se u tim čvorovima seku. Prema simetriji čvorova, kristalne rešetke su izdvojene u 7 singonija kristalnih oblika:

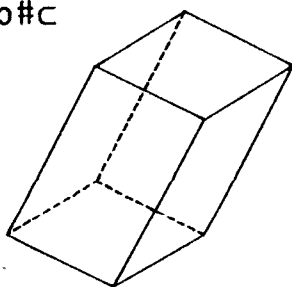
- 1) Teseralni kristali (kubni)
- 2) Tetragonalni kristali
- 3) Ortorombični kristali
- 4) Monoklinični kristali
- 5) Triklinični kristali
- 6) Heksagonalni kristali
- 7) Trigonalni kristali (romboedralni)

Karakteristike singonija su date Braveovim rešetkama.

Singonija	Primitivna rešetka-P	Zapreminski centrirana-I	Površinski centrirana-F	Bazno centrirana-C
<p>KUBNA</p> <p>$a=b=c$</p> <p>$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$</p>				
<p>TETRAGONALNA</p> <p>$a=b \neq c$</p> <p>$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$</p>				
<p>ORTOROMBIČNA</p> <p>$a \neq b \neq c$</p> <p>$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$</p>				
<p>MONOKLINIČNA</p> <p>$a \neq b \neq c$</p> <p>$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$</p>				

TRIKLINIČNA SINGONIJA

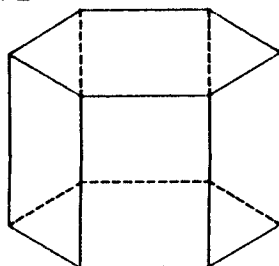
$a \neq b \neq c$



$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

HEKSAGONALNA SINGONIJA

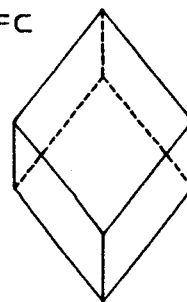
$a=b \neq c$



$\alpha = \beta = 90^\circ \quad \gamma = 120^\circ$

ROMBOEDRALNA SING.

$a=b=c$



$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$

2. Tipovi hemijskih veza u kristalima

Veze između atoma u strukturi kristala se mogu podeliti na 4 granična tipa: metalne, Van-der-Valsove, jonske, kovalentne. Svaki tip veze određuje definisane zahteve za geometriju strukture, za fizička i hemijska svojstva kristala. Kod većine kristalnih jedinjenja postoji nekoliko tipova hemijskih veza. Klasifikacija kristalnih struktura se vrši prema tipovima hemijskih veza koje u njima preovladaju, pa prema tome postoje:

1. Metali
2. Jonski kristali
3. Molekulski kristali
4. Kovalentni kristali.

Sada ćemo ukratko nabrojati osnovne osobine kristala sa graničnim tipovima veza.

Metalna veza

Ona se ostvaruje (na primer kod bakra) uzajamnim dejstvom slobodnih elektrona i pozitivno naelektrisanih atomskih jezgara (jonska stabla). Metalni kristali se mogu predstaviti kao rešetka koja se sastoji od pozitivno naelektrisanih atomskih jezgara, zagnjurenih u negativno naelektrisani "gas" koji čine slobodni elektroni. Od svakog atoma se može otcepiti nekoliko slobodnih elektrona i svi ti elektroni postaju zajednička svojina cele rešetke. Metalna veza je sferno-simetrična. Za nju je karakterističan veći koordinacioni broj. Koordinacionim brojem određenog atoma (jona) se naziva broj najbližih susjednih atoma (jona) istog tipa u kristalnoj strukturi. O njemu će biti više reči nešto kasnije. Za metalnu vezu je još karakteristično gusto pakovanje čestica, visoka električna provodljivi-

vost i toplotna provodljivost (koje su uslovljene slobodnim elektronima), mala širina zabranjene zone, mali koeficijenti sažimanja, toplotnog širenja.

Električni otpor metala raste pri povišenju temperature. Metali su neprovidni za elektro-magnetne talase od samih niskih frekvencija do daleke ultraljubičaste oblasti i imaju visoku refleksi-
onu sposobnost.

Pretežna većina metala obrazuje strukture tipa bakra (elementarna ćelija je kubna površinski centrirana, gusto pakovana), magnezijuma (elementarna ćelija je heksagonalna, gusto pakovana) ili volframa (kubna zapreminski centrirana).

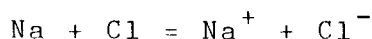
Van-der-Valsova veza

Ova veza (na primer kod argona) je karakteristična za molekulske kristale. To su drobljive strukture s malim koordinacionim brojevima, niskom temperaturom topljenja, malim toplotama topljenja i isparavanja, velike stišljivosti. Molekulski kristali - dielektrici su obično providni za elektro-magnetne talase do daleke ultraljubičaste oblasti. U molekulske kristale se ubrajaju plemeniti gasovi u čvrstom stanju, kristali iz zasićenih molekula kao što su O_2 , H_2 , HCl , CH_4 i organski kristali.

Jonska veza

Ona se ostvaruje (na primer kod $NaCl$) silama elektrostatičkog privlačenja između pozitivnih i negativnih jona, koji se obrazuju od viška ili nedostatka elektrona kod atoma. Obrazovanje jonske veze je izazvano težnjom atoma ka dobijanju postojanog omotača s punim (potpunim) brojem elektrona u spoljašnjem sloju, kao

kod plemenitih gasova. Na primer, atom Na ima dva popunjena omotača s brojem elektrona 2+8 i jedan elektron na spoljašnjem nivou, koji on teži dati, a atom Cl ima 7 elektrona na spoljašnjem omotaču - njemu se ne uzima jedan elektron da bi stekao konfiguraciju, kao kod argona, Zato se u jonskom kristalu dešava ujedinjenje:



i obrazuje se jonski kristal NaCl.

Sposobnost atoma da daje spoljašnje elektrone se karakteriše potencijalom jonizacije I - to je energija koju treba saopštiti atomu da bi se otkinuo spoljašnji elektron. Sposobnost pridruživanja elektrona se meri srodstvom ka elektronu -E- to jest energijom pridruživanja. Pri uzajamnom dejstvu atoma različite vrste bitna je njihova sposobnost zahvatanja ili odavanja elektrona, što karakteriše veličina koja se naziva električna susceptibilnost i jednaka je:

$$\alpha = \frac{1}{2} (I+E)$$

Jonska veza je donekle usmerena, ako se uporedi sa usmerenošću kod metalne veze. Za nju je karakterističan veći koordinacioni broj, težnja ka gustim pakovanjima, U jonske kristale se ubraja većina dielektrika. Zato je električna provodljivost jonskih kristala pri sobnoj temperaturi (20°C) znatno manja nego električna provodljivost metala. Pri povišenju temperature, električna provodljivost raste. Za razliku od metala, električna provodljivost jonskih kristala se ostvaruje u osnovnom kretanju jona, što je povezano s prenosom mase.

Jonski kristali su providni za elektro-magnetne talase u širokoj oblasti frekvencije do neke granične frekvencije - tako nazivamo osnovnom ili graničnom, frekvenciju apsorbovanja, koja odgovara sopstvenoj frekvenciji kolebanja jona u rešetci.

Kovalentna veza

Ova veza se ostvaruje (na primer kod dijamanta) pomoću sparenih elektrona: dva spoljašnja elektrona s antiparalelnim spinovima pripadaju istovremeno dvoma atomima. Veza je strogo usmerena. Za kovalentne kristale su karakteristični mali koordinacioni brojevi, odsustvo gustih pakovanja, velika temperaturna zavisnost širine zabranjene zone, bitan uticaj primesa i temperature na provodljivost, visoke vrednosti trvdoće, temperature topljenja i toplote topljenja. Kovalentna veza je obeležje poluprovodničkih kristala. Električna provodljivost kovalentnih kristala se menja u jako širokim granicama: od dobrih izolatora do dobrih provodnika. Svi kovalentni kristali slede "pravilo 8-N": svaki atom je vezan s(8-N) najbližih suseda, gde je N- redni broj grupe kojoj pripada dati atom u tablici Mendeljejeva. Tako, ugljenik, silicijum, germanijum i sivi kalaj, koji pripadaju četvrtoj grupi periodnog sistema, obrazuju kovalentne kristale tipa dijamanta: svaki atom je vezan s četiri veze (8-4) sa susednim atomima, sve ove veze su usmerene prema $\langle 111 \rangle$ u kubnoj rešetci, to jest prema pravcima rebara tetraedra. Tako lokalizovane parne veze postoje u kristalu SiC (silicijum-karbid) izmedju atoma silicijuma i ugljenika.

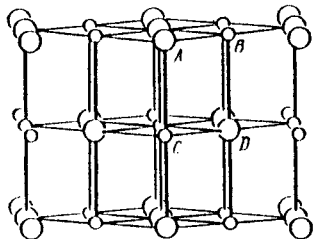
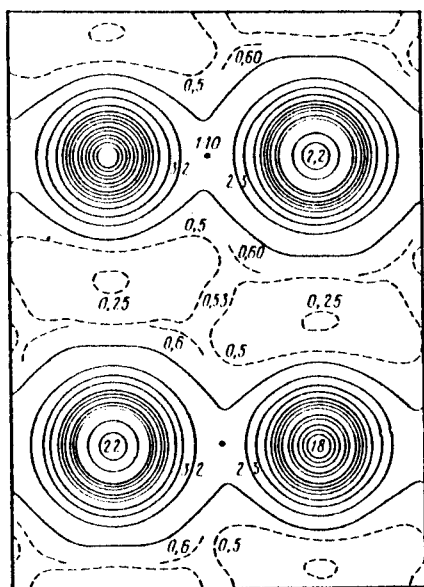
Primećujemo da što je niže smešten element četvrte grupe u tablici Mendeljejeva, time je kod njega veća tendencija prema metalnoj vezi: kod kalaja je druga, daleko više rasprostranjena modifikacija - metalni beli kalaj, a sledeće za njim u toj IV grupi je olovo - tipičan metal.

Elementi III grupe (B, Al, Ga) spojeni kovalentnim vezama s elementima V grupe (N, P, As) obrazuju poluprovodnička jedinjenja tipa $A_3B_5^*$.

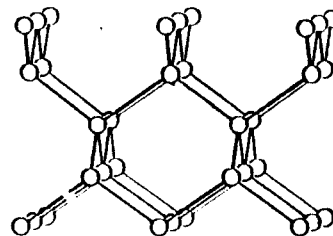
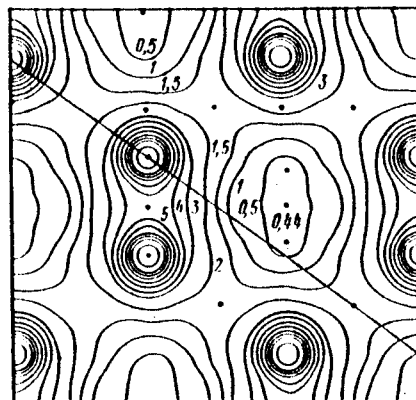
* U ovim označavanjima A-katjon, B-anjon, indeks ukazuje na broj stupca u tablici Mendeljejeva

Elementi II grupe daju jedinjenja tipa A_2B_6 s elementima VI grupe. U svim ovim jedinjenjima veza još nije čisto kovalentna, postoji deo jonske veze.

Ako je električna susceptibilnost atoma jednaka ili jako bliska, to su veze izmedju tih atoma kovalentne, a ako se električna susceptibilnost atoma bitno razlikuje, to su veze jako polarne, to jest pretežno jonske. Stepem jonosti ili kovalentnosti veze se karakteriše elektronskom gustinom. Kod čisto jonskih kristala maksimumi elektronskih gustina se poklapaju sa centrima jona (slika 2.1), a kod čisto kovalentnih kristala elektronska gustina je raspodeljena simetrično izmedju atoma, što odgovara tome da je za dva "uopštena" elektrona verovatnoća u ma kom položaju duž veze izmedju atoma jednaka (slika 2.2).



Slika 2.1.

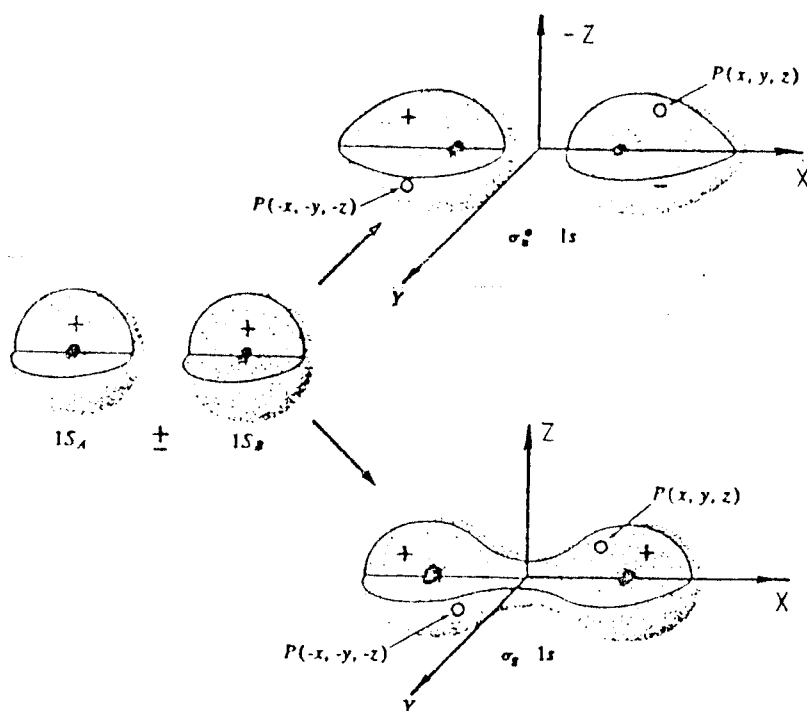


Slika 2.2.

3. Izgradnja molekulskih orbitala

U kovalentnoj vezi dolazi do sparivanja elektrona sa suprotnim spinovima i uzrok vezivanja treba tražiti u elektrostatičkoj interakciji. Ako se gustina elektronskog oblaka u prostoru između jezgara poveća, onda se pri određenom rastojanju jezgara stvara stabilna konfiguracija, pri kojoj je privlačenje elektrona i jezgara jače od sila odbijanja između elektrona i između jezgara. Kvantno-mehanička teorema virijala pokazuje da minimum ukupne energije sistema odgovara minimumu potencijalne energije. Pri izgradnji molekula (od atoma čije su orbitale $1s^2$) dolazi do prekrivanja atomskih orbitala i formira se tkz. molekulska orbitala, koja pripada celom molekulu. Zavisno od simetrije i faze početnih atomskih orbitala, pri formiranju molekulske orbitale može doći do stvaranja molekula.

Ako dva elektrona koji učestvuju u izgradnji molekulske orbitale imaju antiparalelne spinove, funkcija prostornih promjenljivih odgovara raspodeli gustine naelektrisanja koja ima maksimum između jezgara dva atoma i koja za određeno rastojanje među jezgrima koje se naziva dužina veze da je minimum potencijalne energije, što je uslov za formiranje stabilne veze. Molekulska orbitala opisana ovom talasnom funkcijom naziva se vezujuća δ -orbitala (slika 3.1.) U slučaju da elektroni imaju paralelne spinove, odgovarajuća raspodela gustine naelektrisanja ne može dostići minimum potencijalne energije i takva orbitala se naziva razvezujuća δ^* -orbitala (slika 3.1.).



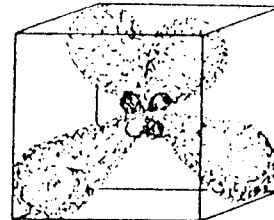
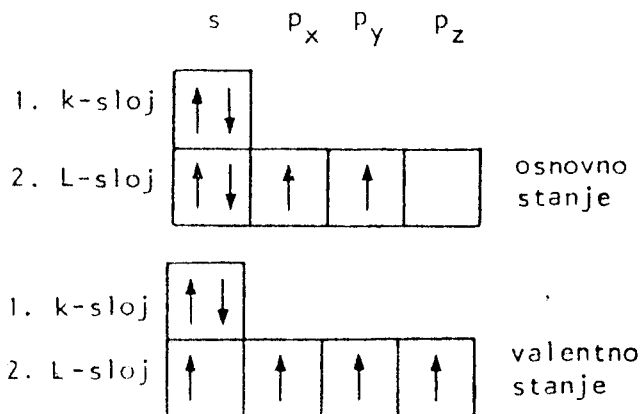
Slika 3.1.

Pri konstruisanju molekularskih orbitala, veoma je važna simetrija atomskih orbitala od kojih se one izgradjuju. σ -orbitale se formiraju od s atomskih orbitala koje su sferno simetrične i označavaju se sa $\sigma(ns)$ (n je glavni kvantni broj) i od p_x atomskih orbitala koje su usmerene duž pravca veze i daju (np_x) molekulske orbitale. (Uobičajena konvencija u kvantnoj hemiji je da se pravac koji spaja jezgra bira za pravac x-ose). p_y i p_z atomske orbitale mogu da formiraju novi tip vezujućih molekularskih orbitala kod kojih je naelektrisanje rasporedjeno sa obe strane veze i koje se nazivaju π -orbitale. Elektroni koji ulaze u sastav π -orbitala imaju veću slobodu kretanja u molekulu i tako nastaju delokalizovane π -orbitale.

Hibridizacija

Kod izgradnje višeatomskih molekula treba uzeti u obzir i sam prostorni raspored atoma. Prostorni raspored je opisan Paulijevim principom prekrivanja koji tvrdi da se veze formiraju tako da prekrivanje talasnih funkcija elektrona koji učestvuju u vezi bude maksimalno. p atomske orbitale već imaju određenu prostornu usmerenost, odakle sledi i usmerenost veza koje one grade.

Za organske molekule, od najvećeg interesa je atom ugljenika koji gradi četiri kovalentne veze. U valentnom stanju, ugljenik ima $2s^1 2p^3$ atomske orbitale čiji je raspored elektrona dat na slici 3.2. i gradi četiri ekvivalentne jednostruke veze (metan i analogna jedinjenja tipa CX_4).

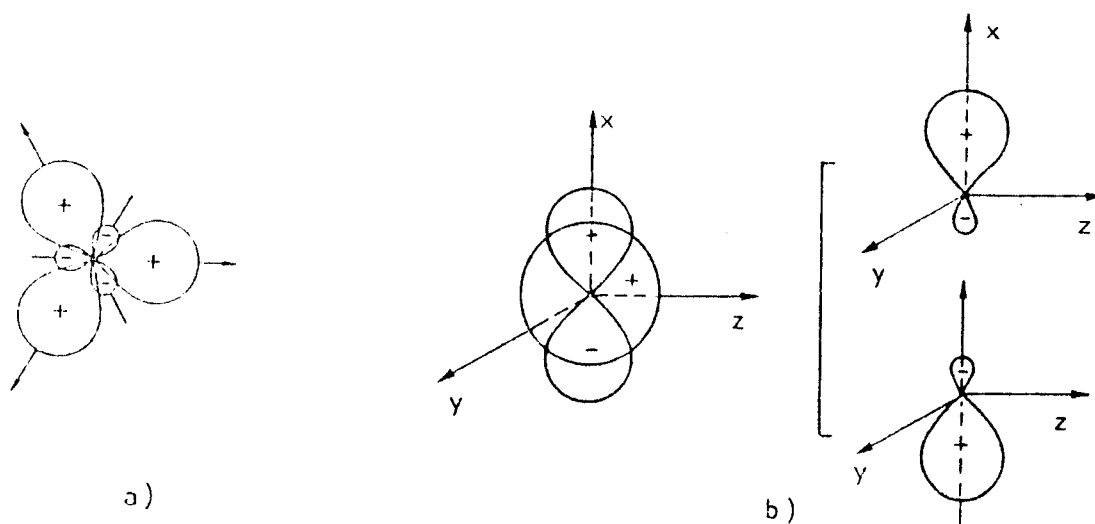


Slika 3.2.

Slika 3.3.

Ove veze nastaju slaganjem jedne s i tri p-orbitale, to jest linearnom kombinacijom njihovih talasnih funkcija dolazi se do četiri sp^3 -hibridne orbitale koje su medju sobom ekvivalentne i prostorno usmerene prema temenima tetraedra (slika 3.3.). One mogu usled pogodnih uslova za prekrivanje graditi veoma jake veze. Hibridizacija

bez istovremene izgradnje veze bi zahtevala utrošak energije i zbog toga se ona ne može javiti u izolovanom atomu.



Slika 3.4.

Pri izgradnji drugih molekula, može doći do drugačije sp kombinacije. sp^2 -hibridne orbitale nastaju od jedne s i dve p-orbitale. Ose najveće elektronske gustine usmerene su prema temenima jednakostraničnog trougla i u tim pravcima se formiraju i veze (slika 3.4.a). Sve tri veze leže u jednoj ravni i zaklapaju medjusobne uglove od 120° . Mogu se formirati i sp-hibridne orbitale koje su izgradjene od jedne s i jedne p atomske orbitale (slika 3.4.b). sp-hibridne orbitale grade dve kolinearne veze.

4. Hemijske veze medju molekulima u molekulskim kristalima

-Van-der- Valsova veza

-Vodonična veza

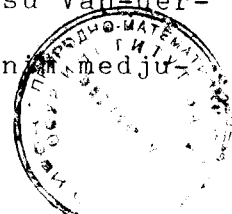
Karakteristika molekulskih kristala, kojima pripadaju ispitivana jedinjenja, je u tome da su kovalentne veze unutar molekula

mного jače od sila između molekula, tako da molekul zadržava svoj identitet u kristalu. U ovim kristalima se javljaju dve osnovne vrste međumolekulskih veza: Van-der-Valsove i vodonične veze.

- Van-der-Valsove međumolekulske sile - uključuju u sebe više vrsta međumolekulskih interakcija. Ukoliko molekuli imaju permanentne dipole, usled elektrostatičke interakcije oni teže da se postave tako da svi dipolni momenti budu usmereni u istom pravcu. Istovremeno, temperaturni efekti se suprotstavljaju ovakvom uređivanju. Raspored dipola usled ova dva efekta se može posmatrati kao posledica jedne rezultujuće interakcije koja se naziva orijentacioni efekat. Dalje, pod dejstvom polja permanentnog dipola dolazi do deformacije elektronskog oblaka okolnim atomima, time do indukovanja dipolnog momenta. Dodatna energija dobijene njihovom interakcijom se naziva deformaciona ili indukciona (Debaj 1920.).

Ova dva efekta nisu mogla da objasne vrednosti energije interakcije kod molekula koji nemaju permanentne dipole. London je 1930. godine dao teoriju u kojoj je posmatrao interakciju između trenutnih dipola kod atoma ili molekula kod kojih je srednja vrednost dipolnog momenta po vremenu jednaka nuli. S obzirom da veličina interakcije zavisi od fazne razlike dva trenutna dipolna momenta ovaj efekat se naziva disperzioni.

Opšta karakteristika sva tri efekta je da energija interakcije opada sa 6-tim stepenom rastojanja. Kod čvrstih tela usled simetrije, orijentacione i indukcionne sile su u znatnom stepenu kompenzovane i po tome se razlikuju od disperzionih sila koje imaju osobinu aditivnosti, tako da su najizraženije. Pri interakciji među molekulima postoji jedno određeno rastojanje pri kojem su Van-der-Valsove privlačne sile kompenzovane kratkodometnim odbojnim silama među-



molekulskim silama druge prirode. Ovo rastojanje se predstavlja kao zbir Van-der-Valsovih radijusa atoma preko kojih molekuli ostvaruju kontakt. Empirijske vrednosti Van-der-Valsovih radijusa pojedinih atoma su tabelisane (tablica 4.1.).

Tablica 4.1. Van der Waalsovi ili međumolekulski radijusi atoma R_w

Atom	R_w (Å)	Atom	R_w (Å)	Atom	R_w (Å)
Ne	1,6	Cl	1,80	Te	2,20
Ar	1,9	Br	1,95	N	1,5
Kr	2,0	J	2,15	P	1,9
Xe	2,2	O	1,40	As	2,0
H	1,18	S	1,85	Sb	2,2
F	1,35	Se	2,00	C	1,68

- Vodonična veza - je drugi tip medjumolekulske veze u molekulskim kristalima. Kod organskih jedinjenja ona se može javiti i unutar molekula. Ona se ostvaruje tako što su dva atoma vezana preko vodonikovog atoma. Vodoničnu vezu između atoma A i B možemo označiti kao A-H...B gde je atom vodonika vezan za atom A kovalentnom vezom. Vodonična veza nastaje samo ako je elektronegativnost atoma A i B velika i obično se javlja između atoma F, O, N, Cl i S, a u molekulskim kristalima se javlja i slaba veza tipa C-H...O.

Vodonična veza najčešće nastaje usled elektrostaticke interakcije između polarnih grupa. Pri formiranju kovalentne veze između vodonika i nekog veoma elektronegativnog atoma A, raspodela elektronske gustine je pomerenjena u stranu atoma A zbog čega nastaje povećanje dipolnog momenta. Drugi elektronegativni atom B se vezuje za atom ili molekul takodje negativnim krajem dipola. Kada se dva dipola približe duž pravca A-H...B, tada nastaje elektrostaticko privlačenje između pozitivnog kraja dipola A-H i negativnog naelektrisanja na atomu B koje je veće ukoliko su naelektrisanja ista. Pri odredjivanju jačina i pravaca vodonične veze, važnu ulogu igraju nepodeljeni parovi elektrona. Elektrostaticka teo-

rija, međutim, ima i neke protivrečnosti, to jest u mnogim slučajevima vodonična veza ima kovalentni karakter. Postoji empirijsko pravilo za utvrđivanje vodonične veze u molekulskim kristalima i ono glasi: Rastojanje između vodonika i bilo kojeg atoma je uvek manje od zbira njihovih Van-der-Valsovih radijusa. Ovo pravilo nam i suštini daje ključ za traganje za vodoničnim vezama.

Vodonična veza može biti:

- Intermolekularna - javlja se između molekula alkohola, karbonskih kiselina i slično
- Intramolekularna - veza u jednom molekulu, u molekulu je vodonikov atom uklješten kao u nekom kompleksu.

TABLICA 4.2.

DUŽINA NAJČEŠĆIH TIPOVA VODONIČNIH VEZA

Tip veze	A...B (teor.)	A...B (eksper.)	H...B (teor.)	H...B (eksper.)
F-H-F	2.7	2.4	2.6	1.2
O-H...O	2.8	2.7	2.6	1.7
O-H...F	2.8	2.7	2.6	1.7
O-H...N	2.9	2.8	2.7	1.9
O-H...Cl	3.2	3.1	3.0	2.2
N-H...O	2.9	2.9	2.6	2.0
N-H...F	2.9	2.8	2.6	1.9
N-H...Cl	3.3	3.3	3.0	2.4
N-H...N	3.0	3.1	2.7	2.2
N-H...S	3.4	3.4	3.1	2.4
C-H...O	3.0	3.2	2.6	2.3

5. Kordinacioni broj i koordinacioni poliedar

Koordinacionim brojem (k.b.) određenog atoma (jona) se naziva broj najbližih susjednih atoma (jona) istog tipa u kristalnoj strukturi. Ako centre ovih najbližih atoma ili jona u mislima spojimo jedne s drugima pravim linijama, to se u opštem slučaju

dobija koordinacioni poliedar (k.p.). Atom, za koga se izgrađuje koordinacioni poliedar se nalazi u centru poliedra (slika 5.2.). Koordinacioni poliedar nije povezan sa spoljašnjim oblikom kristala i ne odgovara mu.

U strukturi dijamanta (slika 5.1, 5.8. i 5.9) broj najbližih susednih atoma je 4 (k.b.=4, k.p.-tetraedar).

U strukturi kamene soli (slika 6.1) k.b.=6. Svaki jon natrijuma okružen je sa šest jona hlora rasporedjenim po vrhovima oktaedra, k.p.=oktaedar - isto takvo okruženje karakteristično je i za jone hlora u odnosu na jone natrijuma.

U strukturi sfalerita ZnS (slika 5.10) joni sumpora, koji okružuju cink i joni cinka, koji okružuju sumpor, raspoređuju se po vrhovima tetraedra: k.b.=4 k.p. - tetraedar.

U strukturi NiAs (slika 5.3.) k.b.=6, no koordinacioni poliedri su: kod nikla k.p. - oktaedar, a kod arsenika - trigonalna prizma.

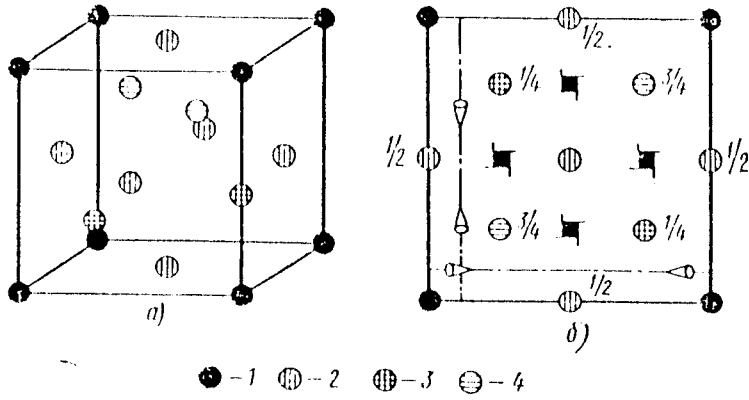
U strukturi $CsCl$ (slika 5.4.) joni cezijuma, koji su okruženi jonima hlora, kao i joni hlora, koji su okruženi jonima cezijuma, su raspoređjeni po vrhovima kocke: k.b.=8 ; k.p. - kocka.

U strukturi fluorita CaF_2 (slika 5.5.) jon kalcijuma je okružen sa 8 jona fluora, a jon fluora sa 4 jona kalcijuma, pa je: k.b. $Ca_F=8$, k.p. - kocka, a k.b. $F_{Ca}=4$, k.p. - tetraedar.

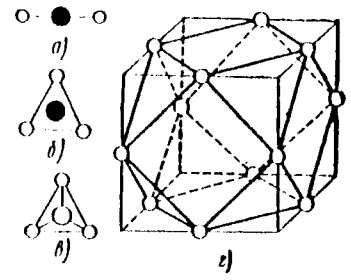
U površinski centriranoj kubnoj strukturi bakra (slika 5.6.): k.b.=12 (ili 8) k.p. - kuboktaedar.

U heksagonalnoj strukturi magnezijuma (slika 5.7.) k.b.=12, k.p. -heksagonalan kao kod kuboktaedra.

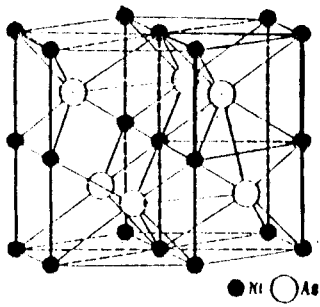
Za metale je karakteristično da je k.b.=12, a za poluprovodničke kristale k.b.=4 ili 6.



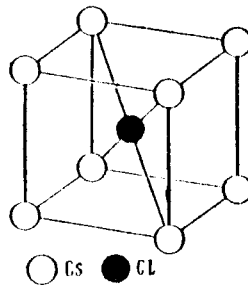
Slika 5.1.



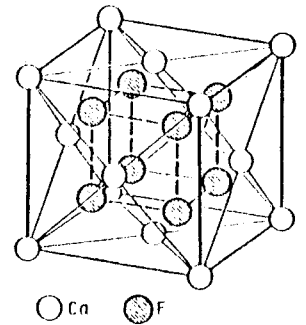
Slika 5.2.



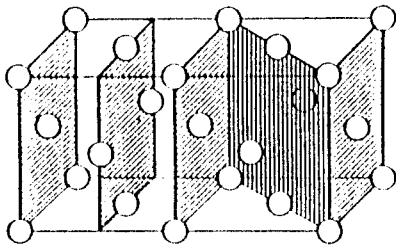
Slika 5.3.



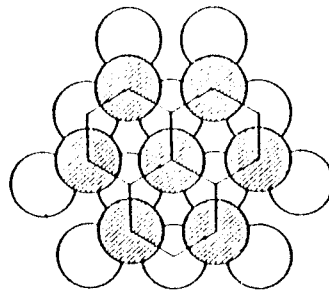
Slika 5.4.



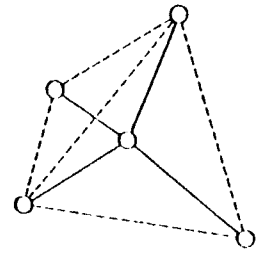
Slika 5.5.



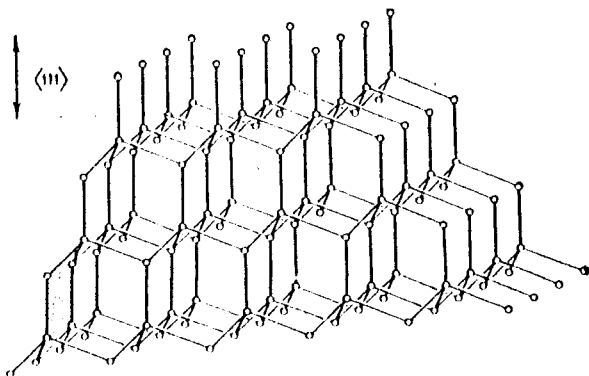
Slika 5.6.



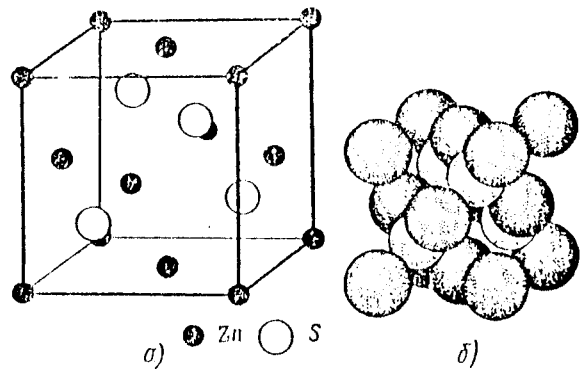
Slika 5.7.



Slika 5.8.



Slika 5.9.



Slika 5.10.

6. Broj atoma u ćeliji. Definicija stehiometrijske formule materije

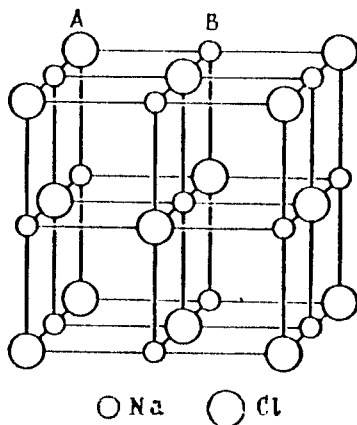
U kristalnoj strukturi pozitivne čestice materije se poklapaju sa čvorovima rešetke ili se čestice raspoređuju oko čvorova u simetričnim grupama. Definicija hemijske (stehiometrijske) formule materije je zasnovana na prebrojavanju broja atoma svake vrste koji dolaze na jednu elementarnu ćeliju.

U strukturi NaCl (slika 6.1.) tipične za jonske kristale tipa AB (gde su A-atomi (joni) jedne vrste, a B-atomi (joni) druge vrste), u izgradnji elementarne ćelije uzimaju učešće 27 atoma obe vrste, od njih 14 atoma A (lopte većeg razmera) i 13 atoma B (manje lopte), no u potpunosti ulazi u rešetku samo jedan atom, koji se nalazi u njenom centru. Atom, koji se nalazi u centru grane elementarne ćelije, pripada istovremeno dvema ćelijama - datoj i njoj susednoj. Zato datoj ćeliji pripada samo polovina tog atoma. U svakom od vrhova ćelije nalazi se istovremeno po 8 atoma, zato datoj ćeliji pripada samo $1/8$ atoma, smeštenih u vrhove. Od svakog atoma, koji se nalazi na rebu ćelije, njoj pripada samo $1/4$. Ako izračunamo zajednički broj atoma, koji dolaze na jednu elementarnu ćeliju NaCl dobijamo:

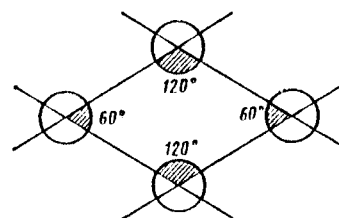
POLOŽAJ ATOMA	ZAPREMINA KOJA ULAZI U ĆELIJU	BROJ ATOMA	UKUPNO NA ĆELIJU DOLAZI
u vrhu	$1/8$	8	1
u sredini rebra	$1/4$	12	3
u centru ivice	$1/2$	6	3
u centru ćelije	1	1	1

I tako na delu ćelije, prikazanom na slici 6.1, dolazi ne 27 atoma, već samo 8 atoma: 4 atoma natrijuma i 4 atoma hlora. Sada se postavlja pitanje: Kako uzimati u obzir broj atoma, koji dolaze na elementarnu ćeliju, ako njeni dvostrani uglovi nisu pravi ?

Razmotrimo horizontalni presek elementarne ćelije heksagonalnog kristala (slika 6.2). Tu su dva tipa dvostranih uglova: 60° i 120° . Dvostrani uglovi od 60° seku od svakog od dva atoma po $1/6$ njegovog dela, a uglovi od 120° - po $1/3$ iz preostala dva atoma. Ukupno 4 atoma smeštenih u vrhovima daju $1/6 + 1/6 + 1/3 + 1/3 = 1$, to jest jedan atom na elementarnu ćeliju. Ovaj rezultat se poklapa sa prethodnim računom za kubnu ćeliju i neslučajno je srednji doprinos svakog od ova četiri atoma takodje jednak jednoj četvrtini, naime $(1/6 + 1/3) : 2 = 1/4$. Očigledno je da uprošćena metoda računa može biti primenjena na ma kojim elementarnim ćelijama.



Slika 6.1.



Slika 6.2.

Broj strukturnih jedinica pokazuje koliko treba uzeti atoma (molekula) datog hemijskog jedinjenja, da bi moglo izgraditi jednu elementarnu ćeliju. Tako, za kristale tipa AB, na primer NaCl (slika 6.1) ma jednu ćeliju dolazi po četiri atoma A i B. Sledeće da je broj strukturnih jedinica $Z=4$. Broj Z je uvek veći od jedinice i može primiti samo celobrojne vrednosti.

Iz navedenih primera sledi definicija stehiometrijske formule materije.

U strukturi CsCl (slika 5.4.), jedan atom Cl se nalazi u centru ćelije, atomi Cs zauzimaju 8 vrhova, to jest na ćeliju dolazi $8 \cdot 1/3 = 1$ atom Cs, znači A:B=1:1, stehiometrijska formula AB (CsCl), Z=2. Kod prostih struktura za potvrdu hemijske formule jedinjenja se mogu koristiti koordinacioni brojevi.

Tako u strukturi NaCl (k.b. $\text{Na}_{\text{Cl}}=6$, k.b. $\text{Cl}_{\text{Na}}=6$), odnos koordinacionih brojeva je 6:6=1:1, što dovodi do stehiometrijske formule AB (NaCl).

U strukturi fluorita (k.b. $\text{Ca}_{\text{F}}=8$, k.b. $\text{F}_{\text{Ca}}=4$), odnos koordinacionih brojeva je 8:4=2:1, a stehiometrijska formula AB_2 (CaF_2).

Po koordinacionim brojevima je pogodno klasifikovati strukture binarnih jedinjenja (AB_1 , AB_2 itd.)

7. Princip gustog pakovanja

7.1. Geometrijski model molekuskog kristala

Tvrdnja da se kristal sastoji od molekula je netačna. Ako se pod pojmom molekul podrazumeva, kao što je to usvojeno u hemiji, najmanja čestica materije odredjenog hemijskog jedinjenja, onda će ta tvrdnja biti pravilna. Ako se pak molekul naziva sistem atoma koji su medjusobno jače povezani, nego sa drugim molekulima, onda to uopšte uzevši, nije tačno. U stvari, u kristalima tipa kuhinjske soli, delić koji se sastoji od jednog atoma natrijuma i jednog atoma hlora, ne može se izdvojiti u kristalu u obliku izolovanog (odvojenog) para. Za slične kristale se kaže da su oni sagradjeni od atoma ili jona.

Medjutim, kristali koji se sastoje od molekula, koji se ističu svojom geometrijskom odvojenošću i snažnim unutarmolekularnim vezama, postoje i čak štaviše, čine veoma rasprostranjenu vrs-

tu kristala. U molekulske kristale ubrajamo ugljovodonike. Rastojanje jednog od drugog hemijski povezanih atoma ugljenika je 1,2 - 1,5 Å, a što se tiče atoma ugljenika susednih molekula, oni se nalaze na rastojanju ne bližem od 3,3 Å. Iz tog opisa je jasno da se svaki molekul kristala može izdvojiti. Nisu potrebni posebni dokazi, da bi smo se uverili da je energija unutarmolekularnih veza atoma suštinski veća od energije medjumolekularnih uzajamnih dejstava. Navedene cifre daju opštu predstavu o razlici izmedju najkraćih unutarmolekularnih i najkraćih medjumolekularnih rastojanja: ona se razlikuju dva-tri puta.

U vrsti molekulskih kristala može se ponovo, rukovodeći se čisto geometrijskim osobinama, izdvojiti velika grupa kristala, čiji su molekuli povezani vodoničnim vezama. Takve veze nastaju u onom slučaju kada molekul sadrži hidrosilne (OH) ili amino (NH) grupe. Ako se jedna od takvih grupa približava drugoj takvoj istoj grupi ili atomu O ili atomu N, onda se obrazuje vodonična veza.

I neorganske materije imaju predstavnike medju molekulskim kristalima. Tu spadaju materije čiji se molekuli sastoje od azota i fosfora, od sumpora i fosfora karbonskih metala, kristali azota i kiseonika su takodje molekulski kristali. Medjutim, sve su to pojedinačni primeri, a pojava malog broja molekulskih neorganskih kristala ne utiče na tačnost izvedene konstatacije o tome da je fizika molekulskih kristala fizika organskih kristala.

Fizičke osobine molekulskih kristala se odredjuju prvenstveno uzajamnim rasporedom molekula, to jest njihovim pakovanjem.

Pretpostavimo da su (recimo pomoću rentgeno-strukturne analize) lokalizovane koordinate svih atoma molekula u odnosu na ose elementarne ćelije kristala. Raspoložujući takvim podacima za

veliki broj organskih kristala, može se preći na istraživanje zakonitosti u pakovanju molekula.

Rezultat rastojanja medju atomima jedne iste hemijske vrste koji pripadaju susednim molekulima, osciluju u neznatnim predelima. Upravo to govori o mogućnosti približne predstave kristala pomoću modela koji se može nazvati geometrijski model. Tom modelu u prvoj aproksimaciji prilazimo na sledeći način: Analiziranjem rastojanja medju atomima najbližih molekula i nalaženjem najkraćih rastojanja medju atomima za sve parove molekula (recimo za molekule koji su povezani translacijom po osi b, po osi c i simetričnom operacijom dvojne spiralne ose u slučaju prostorne grupe P21/a). Sabiramo vrednosti medjumolekulskih radijusa atoma, čiji zbir daje najbolje slaganje sa eksperimentalnim podacima. Ti medjumolekulski radijusi će biti srednji radijusi za datu strukturu. Uz njihovu pomoć ćemo stvoriti geometrijski model molekula. Jasno je da se zbog nepodudarnosti vrednosti srednjih medjumolekulskih radijusa sa stvarnim rastojanjima javlja pakovanje u kome jedni parovi atomi mogu blago da se preklapaju a drugi parovi se neće doticati jedan drugog. Uvek će postojati mogućnost da se napravi idealno pakovanje (to jest takvo kod koga neće biti ni preklapanja molekula, niti rastojanja između njih) neznatnim translatornim premeštanjem molekula.

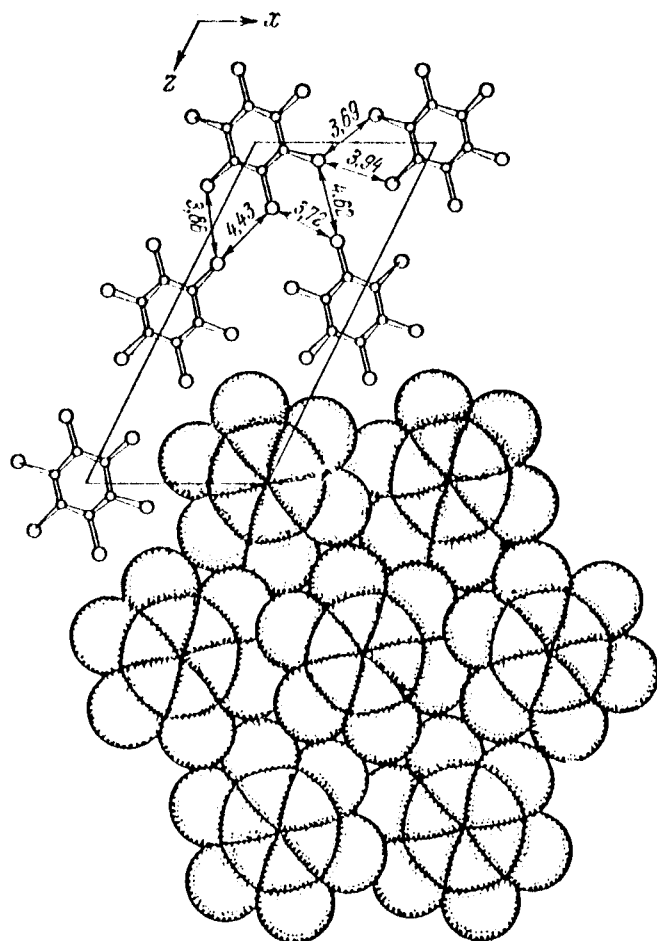
Idealno i realno pakovanje se razlikuju neznatno jedno od drugog. Tako na primer za kristal naftalina idealno pakovanje sa koordinacionim brojem 12 nastaje ako se uzme za ugljenik radijus $1,76 \overset{\circ}{\text{A}}$, a za vodonik $1,18 \overset{\circ}{\text{A}}$. (Primetimo da se srednje vrednosti medjumolekulskih radijusa menjaju, makar i neznatno, od strukture do strukture. Razlike u orijentacijama molekula u idealnoj i realnoj strukturi ne prelaze 2° - 3°).

Zakovitost koju nalazimo razmatrajući pakovanja molekula u kristalima različitih materija se sastoji u sledećem: Struktura organskog kristala se može predstaviti kao čvrsto pakovanje "izbočina" prema "udubljenjima" molekula definisanih medjumolekulskim radijusima. "Izbočine" jednog molekula dospevaju u "udubljenja" susednih, tako da se dobija čvrsto pakovanje molekula sa minimalno mogućim za datu ćeliju, dimenzijama praznina medju njima. Kao jedan prost primer koji pokazuje princip izbočina ka udubljenju može da posluži struktura heksahlorbenzola. U elementarnoj ćeliji ($a=8,08 \text{ \AA}$, $b=3,87 \text{ \AA}$, $c=16,65 \text{ \AA}$, $\beta=117,0^\circ$, fedorovska grupa $P2_1/c$, $Z=2$) ravan molekula heksahlorbenzola je nagnuta prema ravni xOz pod malim uglom (približno 22°), zbog toga se u projekciji na ivicu ac dobro vidi pakovanje molekula (Slika 7.1.).

Još jednom ćemo istaći, što proističe iz analize velikog broja molekulskih struktura, da je pakovanje molekula na principu "izbočina prema udubljenju" opšte pravilo organske hemije kristala.

Zahvaljujući takvom tipu pakovanja, organske strukture obično karakteriše veliki koordinacioni broj. Može se pokazati da se kao najčešći za organske strukture javlja broj 12, redje se susreću strukture sa 10 ili 14 molekula koji se dodiruju.

Takav "modelski" prilaz principima stvaranja organskog kristala je dozvolio Kitajgorodskom još pre više od 20 godina da stvori metod geometrijske analize, uz čiju pomoć je moguće, u svakom slučaju kod odredjenih razmera ćelije, apriorno (to jest pre obavljenog direktnog rentgenostrukturnog ispitivanja) odredjivanje strukture molekulskog kristala.



Slika 7.1.

Projekcija X_0Z strukture heksahlorbenzola

7.2. Koeficijent pakovanja

Po Kitajgorodskom, u molekulskim kristalima postoji tendencija prema gustom pakovanju molekula. Ako ostanemo u okvirima geometrijskog modela, ima smisla ne toliko analiza razlike u rastojanjima, koliko korišćenje srednjih vrednosti za karakteristike gustine pakovanja. Za veću grupu jedinjenja mi možemo koristiti jedne iste medjumolekulske radijuse. Pomoću njih možemo izračunati sopstvenu zapreminu molekula. Iz rentgenskog eksperimenta mi znamo zapreminu, koja dolazi na molekul u kristalu. Deo koji se dobija deljenjem prve zapremine sa drugom naziva se koeficijent molekulskog pakovanja (k).

Kao kriterijum gustine pakovanja molekula uvodimo koeficijent Kitajgorodskog:

$$k = \frac{Zv}{V}$$

gde je: v - zapremina molekula, ako uzmemo u obzir njegov spoljašnji oblik, koji se određuje sferom dejstva susednih atoma

Z - broj molekula u elementarnoj ćeliji,

V - zapremina elementarne ćelije.

Koeficijenti molekulskog pakovanja (k) za nekoliko aromatičnih jedinjenja (po Kitajgorodskom) su navedeni:

<u>Derivati benzola</u>		k			k
Benzol . . .	0,681		α -Naftol . . .	0,714	
α -Rezorcin . . .	0,665		β -Naftol . . .	0,710	
β -Rezorcin . . .	0,678		β -Naftilamin . . .	0,705	
n-Toluidin . . .	0,677		α -Naftilamin . . .	0,680	
n-Hinon . . .	0,693		2,6-Difenilnaftalin . . .	0,668	
n-Dibrombenzol . . .	0,740		2,6-Dioktilnaftalin . . .	0,595	
n-Bromhlorbencol . . .	0,714				
n-Dihlorbenzol . . .	0,687				
Djural . . .	0,704				
 <u>Heterociklična jedinjenja</u>			 <u>Derivati antracena</u>		
	k			k	
Difenil . . .	0,740		Antracen . . .	0,722	
n-Difenilbenzol . . .	0,730		9,10-Dibromantracen . . .	0,773	
Trifenilmetan . . .	0,638		9,10-Dihlorantracen . . .	0,800	
Trifenilbenzol . . .	0,716		9,10-Antrahinon . . .	0,765	
Dibenzil . . .	0,705		1,2-Antrahinon . . .	0,781	
Stilben . . .	0,720		1,4- α -Antrahinon . . .	0,778	
Tolan . . .	0,685		1,4- β -Antrahinon . . .	0,773	
 <u>Derivati naftalina</u>			 <u>Druga heterociklična jedinjenja</u>		
	k			k	
Naftalin . . .	0,702		Fenantren . . .	0,684	
1,2-Naftahinon . . .	0,760		Hrizen . . .	0,737	
1,4-Naftahinon . . .	0,753		Reten . . .	0,760	
2,6-Dimetilnaftalin . . .	0,740		Perilen . . .	0,805	
β -Metilnaftalin . . .	0,712		Koronen . . .	0,726	
			Grafit . . .	0,887	

Iz ovih podataka vidimo da se vrednosti koeficijenta gustine pakovanja menja u granicama 0,6-0,8; minimalna vrednost koeficijenta je kod dioktilnaftalina. Po Kitagajgorodskom, minimalna vrednost koeficijenta ukazuje da je materija u čvrstom agregatnom stanju. Jedinjenja s jako malim vrednostima k obrazuju nekristalne strukture. Molekuli nuklearnih heterocikličnih jedinjenja nisu sposobni da gusto popune elementarnu ćeliju, usled čega oni gube sposobnost prema kristalizaciji. Što je manje simetričan oblik molekula, to je, po pravilu, manji koeficijent pakovanja molekula u kristalu.

Sada ćemo navesti primer, koji pokazuje fizički smisao koeficijenta pakovanja. Moduli sažimanja kristala tolana, dibenzila i stilbena (izmereni u laboratoriji) su: 4,07; 4,54; $6,50 \cdot 10^{10}$ din/cm². Njihovi koeficijenti pakovanja su: 0,685; 0,705 i 0,720; to jest za slične strukture važi pravilo: sažimanje se nalazi u obrnutoj zavisnosti od koeficijenta pakovanja.

Za izračunavanja koeficijenta pakovanja molekula u kristalu je neophodno znati zapreminu samih molekula. Računanje sopstvene zapremine molekula je moguće, ako su poznate vrednosti dužine veza, valentnih uglova i medjumolekulskih rastojanja. Posle toga, pošto su molekuli obavijeni medjumolekulskim radijusima, zapremina molekula se deli na delove (inkremente), koji se unose u opštu zapreminu od strane pojedinih atoma. Znači, inkrement je deo zapremine koji pripada određenoj grupi atoma.

Pri izgradnji, na primer, molekula 4-hlordifenila pre svega (slika 7.2) se iz centra atoma C opisuje deo sfere s radijusom $R_C = 1,8 \text{ \AA}$, a iz centra atoma H - sfera s radijusom $R_H = 1,17 \text{ \AA}$ (razmer je proizvoljan). Sfere se presecaju po krugu, gradjenom tako da kroz njegovu ravan "otseca" te suvišne (nepotrebne) delove

sfere, koji ne učestvuju u spoljašnjem "uobličavanju" molekula. Gotov model molekula 4 - hlordifenila je na slici 7.3.razdeljen na pojedine delove: 9 inkremenata >C-H , 2 inkrementa >C-I jedan inkrement >C-Cl . Takve inkremente zapremine možemo izračunati po formuli:

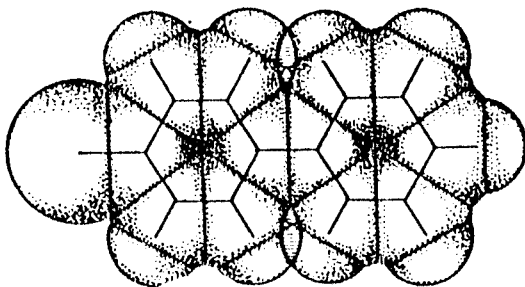
$$\Delta V = \frac{4}{3}\pi R^3 - \sum \frac{1}{3}\pi h_i^2 (3R - h_i)$$

gde je R-medjumolekulski radijus razmatranog atoma

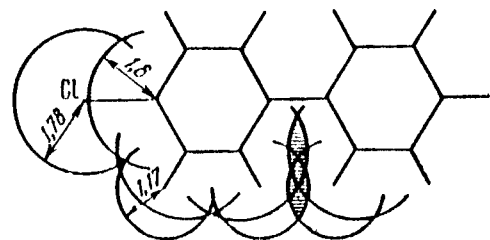
$$h_i = R - \frac{R^2 + d_i^2 - R_i^2}{2d_i}$$

gde su R_i -medjumolekulski radijusi atoma, valentno vezani s razmatranim i koji se nalaze na rastojanju d_i od njega.

Vrednosti inkremenata zapremine nekoliko vezanih atoma, koji se najčešće sreću u molekulima, navedeni su u tablici 7.1. . Oni mogu biti iskorišćeni za izračunavanje koeficijenta pakovanja. Pri izračunavanju sopstvene zapremine molekula pomoću inkremenata uvek treba pamtiti to, da takva šema ne uzima u obzir prostorne prepreke, koje se neretko pojavljuju medju valentno nevezanim atomima jednog molekula (na primer, šrafirani delovi na slici 7.3. odgovaraju prekrivenim sferama atoma vodonika, koje se nalaze u položajima, koje nazivamo hemijskim ortopoložajima).

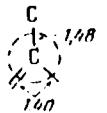
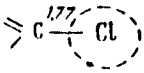
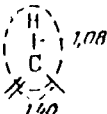
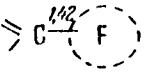

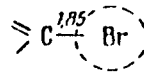


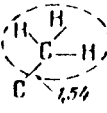
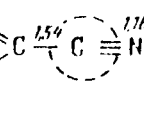
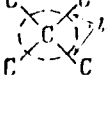
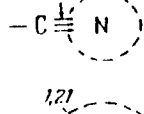
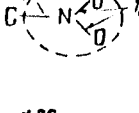
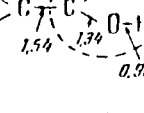
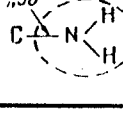
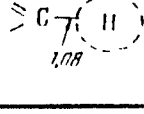


Slika 7.2.



Slika 7.3.

VREDNOSTI INKREMENATA ZAPREMINA NEKOLIKO RASPROSTRANJENIH GRUPA ATOMA ($R_C=1,8$; $R_H=1,17$; $R_{Cl}=1,78 \text{ \AA}$)

	Atom ili at.grupa	$\Delta V, \text{ \AA}^3$	Atom ili atom.grupa	$\Delta V, \text{ \AA}^3$
Aromatični atom ugljenika		8,4		19,9
Grupa C-H (aromatična)		14,7		9,6
Grupa C-H (alifatična)		11,1		26,0
Grupa CH ₂		17,1		13,1
Grupa CH ₃		23,5		5,9
Atom ugljenika u sp ³ hibridizaciji		5,0		10,0
Nitrogrupa		23,0		23,1
Amino-grupa		19,7		2,0

Tablica 7.1.

7.3. Gusto pakovanje i simetrija kristala

Razume se, da razmatranje svih mogućih pakovanja molekula za elementarne ćelije raznih simetrija i raznih veličina, praktično nije ostvarljivo. Međutim, to ne umanjuje tvrdjenje o tome, da realne strukture imaju najčešće gusto pakovanje. Za nekoliko modela molekula možemo izvesti sva moguća pakovanja. Moramo ukazati na to, da među njima ima mali broj pakovanja, koja se razlikuju po gustini. Realno posmatrano, ove strukture se nalaze među najgušćim. Može se utvrditi da se realno pakovanje javlja kao najgušće s tačnošću, bliskom 0,01 za vrednosti koeficijenta pakovanja. Ostvarivanje gustog pakovanja je moguće pri postojanju visokih vrednosti molekulskih koordinacionih brojeva. Ogled pokazuje, da su ovi brojevi kod većine jednaki 12; u nekoliko slučajeva specifičan oblik molekula dozvoljava stvaranje pakovanja visoke gustine s koordinacionim brojevima 10 i konačno, 14.

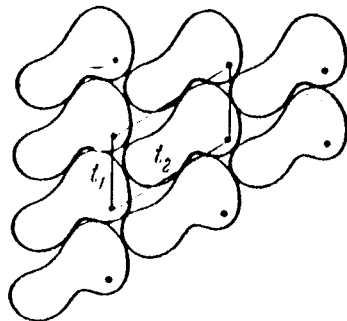
Visok koordinacioni brojevi se mogu javiti pri postojanju odgovarajuće simetrije kod kristala. Kitajgorodski je pokušao da izvede moguće prostorne grupe organskih kristala s tačke gledišta principa gustog pakovanja. Najpogodnije je sve ove prostorne grupe odabirati na sledeći način. Pre svega je bila objašnjena simetrija dvodimenzionalnih slojeva, koja dozvoljava ostvarivanje pakovanja molekula u sloju s koordinacionim brojem 6 pri proizvoljnom nagibu molekula prema osama ćelije sloja. U opštem slučaju, za molekule proizvoljnog oblika, takvih slojeva uvek ima samo dva: sloj, koji se izgrađuje na kosougloj mreži centara inverzije i sloj s pravouglom ćelijom, koji se izgrađuje pomoću translacije i paralelan je njenoj zavrtnjanskoj osi drugog reda. Dalje odabiramo takve prostorne grupe, kod kojih bi bili mogući slični slojevi

i slažemo ih tako, da ukazuju na moguće visoke koordinacione brojeve. Jasno je, na primer, da se slaganje slojeva pomoću ogledalske ravanske simetrije pri tom isključuje. Zadržaćemo se podrobno samo na ravanskom slučaju.

7.4. Najgušće ravanske grupe simetrije

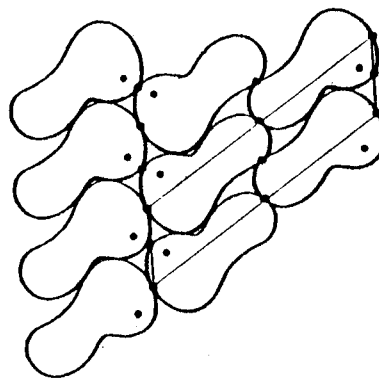
Razmotrićemo mogućnosti pakovanja molekula u nekima od 17 ravanskih grupa simetrije. Ako se dogovori da se ravanski sloj molekula smatra gustim, ako se u njemu ostvaruje koordinacija 6- Svaki molekul se dodiruje sa šest suseda. Nazovimo sloj molekula najgušćim, ako je koordinacija 6 moguća pri ma kojoj orijentaciji molekula u odnosu na osu elementarne ćelije.

Sloj molekula se naziva granično gustim za datu simetriju oblika u sloju, ako je koordinacija 6 moguća pri ma kom nagibu (pri ma kojoj orijentaciji u odnosu na osu elementarne ćelije), zajedničkom s očuvanjem simetrije tog oblika u sloju. Jasno je da zbog opštosti razmatranja oblik molekula uzimamo proizvoljnim.



Slika 7.4.

Gusti sloj simetrije p_1



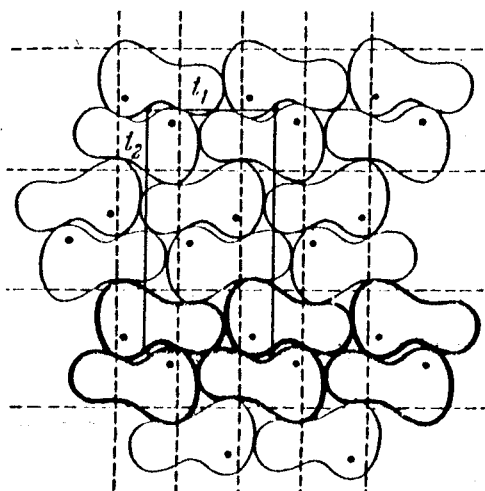
Slika 7.5.

Gusti sloj simetrije p_2

Iz slike 7.4. vidimo da je uvek moguće odabrati translaciju t_1 tako, da je povezivanje molekula, koji dodiruju jedan drugog najviše gusto. Pomoću druge translacije t_2 , nekomplanarne t_1 , moguće je dovesti treći molekul kod prva dva, tako da se on nadje na udubljenju izmedju njih, to jest dodiruje se sa oba. Ukoliko se ne dodaju nikakva ograničenja na translaciju t_1 i t_2 , nema prepreka za izbor elementarne ćelije s minimalnom površinom pri datom obliku molekula.

Tako je, u ravanskoj grupi $p1$ putem odabiranja veličina t_1 i t_2 i ugla izmedju njih moguće obrazovanje najgušćeg sloja pri ma kom obliku molekula.

Prelaz ka centrosimetričnoj grupi $p2$ ne otežava obrazovanje najgušćeg sloja. Doista, translacija t_1 (slika 7.5.) koja povezuje dva čvrsto pripijena molekula, ostaje baš kao i u prethodnom slučaju. Ako menjamo veličinu t_2 i ugao izmedju t_1 i t_2 , uvek možemo rasporediti treći molekul tako, da se on dodiruje s oba početna molekula i vezan je s njima centrom inverzije. Pojavljuje se najgušći sloj s koordinacijom 6 i s centrosimetričnom kosougлом elementarnom ćelijom, koja sadrži dva molekula.

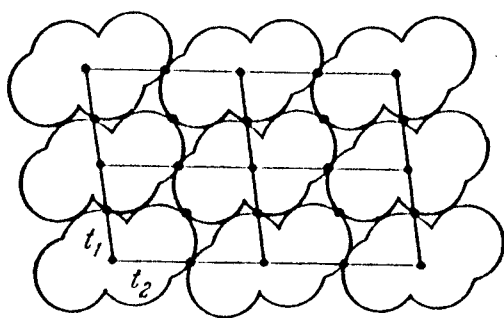


Slika 7.6.

Sloj $p2$ s koordinacijom 6, obrazovan parovima figura, koje su povezane centrima inverzije.

Za centrosimetričnu grupu pgg je pomoću translacije t_1 moguće obrazovati gusto pakovani red takvih parova molekula, koji dolaze u dodir i koji su vezani jedan s drugim centrom inverzije (označen punim linijama na slici 7.6.). U ovoj grupi je koordinatni početak fiksiran - centar inverzije. Ako menjamo veličinu translacije t_2 , ortogonalne u odnosu na t_1 , možemo ortogonalnim dejstvom u odnosu na t_1 liniju klizanja, koja je udaljena od koordinatnog početka na $\frac{1}{4} t_1$, dovesti prema početnom redu sledeći red na taj način da se svaki molekul u njemu dodiruje s dva molekula početnog reda, to jest da bi nastao sloj s koordinacijom 6. Druga linija klizanja, koja je ortogonalna u odnosu na prvu i koja prolazi na rastojanju $\frac{1}{4} t_2$ od centra inverzije, nastaje kao da je izvedena iz zajedničkog dejstva linije centra inverzije i njoj ortogonalne linije klizanja.

Razmotrimo sada moguća pakovanja figura, koje poseduju centar inverzije. U slučaju kosouglove ćelije (ravanska grupa $p2$) sve što je rečeno za slojeve nesimetričnih figura važi i za centrosimetrične figure.



Slika 7.7.

Sloj simetrije $p2$ iz centrosimetričnih figura

Zaista, iz formiranja redova uz pomoć translacije t_1 kod centrosimetričnih figura (slika 7.7.), vidimo da je operacija srednjeg (rasporedjenog medju figurama) centra inverzije identična operaciji translacije t_1 . Prema tome, drugom translacijom t_2 , na ve-

ličinu i pravac koji ne podležu ograničenjima, uvek se uspeva ostvariti dodirivanje date figure. S dvema figurama susednog reda. Koordinacija 6 se tu dostiže bez bilo kakvih napomena.

7.5. Prostorne grupe, pogodne za gusto pakovanje molekula

Kristali nižih simonija, tipični za organska jedinjenja, grade se slaganjem slojeva trodimenzionalnih figura, pri čemu treba postulirati pravilo, da je slaganje najgušće. Ovo pre svega znači nedopustivost slaganja slojeva uz pomoć ogledalske ravnanske simetrije. Najgušće slaganje slojeva može biti ostvareno ili uz pomoć monoklinskog pomeranja (translacije, koju obrazuje proizvoljni ugao s površinom sloja), ili centrima inverzije, ili površinom klizanja, ili zavrtnajskim osama. Izgradnja najgušćeg pakovanja drugim elementima simetrije.

Analiza s ovih pozicija mogućnosti razmeštaja molekula u svakoj fedorovskoj grupi je pokazala, da je za molekule, lišene elemenata simetrije, moguće najgušće pakovanje u prostornim grupama: $P\bar{1}$, $P2_1$, $P2_1/c$, Pca , Pna , $P2_12_12_1$ **).

**) Grupa $P1$ ne spada u ovaj spisak: bez posebnog dokazivanja je jasno da se slučaj paralelnosti svih molekula nalazi u protivrečnosti sa zahtevima gustog pakovanja.

Za centrosimetrične molekule broj takvih grupa je još manji: $P\bar{1}$, $P2_1/c$, $C2/c$ i $Pbca$. U ovim slučajevima koordinacija 6 u sloju je moguća pri ma kojoj uzajamnoj orijentaciji molekula.

Sve nabrojane grupe poseduju sledeće osobenosti: u jednim, drugim ili trećim sistemima ravni se ostvaruju gusti ravnanski slojevi.

Takva ista veza ima mesta medju granično gustim ravanskim slojevima za datu simetriju molekula i granično gustim prostornim grupama. Na primer, ako molekul ima simetriju ose 2 i sačuva je u kristalu, to je granično gusto pakovanje takvih molekula moguće u grupama $C2/c$, $P2_12_12_1$, $Pbcn$. U tablici 7.2. su svedeni svi mogući slučajevi pakovanja, uzimajući u obzir simetriju molekula u kristalu.

Prostorne grupe	Simetrija molekula u kristalu								
	1	2	m	$\bar{1}$	mm	2/m	222	mmm	
Najgušće	$P\bar{1}$ $P2_1$ $P2_1/c$ Pca Pna $P2_12_12_1$	nc	nc	$P\bar{1}$ $P2_1/c$ $C2/c$ $Pbca$	nc	nc	nc	nc	
Granično guste	nc	$C2/c$ $P2_12_12_1$ $Pbcn$	Pmc Cmc $Pnma$	nc	Fmm $Pnma$ $Pnmm$	$C2/m$ $Pbam$ $Cmca$	$C222$ $F222$ $I222$ $Ccca$	$Cmmm$ $Fmmm$ $Immm$	

Tablica 7.2.

Najgušće i granično guste fedorovske grupe za organske kristale

Tih šest prostornih grupa, pokazale su se s tačke gledišta pakovanja najviše pogodnim za molekule, koji zauzimaju u kristalu optimalni položaj i sreću se najčešće medju izučanim strukturama. S tačke gledišta zahteva za gusto pakovanje postaje očigledno upečatljivo preovladavanje prostorne grupe $P2_1/c$. Samo u ovoj grupi postoji mogućnost izgradnje najgušćeg sloja u sve tri koordinatne ravni ćelije.

Broju najgušćih grupa takodje se pridružuju grupe bez centra simetrije $P2_1$ i $P2_12_12_1$.

Ove tri grupe i zauzimaju prvo mesto u statistici prostornih grupa. Ustanovljene strukture koje se raspoređuju u zavis-

nosti od simetrije položaja molekula po najviše verovatnim prostornim grupama, date su u tablici (7.3.) na sledeći način:

Grupa	Z	% strukture	Grupa	Z	% strukture
Necentrosimetrične			Centrosimetrične		
P2 ₁ /c	4(1)	30,2	P2 ₁ /c	2(1)	58,6
P2 ₁ ² ₁ ² ₁	4(1)	12,7	P $\bar{1}$	1($\bar{1}$)	12,7
P2 ₁	2(1)	4,9	Pbca	1($\bar{1}$)	6,1
P1	2(1)	7,1	C2/c	4($\bar{1}$)	5,0
C2/c	4(2)	4,9	P2 ₁ /c	4($\bar{1}$)	3,4
Pbca	8(1)	3,0	C2/m	2(2/m)	2,7
Pnma	4(m)	3,8			
C2/c	8(1)	3,5			

Tablica 7.3.

7.6. USLOVI STABILNOSTI STRUKTURE ORGANSKOG KRISTALA I PRINCIP GUSTOG PAKOVANJA

Pravoj strukturi odgovara minimum slobodne energije. Sada ćemo objasniti zašto je pakovanje molekula u kristalu takvo, a ne neko drugo, to znači da treba pokazati, da sva druga pakovanja koja se razlikuju od realnih, imaju više slobodne energije. Treba, pre svega, da skrenemo pažnju na uticaj kristalnog polja na formulu molekula i na unutarmolekularna kolebanja. Ovi uticaji su u opštem slučaju neznatni.

Ako je zadat uzajamni položaj molekula, to je pri poznatom zakonu uzajamnog dejstva izmedju molekula, moguće naći slobodnu energiju kristala F kao funkciju simetrije i veličine elementarne ćelije, koordinata težišta molekula i ojerovih uglova, koji definišu orijentaciju molekula.

Uslovi stabilnosti strukture - jednačina nulte varijacije slobodne energije, može biti napisana u obliku:

$$dF = dU + dF^{kol} = 0$$

gde je U - energija rešetke. Minimum potencijalne energije uzajamnog dejstva molekula, to jest minimum energije rešetke odgovara najgušćem pakovanju. Minimum kolebajućeg dela energije F^{kol} , koji se definiše uglavnom većim vrednostima entropije, zavisi od slobode kretanja molekula, koja očigledno treba da bude veća pri očuvanju simetrije u kristalu.

Ovo svojstveno shvatanje i jeste obrazloženje pravila izbora prostornih grupa, koje smo razmatrali. Isključenja iz ovih pravila praktično nisu prisutna. Drugim rečima, nama su nepoznate strukture organskih kristala s koeficijentima pakovanja, manjim 0,65-0,70; one se ostvaruju u znatnom broju slučajeva pakovanja, koji prema broju pripadaju najgušćim.

Pri $T=0^{\circ}K$ energija $F^{kol} \approx 0,2$ kkal/mol, a njena varijacija od strukture do strukture ne prevazilazi stote delove kkal/mol. Ukoliko je dubina potencijalne jame mnogo puta veća, to struktura pri apsolutnoj nuli mora odgovarati minimumu energije medjumolekulskog uzajamnog dejstva, to jest stabilna struktura odgovara uslovu:

$$dF = dU = \frac{\partial U}{\partial R_i} dR_i + \frac{\partial U}{\partial \varphi_i} d\varphi_i + \frac{\partial U}{\partial a_i} da_i = 0$$

gde su R_i - radijus-vektori centra molekula, φ_i - ojerovi uglovi i a_i - parametri ćelije.

Potpuna analiza (koja uključuje razmatranje raznih slučajeva simetrije) površine energije od interesa, dozvoljava da razumemo fazni dijagram materije u čvrstom stanju. Zaista, površina energije treba da ima mnoštvo minimuma. Minimumi koji nisu duboki nisu od interesa, pošto se toplotne fluktuacije ne mogu navesti u obrazovanju strukture. Izmedju dubokih minimuma mi odvajamo pre

svega najdublje. Njima odgovara struktura, koja je stabilna pri apsolutnoj nuli.

Ta okolnost, da strukturi odgovara minimum na površini energije, koji se aditivno stvara iz uzajamnog dejstva atoma, navodi nas prema principu gustog pakovanja. Za ovaj prelaz treba samo uvesti dopunsko uprošćenje - predstaviti molekule savršeno pokretnim. Očigledno, u ovom slučaju težnja prema minimumu energije je srazmerna zahtevu za razmeštanjem maksimuma atoma na kraća rastojanja jedan od drugoga.

8. Eksperimentalni rad

Cilj eksperimentalnog rada je da se odredi koeficijent gustog pakovanja 2 molekulska kristala za koja su položaji atoma u molekulu prethodno određeni metodama rešavanja strukture na osnovu izmerenih intenziteta refleksa dobijenih difrakcijom na monokristalnom uzorku.

Za rešavanje strukture ispitivanih kristala se koristi direktna metoda primenom računskog programa SHELX S, a dobijeni položaji atoma su utačnjavani metodom najmanjih kvadrata, korišćenjem računskog programa SHELX 76. Utačnjavanje je vršeno sa različitim težinskim funkcijama u cilju dobijanja što manjeg R-faktora i što manjih standardnih devijacija parametara (parametri su relativne atomske koordinate i anizotropni ili izotropni temperaturni faktori).

Kristali koje smo ispitivali su:

HIDA 2: dimetil - fenilkarbamoilmetil - iminodiacetik acid

HIDA 1: Njegov monometilni estar

8.1. Kristalografski podaci za HIDA 1 i HIDA 2

Monokristalni uzorci ispitivanih jedinjenja su ispitivani metodom difrakcije rentgenskih zraka. Parametri elementarne ćelije su određeni filmskom metodom (korišćeno je CuK_α -zračenje) i potvrđeni merenjima na automatskom četvorokružnom difraktometru (korišćeno je MoK_α -zračenje).

Kristali pripadaju monoklinskom sistemu i istoj prostornoj grupi P21/c (Uslovi pogašenja refleksa su dati u tabeli 8.1.).

Za izračunavanje koeficijenta gustog pakovanja je neophodno odrediti zapreminu koju zauzima jedan molekul u elementarnoj

ćeliji kristala. Ovu zapreminu smo odredili izračunavanjem zapremine elementarne ćelije kristala po formuli:

$$V = a b c \sin \beta$$

i njenim deljenjem sa brojem Z (broj molekula u elementarnoj ćeliji kristala).

Broj stehiometrijskih jedinica u elementarnoj ćeliji kristala se odredjuje na osnovu formule za gustinu kristala:

$$D = \frac{M \cdot 1,66}{V} \cdot Z$$

M-molekulska težina kristala

V-zapremina elementarne ćelije kristala

Pošto su vrednosti za molekulsku težinu kristala - M i zapreminu elementarne ćelije kristala - V poznate, a zna se da Z mora biti ceo broj, njegova vrednost se odredjuje tako da gustina - D bude: $1 < D < 1,6$ što je uobičajeno za organske kristale koji sadrže samo lake atome: C, H, O, N.

Rezultati proračuna su dati u tabeli 8.1.

Tabela 8.1.

	HIDA1	HIDA2
a	15.282 Å	20.288 Å
b	10.174 Å	4.871 Å
c	15.297 Å	15.171 Å
alfa	90°	90°
beta	137.02°	109.90°
gamma	90°	90°
V	1621.6 Å ³	1409.7 Å ³
M(r)	308.33	294.31
Z	4	4
V/Z	405.4 Å ³	352.425 Å ³
Dc	1.263 Mg/m ³	1.387 Mg/m ³
Tačka topljenja	383–386 K	462–463 K
mi	0.89 cm ⁻¹	0.99 cm ⁻¹
lambda	0.7107 Å	0.7107 Å
sistematska pogašenja	0k0 ; k=2n+1 h0l ; l=2n+1	0k0 ; k=2n+1 h0l ; l=2n+1
prostorna grupa	P21/c (RG=14)	P21/c (RG=14)
simetrijska transformacija	X, Y, Z -X:1/2+Y:1/2-Z	X, Y, Z -X:1/2+Y:1/2-Z

8.2. Izračunavanje zapremine molekula računskim programom
MVOL i odredjivanje koeficijenta gustog pakovanja

Molekulska struktura ispitivanih jedinjenja je rešena sa faktorom tačnosti: $R=0,056$ (za HIDU 1) za $N=1648$ refleksa i 216 parametara i $R=0,048$ (za HIDU 2) za $N=1569$ refleksa i 197 parametara.

Na osnovu poznavanja relativnih položaja atoma u elementarnoj ćeliji kristala (tabela 8.2. i 8.3. i slika 8.1.) može se pristupiti proračunu zapremine molekula po Kitajgorodskom. Za ovaj proračun smo koristili računski program MVOL.

U tabeli 8.4. i 8.5. dati su rezultati proračuna zapremine molekula sa atomima vodonika i bez njih za jedinjenje HIDA 1, a u tabeli 8.6. i 8.7. za jedinjenje HIDA 2.

Tabela 8.2.

HIDA 1

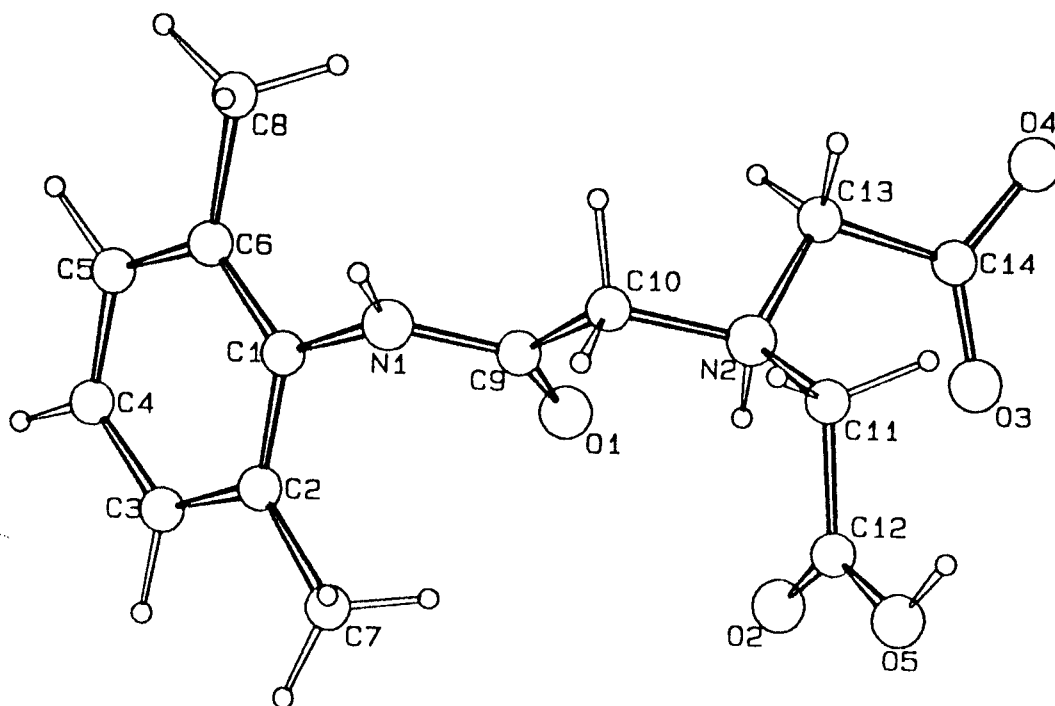
Atom	x/a	y/b	z/c	U or Ueq
O1	6312(3)	4689(3)	6731(3)	57(1)
O2	3833(3)	1251(3)	6442(3)	67(1)
O3	1316(3)	5538(4)	3513(3)	86(1)
O4	685(3)	4559(4)	1835(3)	84(1)
O5	2825(3)	1791(3)	6919(3)	64(1)
N1	5474(4)	2670(4)	6303(4)	53(1)
N2	3180(3)	3584(4)	5151(3)	54(1)
C1	6587(4)	1940(4)	6856(4)	56(1)
C2	7621(5)	1843(5)	8179(5)	69(1)
C3	8671(5)	1135(6)	8665(6)	93(2)
C4	8665(6)	500(7)	7858(7)	105(2)
C5	7632(6)	611(6)	6561(6)	93(2)
C6	6571(5)	1334(5)	6026(5)	67(1)
C7	7608(6)	2517(6)	9049(5)	97(2)
C8	5444(6)	1475(6)	4592(6)	86(2)
C9	5424(4)	3957(4)	6310(4)	47(1)
C10	4185(4)	4541(4)	5758(4)	56(1)
C11	2745(4)	3331(5)	5717(4)	60(1)
C12	3210(4)	2036(4)	6391(4)	48(1)
C13	2243(4)	3462(5)	3779(4)	58(1)
C14	1385(4)	4649(5)	3069(4)	60(1)
C15	-134(6)	5693(7)	1065(6)	115(2)
H55	263(6)	242(6)	699(6)	
H1	489(4)	224(4)	608(4)	
H3	950(1)	107(1)	969(1)	
H4	949(1)	-7(1)	826(1)	
H5	763(1)	11(1)	594(1)	
H7A	849(1)	233(1)	1004(1)	
H7B	681(1)	215(1)	884(1)	
H7C	750(1)	356(1)	887(1)	
H8A	453(6)	105(6)	423(5)	
H8B	547(6)	65(6)	419(6)	
H8C	533(6)	238(6)	430(6)	
H10A	385(0)	527(0)	505(0)	
H10B	439(0)	501(0)	653(0)	
H11A	310(0)	410(1)	640(0)	
H11B	171(0)	334(1)	497(0)	
H13A	273(0)	331(1)	352(0)	
H13B	165(0)	262(1)	349(0)	
H15A	-67(1)	553(1)	8(1)	
H15B	46(1)	656(1)	143(1)	
H15C	-79(1)	583(1)	112(1)	

Tabela 8.3.

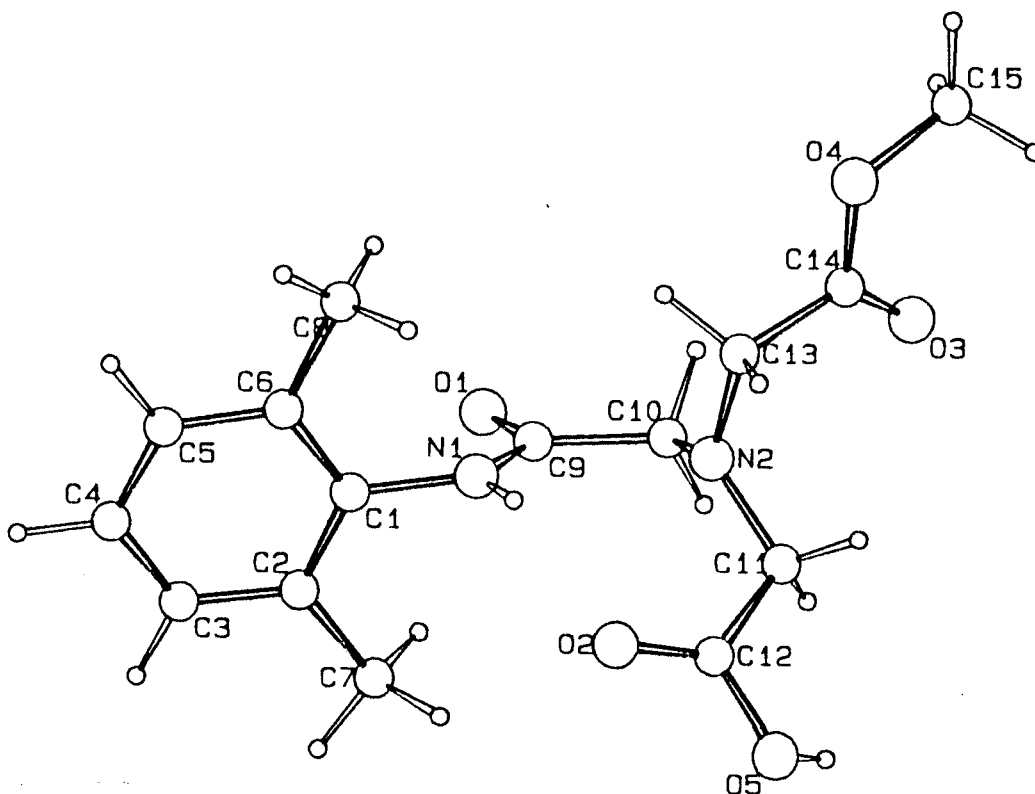
HIDA 2

Atom	x/a	y/b	z/c	U or Ueq
O1	2680(1)	-2160(5)	3388(2)	38(1)
O2	3162(1)	-1271(6)	1501(2)	53(1)
O3	4581(1)	151(5)	3232(2)	36(1)
O4	5439(1)	-1649(6)	4441(2)	42(1)
O5	3715(2)	-3098(6)	618(2)	50(1)
N1	2178(1)	-6289(6)	3467(2)	36(1)
N2	3763(1)	-4248(6)	2996(2)	29(1)
C1	1607(2)	-5305(8)	3729(3)	35(1)
C6	1563(2)	-6196(8)	4576(3)	40(1)
C3	601(2)	-2485(10)	3455(4)	60(1)
C4	563(2)	-3281(11)	4303(4)	64(1)
C5	1029(2)	-5156(10)	4852(3)	56(1)
C2	1123(2)	-3489(9)	3141(3)	43(1)
C7	1126(2)	-2735(11)	2187(3)	63(1)
C8	2075(2)	-8246(9)	5181(3)	53(1)
C9	2670(2)	-4668(8)	3339(3)	34(1)
C10	3225(2)	-6229(8)	3088(3)	43(1)
C11	3976(2)	-4826(7)	2160(2)	29(1)
C12	3577(2)	-2890(8)	1377(3)	36(1)
C13	4372(2)	-4020(7)	3888(2)	33(1)
C14	4827(2)	-1594(7)	3840(2)	30(1)
H20	349(2)	-266(11)	279(3)	
H55	410(2)	-436(11)	64(3)	
H1	222(0)	-827(0)	344(0)	
H3	22(0)	-106(1)	302(0)	
H4	16(0)	-242(1)	454(0)	
H5	98(0)	-583(1)	550(0)	
H7A	67(0)	-164(0)	184(0)	
H7B	158(0)	-192(0)	224(0)	
H7C	120(0)	-458(0)	181(0)	
H8A	261(0)	-754(0)	537(0)	
H8B	192(0)	-853(0)	584(0)	
H8C	206(0)	-1009(0)	470(0)	
H10A	299(0)	-730(1)	243(0)	
H10B	348(0)	-769(1)	363(0)	
H11A	453(0)	-450(1)	234(0)	
H11B	385(0)	-693(1)	194(0)	
H13A	419(0)	-376(1)	447(0)	
H13B	468(0)	-588(1)	399(0)	

Slika 8.1.



HIDA2 C14-H18-N2-O5 (RG=14)



HIDA1. C15-H20-N2-O5 (RG=14)

=====

Input file: MVOL.INP

FILE HIDA1, C15-H20-N2-O5 (RG=14)

atomic radii (A) used in this calculation

C	1.68
O	1.40
N	1.50
H	1.18

DEL = .125

unit cell:

a = 15.282	alfa = 90.00	
b = 10.174	beta = 137.02	
c = 15.297	gamma = 90.00	Volume = 2378.36

orthogonalized Coordinates

Atom	XO	YO	ZO	TYPE	RADIUS
1. O1	2.1129	4.7701	7.0191	O	1.400
2. O2	-1.3517	1.2723	6.7176	O	1.400
3. O3	-1.9205	5.6342	3.6636	O	1.400
4. O4	-1.0061	4.6387	1.9134	O	1.400
5. O5	-3.4257	1.8217	7.2155	O	1.400
6. H55	-3.8068	2.4650	7.2886	H	1.180
7. N1	1.3108	2.7169	6.5735	N	1.500
8. H1	.6701	2.2761	6.3426	H	1.180
9. N2	-.9053	3.6467	5.3722	N	1.500
10. C1	2.3933	1.9739	7.1496	C	1.680
11. C2	2.4927	1.8754	8.5299	C	1.680
12. C3	3.5533	1.1543	9.0365	C	1.680
13. H3	3.6789	1.0838	10.1069	H	1.180
14. C4	4.4475	.5090	8.1950	C	1.680
15. H4	5.2602	-.0680	8.6109	H	1.180
16. C5	4.3199	.6217	6.8426	C	1.680
17. H5	5.0162	.1144	6.1914	H	1.180
18. C6	3.2985	1.3571	6.2840	C	1.680
19. C7	1.5005	2.5603	9.4363	C	1.680
20. H7A	1.7399	2.3655	10.4713	H	1.180
21. H7B	.5125	2.1826	9.2181	H	1.180
22. H7C	1.5274	3.6246	9.2548	H	1.180
23. C8	3.1795	1.5007	4.7892	C	1.680
24. H8A	2.1967	1.0732	4.4109	H	1.180
25. H8B	3.6779	.6656	4.3676	H	1.180
26. H8C	3.3287	2.4219	4.4837	H	1.180
27. C9	1.2275	4.0261	6.5805	C	1.680
28. C10	-.0480	4.6201	6.0052	C	1.680
29. H10A	.2267	5.3624	5.2703	H	1.180
30. H10B	-.5985	5.0923	6.8055	H	1.180
31. C11	-2.2030	3.3890	5.9624	C	1.680
32. H11A	-2.4204	4.1709	6.6748	H	1.180
33. H11B	-2.9456	3.3997	5.1782	H	1.180
34. C12	-2.2471	2.0715	6.6651	C	1.680
35. C13	-.8012	3.5220	3.9406	C	1.680
36. H13A	.2343	3.3674	3.6753	H	1.180
37. H13B	-1.3832	2.6653	3.6344	H	1.180
38. C14	-1.3169	4.7298	3.2002	C	1.680
39. C15	-1.3968	5.7921	1.1110	C	1.680
40. H15A	-1.1085	5.6283	.0831	H	1.180
41. H15B	-.8974	6.6718	1.4892	H	1.180
42. H15C	-2.4660	5.9331	1.1669	H	1.180

Volume of molecule = 262.7 A³

Elapsed time: .83 min(s).

VOL (0.0.2)

=====

Input file: MVOL.INP

FILE HIDA1, C15-H20-N2-O5 (RG=14)

atomic radii (A) used in this calculation

C	1.68
O	1.40
N	1.50
H	1.18

DEL = .125

unit cell:

a = 15.282	alfa = 90.00
b = 10.174	beta = 137.02
c = 15.297	gamma = 90.00

Volume = 2378.36

orthogonalized Coordinates

Atom	XO	YO	ZO	TYPE	RADIUS
1. O1	2.1129	4.7701	7.0191	O	1.400
2. O2	-1.3517	1.2723	6.7176	O	1.400
3. O3	-1.9205	5.6342	3.6636	O	1.400
4. O4	-1.0061	4.6387	1.9134	O	1.400
5. O5	-3.4257	1.8217	7.2155	O	1.400
6. N1	1.3108	2.7169	6.5735	N	1.500
7. N2	-.9053	3.6467	5.3722	N	1.500
8. C1	2.3933	1.9739	7.1496	C	1.680
9. C2	2.4927	1.8754	8.5299	C	1.680
10. C3	3.5533	1.1543	9.0365	C	1.680
11. C4	4.4475	.5090	8.1950	C	1.680
12. C5	4.3199	.6217	6.8426	C	1.680
13. C6	3.2985	1.3571	6.2840	C	1.680
14. C7	1.5005	2.5603	9.4363	C	1.680
15. C8	3.1795	1.5007	4.7892	C	1.680
16. C9	1.2275	4.0261	6.5805	C	1.680
17. C10	-.0480	4.6201	6.0052	C	1.680
18. C11	-2.2030	3.3890	5.9624	C	1.680
19. C12	-2.2471	2.0715	6.6651	C	1.680
20. C13	-.8012	3.5220	3.9406	C	1.680
21. C14	-1.3169	4.7298	3.2002	C	1.680
22. C15	-1.3968	5.7921	1.1110	C	1.680

Volume of molecule = 227.5 A**3

Elapsed time: .45 min(s).

MVOL (0.0.2)

=====

Input file: MVOL.INP

TITLE HIDA2,C14-H18-N2-O5

Atomic radii (A) used in this calculation

C	1.68
O	1.40
N	1.50
H	1.18

DEL = .125

Unit cell:

a = 20.288	alfa = 90.00	
b = 4.871	beta = 109.90	
c = 15.171	gamma = 90.00	Volume = 1499.24

Orthogonalized Coordinates

Atom	XO	YO	ZO	TYPE	RADIUS
1. O1	3.6877	3.8189	4.8330	O	1.400
2. O2	5.6400	4.2519	2.1412	O	1.400
3. O3	7.6250	4.9446	4.6105	O	1.400
4. O4	8.7414	4.0678	6.3351	O	1.400
5. O5	7.2179	3.3620	.8816	O	1.400
6. HA	5.6413	3.5743	3.9814	H	1.180
7. HB	7.9881	2.7477	.9172	H	1.180
8. N1	2.6284	1.8076	4.9457	N	1.500
9. H1	2.7179	.8451	4.9115	H	1.180
10. N2	6.0873	2.8018	4.2738	N	1.500
11. C1	1.3347	2.2869	5.3195	C	1.680
12. C6	.8080	1.8529	6.5277	C	1.680
13. C3	-.5648	3.6606	4.9286	C	1.680
14. H3	-1.1137	4.3542	4.3095	H	1.180
15. C4	-1.0798	3.2728	6.1383	C	1.680
16. H4	-2.0132	3.6947	6.4806	H	1.180
17. C5	-.4179	2.3600	6.9214	C	1.680
18. H5	-.8596	2.0302	7.8501	H	1.180
19. C2	.6564	3.1715	4.4807	C	1.680
20. C7	1.1551	3.5388	3.1198	C	1.680
21. H7A	.4142	4.0731	2.6219	H	1.180
22. H7B	2.0585	3.9377	3.1911	H	1.180
23. H7C	1.4928	2.6406	2.5791	H	1.180
24. C8	1.5343	.8549	7.3908	C	1.680
25. H8A	2.5202	1.2002	7.6547	H	1.180
26. H8B	.8887	.7151	8.3280	H	1.180
27. H8C	1.7523	.0443	6.7046	H	1.180
28. C9	3.6927	2.5972	4.7631	C	1.680
29. C10	4.9462	1.8369	4.4051	C	1.680
30. H10A	4.8036	1.3142	3.4707	H	1.180
31. H10B	5.1776	1.1252	5.1839	H	1.180
32. C11	6.9511	2.5203	3.0813	C	1.680
33. H11A	7.9872	2.5805	3.3409	H	1.180
34. H11B	6.8142	1.4964	2.7546	H	1.180
35. C12	6.5459	3.4633	1.9643	C	1.680
36. C13	6.8622	2.9129	5.5463	C	1.680
37. H13A	6.1323	3.0413	6.3755	H	1.180
38. H13B	7.4324	2.0073	5.6861	H	1.180
39. C14	7.8101	4.0946	5.4773	C	1.680

Volume of molecule = 246.8 A**3

Elapsed time: .82 min(s)

MVOL (0.0.2)

=====

Input file: MVOL.INP

TITLE HIDA2, C14-H18-N2-O5

Atomic radii (A) used in this calculation

C	1.68
O	1.40
N	1.50
H	1.18

DEL = .125

Unit cell:

a = 20.288	alfa = 90.00	
b = 4.871	beta = 109.90	
c = 15.171	gamma = 90.00	Volume = 1499.24

Orthogonalized Coordinates

Atom	XO	YO	ZO	TYPE	RADIUS
1. O1	3.6877	3.8189	4.8330	O	1.400
2. O2	5.6400	4.2519	2.1412	O	1.400
3. O3	7.6250	4.9446	4.6105	O	1.400
4. O4	8.7414	4.0678	6.3351	O	1.400
5. O5	7.2179	3.3620	.8816	O	1.400
6. N1	2.6284	1.8076	4.9457	N	1.500
7. N2	6.0873	2.8018	4.2738	N	1.500
8. C1	1.3347	2.2869	5.3195	C	1.680
9. C6	.8080	1.8529	6.5277	C	1.680
10. C3	-.5648	3.6606	4.9286	C	1.680
11. C4	-1.0798	3.2728	6.1383	C	1.680
12. C5	-.4179	2.3600	6.9214	C	1.680
13. C2	.6564	3.1715	4.4807	C	1.680
14. C7	1.1551	3.5388	3.1198	C	1.680
15. C8	1.5343	.8549	7.3908	C	1.680
16. C9	3.6927	2.5972	4.7631	C	1.680
17. C10	4.9462	1.8369	4.4051	C	1.680
18. C11	6.9511	2.5203	3.0813	C	1.680
19. C12	6.5459	3.4633	1.9643	C	1.680
20. C13	6.8622	2.9129	5.5463	C	1.680
21. C14	7.8101	4.0946	5.4778	C	1.680

Volume of molecule = 213.8 A**3

Elapsed time: .43 min(s).

Izvršena je analiza uticaja parametra rezolucije (DEL) na vrednost izračunate zapremine (tabela 8.8) i utvrđeno je da se može prihvatiti optimalna vrednost DEL=0,125. U tabeli(8.8) je ujedno dato i vreme trajanja proračuna, koje linearno raste sa povećanjem parametra rezolucije, ali nije naročito značajno s obzirom na red veličine trajanja (0,06-5,19 min.).

Tabela 8.8.

HIDA1

DEL	t[min]	$V\bar{A}^3$	k	t' [min]	$V\bar{A}^3$	k'
0.500	0.06	261.9	0.646	0.03	226.2	0.558
0.400	0.09	262.0	0.646	0.05	224.6	0.554
0.300	0.16	263.3	0.649	0.08	225.8	0.557
0.200	0.34	263.2	0.649	0.18	227.2	0.560
0.150	0.59	263.0	0.649	0.31	228.0	0.562
0.125	0.83	262.7	0.648	0.45	227.5	0.561
0.100	1.30	262.9	0.648	0.70	227.6	0.561
0.075	2.31	263.0	0.649	1.24	227.7	0.562
0.050	5.19	263.0	0.649	2.81	227.7	0.562

HIDA2

DEL	t[min]	$V\bar{A}^3$	k	t' [min]	$V\bar{A}^3$	k'
0.500	0.06	246.8	0.700	0.03	213.5	0.606
0.400	0.09	245.7	0.697	0.04	211.7	0.601
0.300	0.15	247.2	0.701	0.08	212.5	0.603
0.200	0.33	247.5	0.702	0.17	213.8	0.607
0.150	0.58	247.0	0.700	0.31	214.2	0.608
0.125	0.82	246.8	0.700	0.43	213.8	0.607
0.100	1.28	247.0	0.700	0.68	214.0	0.607
0.075	2.27	247.0	0.700	1.21	214.0	0.607
0.050	5.11	247.0	0.700	2.73	214.1	0.607

Vrednost koeficijenta gustog pakovanja je izračunata po formuli:

$$k = \frac{V_{mol.}}{\left(\frac{V_{e.c.}}{Z}\right)} = \frac{V_{mol.}}{V_{e.c.}} \cdot Z$$

za različite izračunate vrednosti zapremine molekula sa vodonikom- V i bez vodonika- V' .

Rezultati su takodje dati u tabeli 8.8.

S obzirom da smo zaključili da je optimalna rezolucija $DEL=0,125$ možemo reći da je koeficijent gustog pakovanja za HIDU 1: $k=0,648$ sa vodonikom i $k'=0,561$ bez vodonika, a za HIDU 2: $k=0,700$ sa vodonikom i $k'=0,607$ bez vodonika.

Da bi utvrdili zašto je došlo do razlike u koeficijentu pakovanja, izvršićemo analizu pakovanja ispitujući, pre svega, prirodu medjumolekulskih kontakata u kristalu.

8.3. Analiza medjumolekulskih kontakata

Korišćenjem računskog programa CSU izračunate su moguće vodonične veze u ispitivanim jedinjenjima. Uzimajući u obzir kriterijume za formiranje vodoničnih veza, a to su:

- Rastojanje između vodonika i bilo kojeg atoma je uvek manje od zbira njihovih Van-der-Valsovih radijusa

- Drugi kriterijum je ugao između vodonika i atoma koji čine vodoničnu vezu:

$$135^\circ < (X-H\dots Y) < 180^\circ$$

Utvrđeno je da u jedinjenju HIDA 1 ne postoje jače medjumolekulske vodonične veze, osim slabih C-H...O kontakata, ali zato postoje jake unutarmolekulske vodonične veze. Njihov tip

i dužina date su u tabeli 8.9.

U jedinjenju HIDA 2 nadjene su jake medjumolekulske vodonične veze, date takodje u tabeli 8.9.

Tabela 8.9.

HIDA1

Tip vodonične veze	Dužina veze $\langle \Delta \rangle$			$\angle (X-H..Y)$	Simetrija
	X-H	H..Y	X..Y		
X-H..Y	X-H	H..Y	X..Y		
N1-H1...02	0.812 (58)	2.288 (74)	3.033 (9)	152.8 (52)	0=X;Y;Z
N1-H1...N2	0.812 (58)	2.299 (50)	2.687 (7)	110.0 (46)	0=X;Y;Z
C7-H7C...01	1.078 (12)	2.575 (13)	3.392 (8)	126.6 (10)	0=X;Y;Z
C4-H4...03	1.081 (16)	2.566 (19)	3.549 (12)	150.7 (11)	1=1+X;1/2-Y;1/2+Z
C7-H7A...03	1.078 (10)	2.711 (16)	3.420 (9)	123.0 (10)	2=1-X;-1/2+Y;1/2+1-Z
C8-H8B...02	1.058 (86)	2.705 (95)	3.738 (10)	165.2 (62)	3=1-X;-Y;1-Z
C10-H10A...01	1.083 (5)	2.549 (6)	3.385 (9)	133.2 (3)	4=1-X;1-Y;1-Z
C10-H10B...02	1.086 (6)	2.503 (3)	3.401 (5)	139.3 (3)	5=1-X;1/2+Y;1/2+1-Z
C13-H13A...01	1.080 (8)	2.694 (9)	3.398 (9)	122.4 (5)	4=1-X;1-Y;1-Z
C13-H13A...05	1.080 (8)	2.559 (6)	3.557 (10)	153.3 (5)	6=X;1/2-Y;-1/2+Z
C15-H15...05	1.078 (16)	2.666 (9)	3.396 (6)	124.5 (10)	7=-X;1/2+Y;-1/2-Z

HIDA2

Tip vodonične veze	Dužina veze $\langle \Delta \rangle$			$\angle (X-H..Y)$	Simetrija
	X-H	H..Y	X..Y		
X-H..Y	X-H	H..Y	X..Y		
N2-H20...01	0.941 (49)	2.144 (49)	2.666 (4)	113.7 (36)	0=X;Y;Z
N2-H20...02	0.941 (49)	1.959 (44)	2.617 (4)	125.2 (38)	0=X;Y;Z
O5-H55...03	0.986 (47)	2.651 (35)	3.408 (4)	133.8 (35)	1=1-X;-1/2+Y;1/2-Z
O5-H55...04	0.986 (47)	1.487 (50)	2.460 (5)	168.1 (45)	2=1-X;-1/2+Y;1/2-Z
N1-H1...01	0.971 (6)	2.125 (5)	3.052 (4)	159.0 (3)	4=X;-1+Y;Z
C7-H7B...01	0.981 (5)	2.920 (2)	3.071 (4)	132.7 (4)	0=X;Y;Z
C8-H8A...02	1.080 (4)	2.517 (5)	3.273 (5)	126.1 (3)	5=X;-1/2-Y;1/2+Z
C10-H10A...02	1.083 (5)	2.487 (5)	3.411 (5)	142.6 (3)	6=X;-1+Y;Z
C10-H10B...01	1.077 (5)	2.665 (5)	3.181 (5)	108.8 (3)	4=X;-1+Y;Z
C10-H10B...03	1.077 (5)	2.716 (3)	3.212 (5)	107.7 (3)	7=X;-1+Y;Z
C11-H11A...03	1.074 (4)	2.258 (3)	3.180 (5)	142.6 (3)	1=1-X;-1/2+Y;1/2-Z
C11-H11B...02	1.081 (6)	2.496 (5)	3.530 (5)	159.6 (3)	6=X;-1+Y;Z
C11-H11B...03	1.081 (6)	2.467 (4)	2.963 (4)	106.6 (3)	7=X;-1+Y;Z
C13-H13A...04	1.074 (4)	2.729 (5)	3.219 (5)	107.4 (3)	8=1-X;-1-Y;1-Z
C13-H13A...05	1.074 (4)	2.434 (4)	3.480 (6)	164.3 (3)	9=X;-1/2-Y;1/2+Z
C13-H13B...03	1.081 (5)	2.223 (5)	3.085 (5)	135.1 (3)	7=X;-1+Y;Z
C13-H13B...04	1.081 (5)	2.750 (4)	3.219 (5)	105.9 (3)	8=1-X;-1-Y;1-Z

Kod HIDE 2 se može uočiti da je vodonična veza O5-H55... O4 izrazito kratka, što se može pripisati jonskom karakteru O4 atoma, koji predstavlja centar negativnog naelektrisanja molekula. Atom N2 ima vezan vodonik H20, što je potvrđeno u diferentnoj Furije-mapi, a što ukazuje da je taj atom centar pozitivnog naelektrisanja.

Iz tabele 8.9. se može videti da neke od navedenih veza nisu vodonične, jer ne zadovoljavaju jedan od navedenih kriterijuma za vodonične veze, već su to slabi medjumolekulski kontakti, odnosno Van-der-Valsovi kontakti.

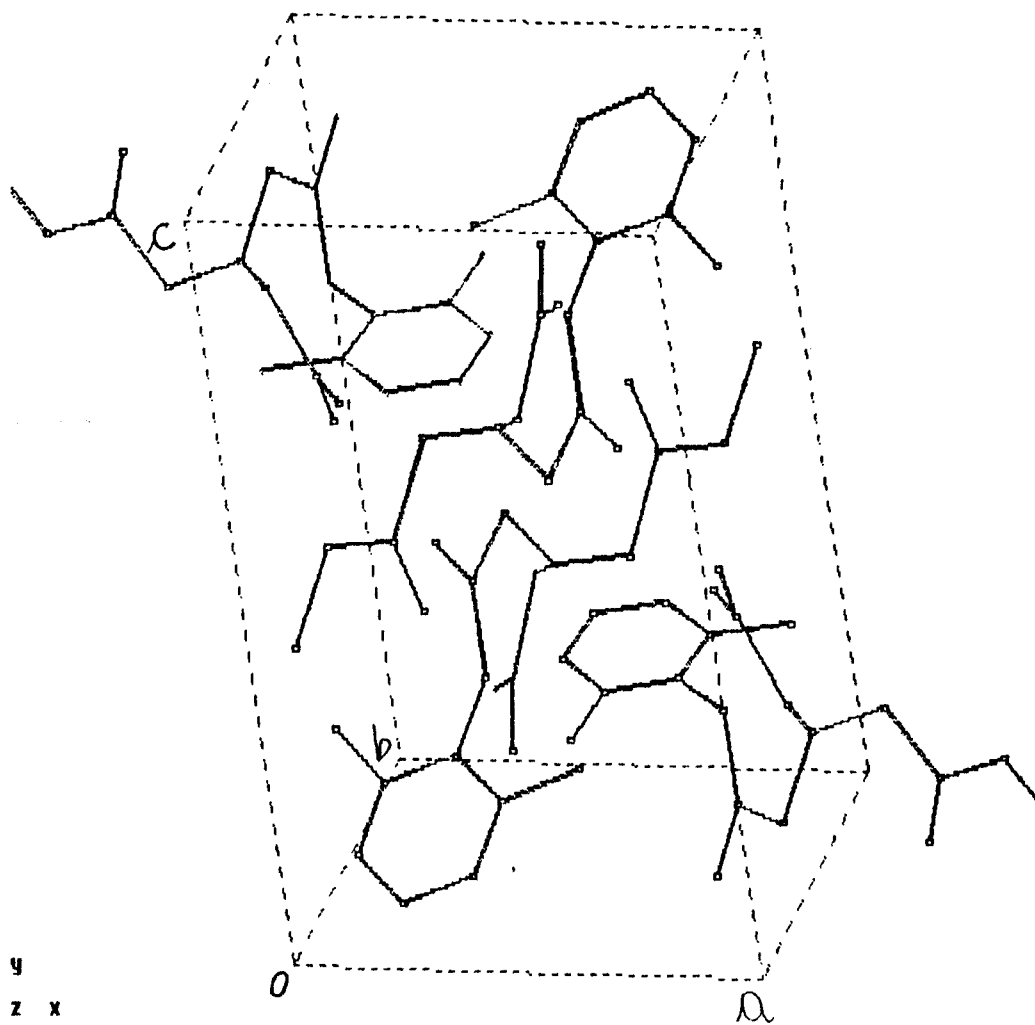
Iz analize rasporeda vodoničnih veza, koji se može videti na slici 8.2. i 8.3, može se zaključiti da one utiču na formaciju molekula, a samim tim i na njihovo pakovanje.

Slika 8.3. prikazuje pakovanje molekula u elementarnoj ćeliji kristala HIDA 2 sa vodoncima.

Slika 8.2. prikazuje pakovanje molekula u elementarnoj ćeliji kristala HIDA 1 bez vodonika.

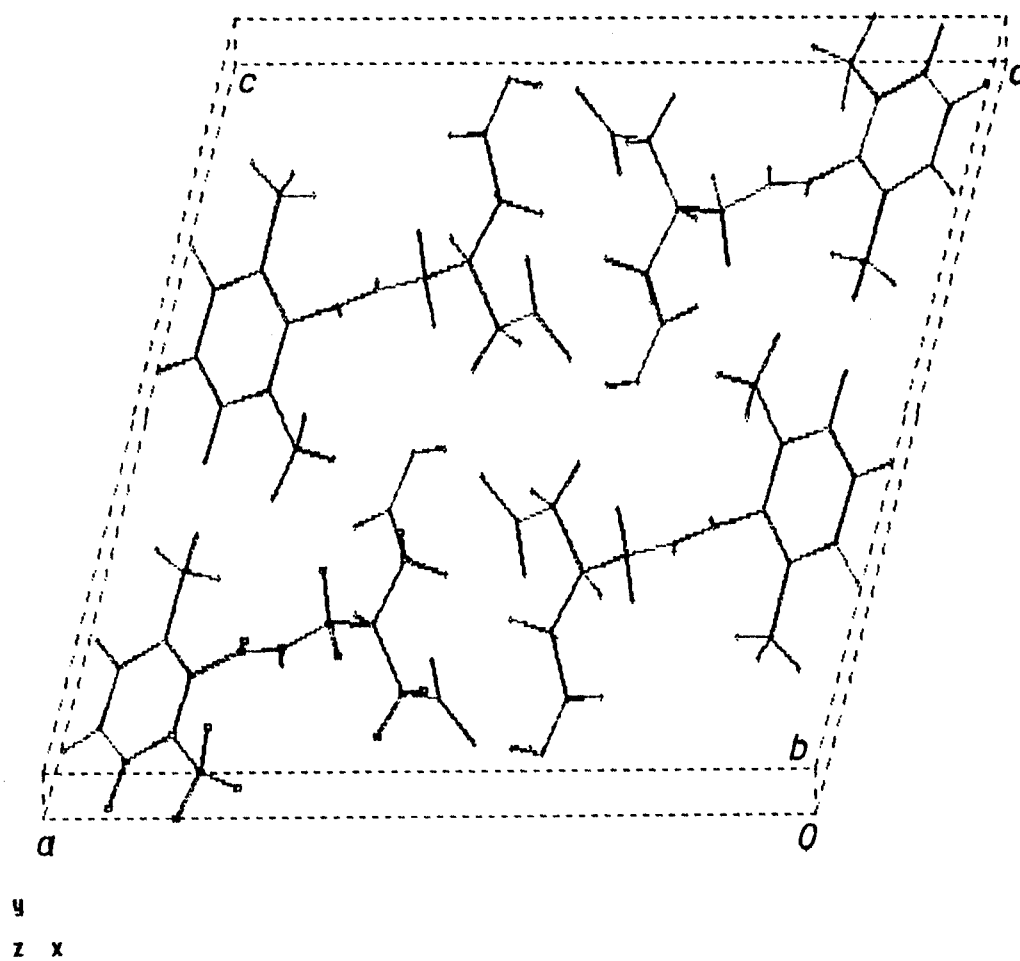
Slika 8.2.

HIDA1 File (c:BRANKA1 .MOL)



Slika 8.3.

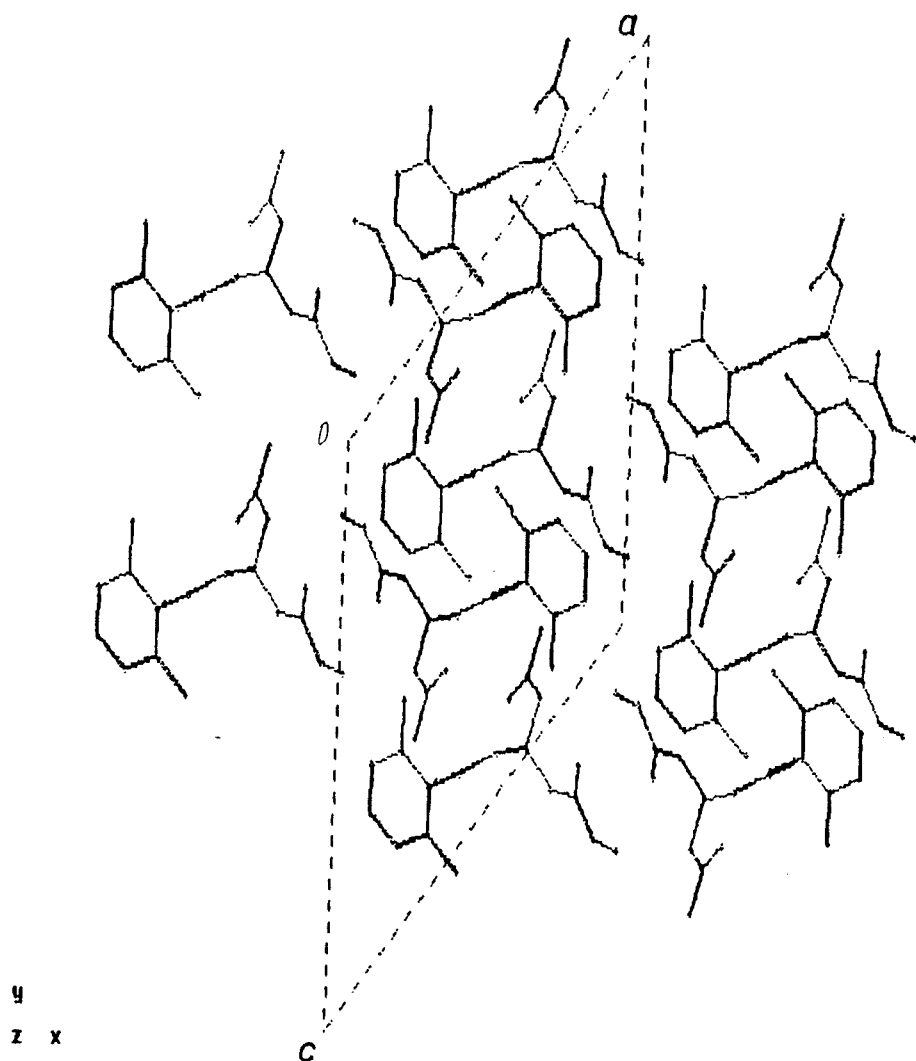
HIDA2 File (c:BRANKA2 .MOL)



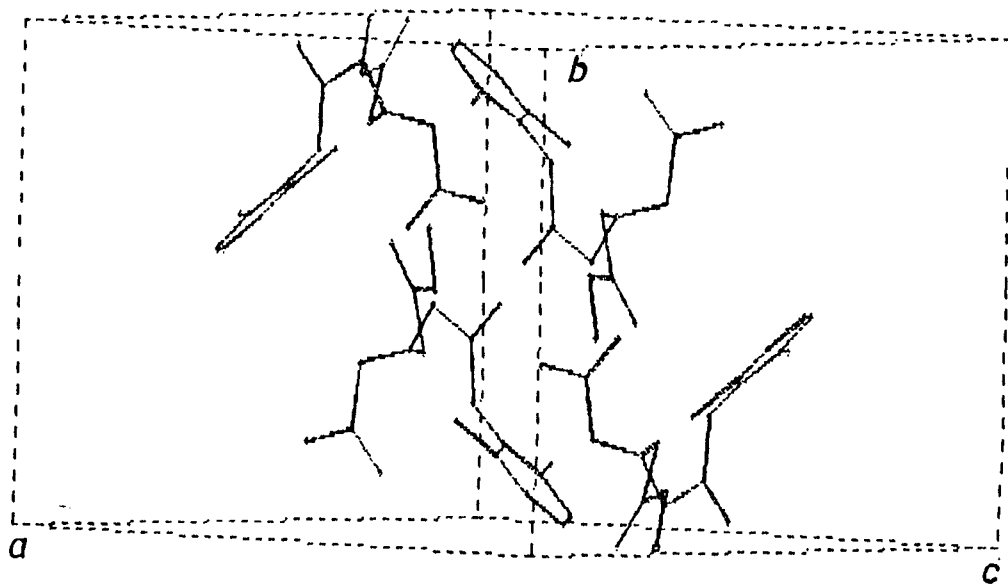
8.4. Pakovanje molekula u elementarnoj ćeliji kristala

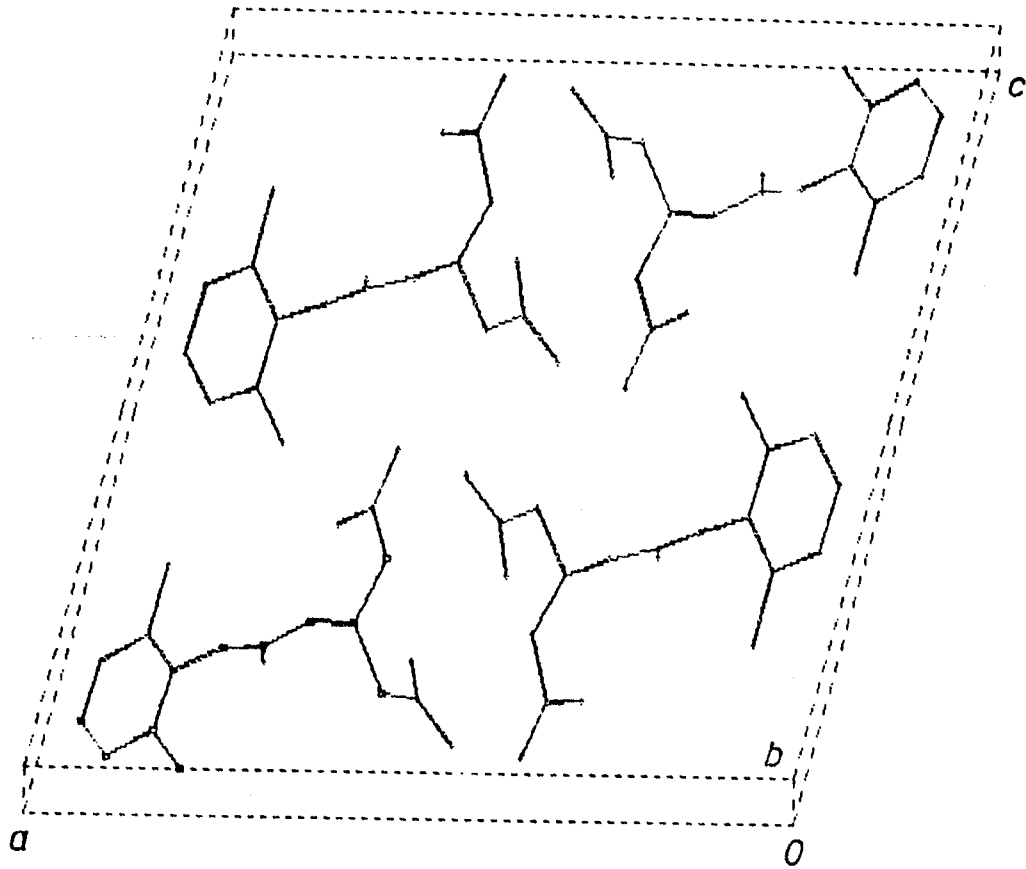
Pakovanje molekula u elementarnoj ćeliji kristala bez vodonika prikazano je za obe HIDE u dve projekcije (slike 8.4 i 8.5). Ujedno je dat i prikaz pakovanja sa Van-der-Valsovim radiusima atoma, odakle se može videti prostorna zauzetost elementarne ćelije kristala molekulima (slike 8.6 i 8.7).

HIDAI File (c:BRANKAI .MOL)



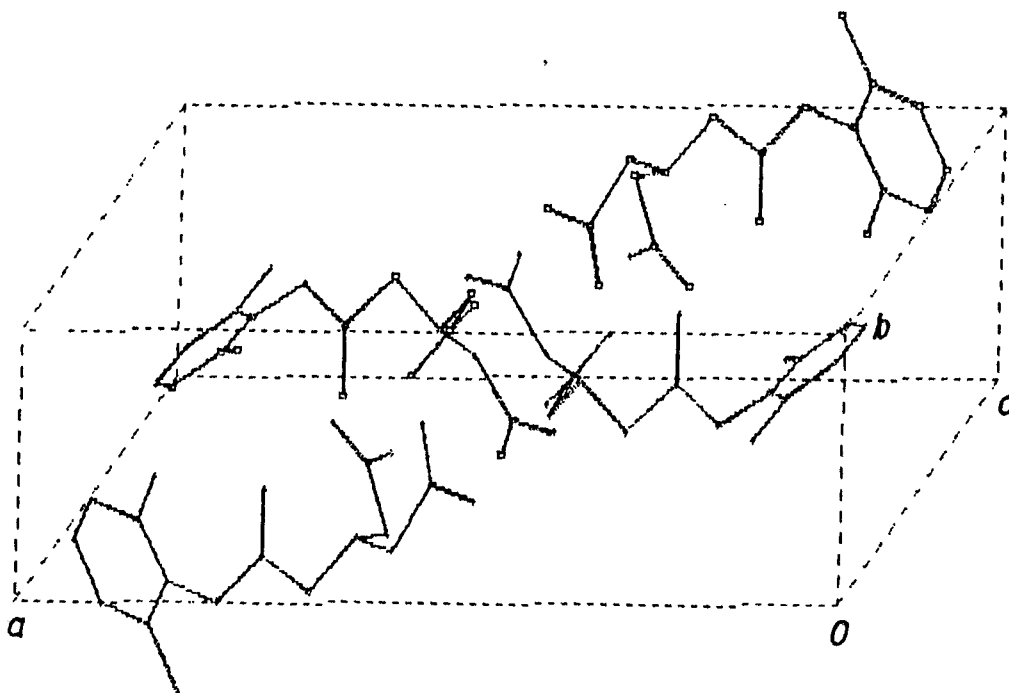
HIDAI File (c:BRANKAI .MOL)





y
z x

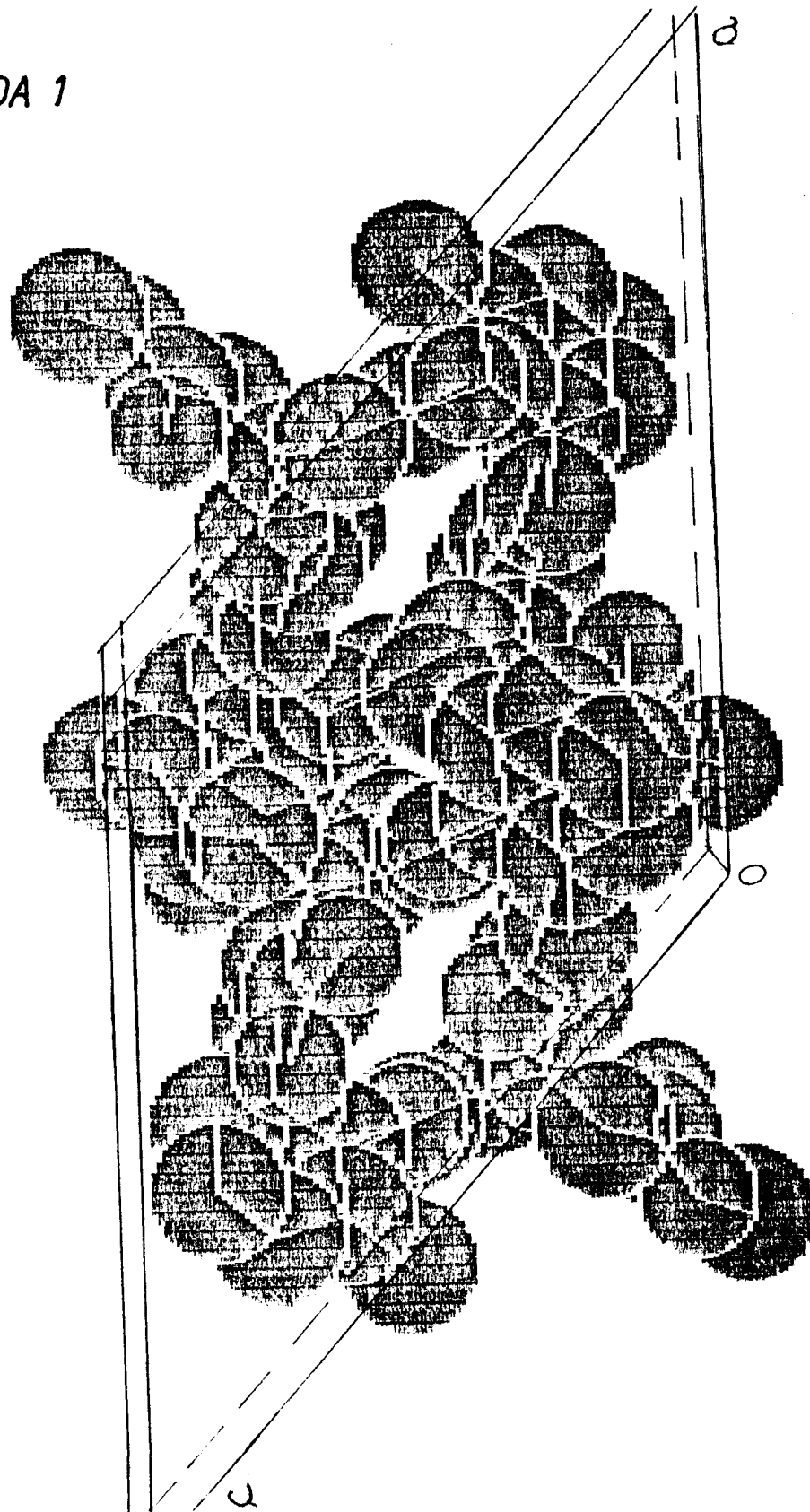
HIDA2 File (c:BRANKA2 .MOL)



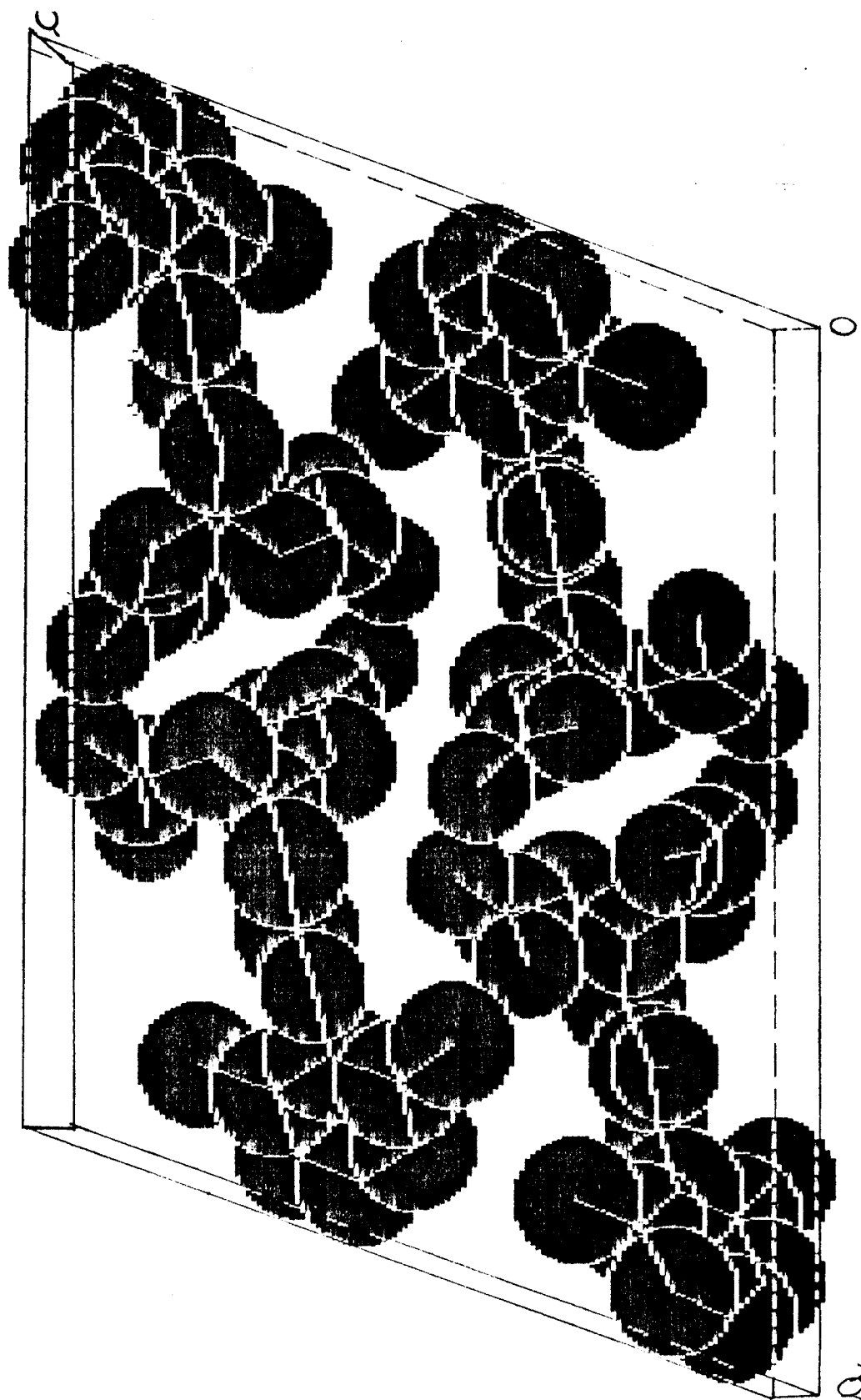
y
z x

Slika 8.6.

HIDA 1



HIDA 2



Analizom simetrije pakovanja može se utvrditi da je ravanska simetrija oba molekula p2 (ravanska simetrija ac) sa koordinacionim brojem 6. Raspored parova vodoničnih veza O5-H55...04 kod HIDE 2, koji formiraju dimer sa centrom inverzije, na položajima $\frac{x}{2}$, $\frac{y}{4}$, $\frac{z}{4}$ dovode do formiranja slojeva molekula paralelnih b-osi.

Dimer-2 molekula povezana parom vodoničnih veza za koje možemo definisati centar inverzije.

Kod jedinjenja HIDA 1 je utvrđeno da su dva i dva molekula u elementarnoj ćeliji kristala povezani centrom inverzije ($\frac{x}{2}$, $\frac{y}{4}$, $\frac{z}{4}$) i da takodje formiraju slojeve paralelne ac-ravni.

Z A K L J U Č A K

Cilj ovog rada je bio da se odredi koeficijent gustog pakovanja za dva novosintetizovana jedinjenja (HIDA 1 i HIDA 2), čija je kristalna i molekulska struktura ranije rešena. U tom cilju analizirane su mogućnosti računskog programa MVOL, a adaptiranog za personalne kompjutere i izračunate molekulske zapremine ispitivanih jedinjenja. Dobijene vrednosti zapremine za optimalnu rezoluciju ($DEL=0,125$) su: $V=262,7 \text{ \AA}^3$ za HIDA 1 i $V=246,8 \text{ \AA}^3$ za HIDA 2, poslužile su za izračunavanje koeficijenta gustog pakovanja Kitajgorodskog - k. Ove vrednosti se uklapaju u opseg očekivanih vrednosti za molekulske kristale, ali se međusobno primetno razlikuju.

Nacrtano je pakovanje molekula korišćenjem računskog programa MOLDRAW i izvršena analiza međumolekulskih rastojanja i simetrije rasporeda molekula u elementarnoj ćeliji kristala.

Možemo zaključiti da jedinjenje HIDA 1, koje je neutralni derivat, ima jaku intramolekularnu vodoničnu vezu tipa N1-H...O2 i N1-H...N2, a da su intermolekularni kontakti Van-der-Valsovog tipa.

Jedinjenje HIDA 2 poseduje izrazito jaku intermolekularnu vodoničnu vezu tipa O5-H...O4, koja dovodi do formiranja dimera.

Nije uočena veća razlika u ravanskoj dvodimenzionalnoj simetriji za oba jedinjenja u ravni ac, ona odgovara simetriji p2. Jedino je uočeno pakovanje dimera u jedinjenju HIDA 2 koji formiraju ravni paralelne b-osi.

Razliku u vrednosti koeficijenta gustog pakovanja možemo povezati sa postojanjem jake intermolekularne vodonične veze u jedinjenju HIDA 2, što povećava gustinu pakovanja, a samim tim

i koeficijent pakovanja - k i sa nekim poznatim fizičkim karakteristikama ispitivanih jedinjenja.

Vrednosti za gustinu kristala ($D_c = 1,263 \text{ Mg/m}^3$ za HIDU 1 i $D_c = 1,387 \text{ Mg/m}^3$ za HIDU 2) i tačku topljenja ($T_t = 383-386 \text{ K}$ za HIDU 1 i $T_t = 462-463 \text{ K}$ za HIDU 2), pokazuju da većoj vrednosti ovih fizičkih osobina odgovara i veća gustina pakovanja ($k = 0,648$ za HIDU 1 i $k = 0,700$ za HIDU 2).

L I T E R A T U R A

1. Bokii, G.B.
Kristalohimija, Izdateljstvo "Nauka", Moskva (1971)
2. Grdenić, D.
Molekule i kristali, Školska knjiga, Zagreb (1973)
3. Kapor, A.
Magistarski rad, Beograd (1975)
4. Kapor, A.
Doktorska disertacija, Novi Sad (1981)
5. Kitajgorodski, A.I.
Molekularnije kristali, Izdateljstvo "Nauka", Moskva (1971)
6. Penkalja, T.
Očerki kristalohimiji, Izdateljstvo "Himija", Lenjingrad (1974)
7. Šaskolskaja, M.P.
Kristalografija, "Visšaja škola", Moskva (1984)